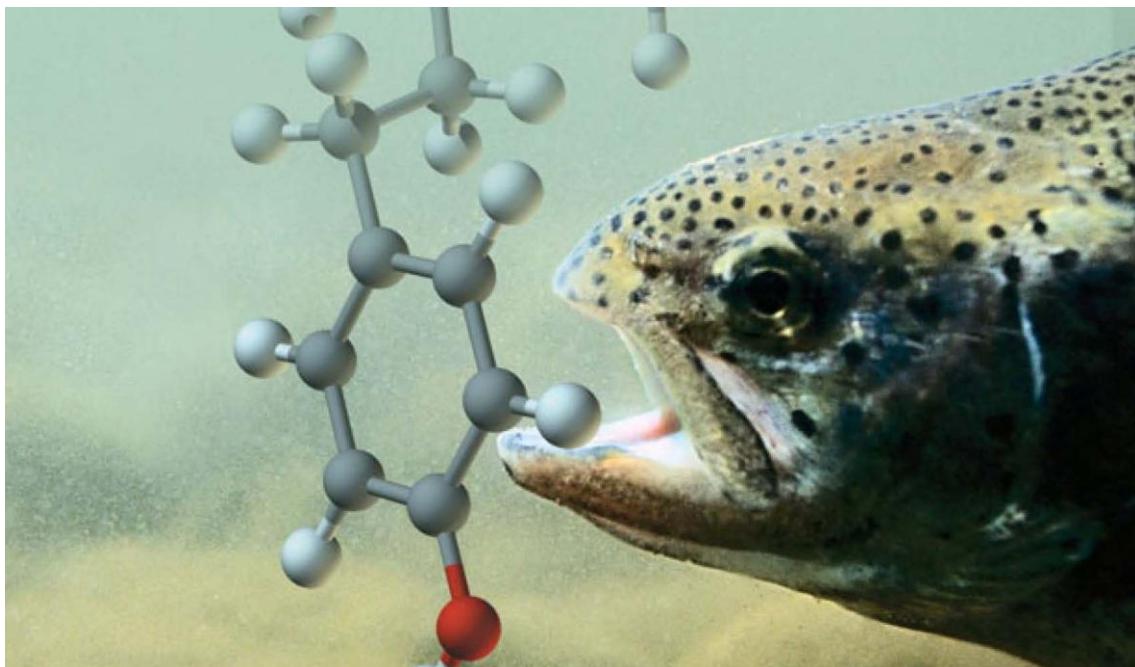




ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
**Ποσοτικός προσδιορισμός και αποδόμηση
μη-ιοντικών τασιενεργών ουσιών
(Nonylphenol Polyethoxylates)**



ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ ΚΛΩΝΤΖΑ

Περιβαλλοντολόγος

XANIA
ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2010

ΜΕΛΗ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

Καθηγητής Ευάγγελος Διαμαντόπουλος (επιβλέπων) Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

Καθηγητής Νικόλαος Καλογεράκης, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

Καθηγητής Διονύσιος Μαντζαβίνος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

Καθηγήτρια Μαρία Παπαδάκη, Πανεπιστήμιο Δυτικής Ελλάδας, Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ελευθερία Ψυλλάκη, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

Λέκτορας Αλέξανδρος Κατσαούνης, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

Δρ. Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης, Επισκέπτης Καθηγητής Πανεπιστημίου Κύπρου και εκλεγμένο μέλος ΔΕΠ Πολυτεχνείου Κρήτης, Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος

Στα πλαίσια της διατριβής έχουν πραγματοποιηθεί 2 δημοσιεύσεις σε συνέδρια με κριτές και βρίσκονται υπό έκδοση δύο δημοσιεύσεις σε διεθνή περιοδικά.

Δημοσιεύσεις σε διεθνή περιοδικά

1. E. E. Klontza, E. E. Koukouraki, E. Diamadopoulos, "An investigation of parameters affecting solid-phase microextraction (SPME) for the quantitative determination of nonylphenol polyethoxylate surfactants", *Fresenius Environmental Bulletin*, (υπό έκδοση)
2. E. E. Klontza, E. E. Koukouraki, E. Diamadopoulos "Determination of nonylphenol ethoxylates in wastewater samples with SPME/GC-MS", *Desalination and water treatment*, doi:10/5004/dwt.2010.1954

Δημοσιεύσεις σε διεθνή συνέδρια με κριτές

1. E. E. Klontza, E. E. Koukouraki, E. Diamadopoulos, "Determination of Nonylphenol Polyethoxylate Surfactants in Wastewater Samples with SPME/HPLC" , The 4th International Conference "Instrumental Methods of Analysis, Modern trends and Applications", Iraklion, Greece (October 2005)
2. E. E. Klontza, E. E. Koukouraki, E. Diamadopoulos, "Determination of nonylphenol polyethoxylates in wastewater samples with SPME/CG-MS", 11th International Conference on Environmental Science and Technology (CEST2009), Chania, Greece (September 2009)

*Concern for man and his fate
must always form the chief
interest of all technical
endeavors. Never forget this in
the midst of your diagrams and
equations*

Albert Einstein (1879-1955)

Ευχαριστώ!

- Τον επιβλέποντα Καθηγητή Ευάγγελο Διαμαντόπουλο, για την ανάθεση του θέματος, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και τη στήριξη που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια. Οι απαντήσεις του σε όλες μου τις απορίες που προέκυπταν κατά τη διάρκεια της έρευνας ήταν πάντα άμεσες και οι συμβουλές του, επιστημονικές και μη, εξαιρετικά χρήσιμες
- Την υπεύθυνη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος Βέτα Κουκουράκη, για τη βοήθειά της στα ζητήματα Αναλυτικής Χημείας, την άψογη συνεργασία κατά τη διάρκεια διεξαγωγής της έρευνας και τη φιλία της
- Τον Επίκουρο Καθηγητή Νίκο Ξεκουκουλωτάκη για τη βοήθειά του κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων οξείδωσης και την ψυχολογική του υποστήριξη η οποία τελικά ήταν απαραίτητη για την ολοκλήρωση της διατριβής
- Τον Καθηγητή Διονύση Μαντζαβίνο, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, για την παραχώρηση του εργαστηρίου του για τη διεξαγωγή των πειραμάτων φωτοκατάλυσης και της συσκευής παραγωγής όζοντος
- Τον Καθηγητή Νίκο Καλογεράκη που δέχτηκε να είναι μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής
- Την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ελευθερία Ψυλλάκη για την καθοδήγησή της στην αρχή των πειραμάτων SPME και για το ότι δέχτηκε να είναι μέλος της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής
- Την Καθηγήτρια του Πανεπιστημίου Δυτικής Ελλάδας Μαρία Παπαδάκη και το Λέκτορα του Πολυτεχνείου Κρήτης Αλέξανδρο Κατσαούνη, που δέχτηκαν να είναι μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής
- Τον Dr. Michael G. Ikonomou για την αποστολή του αντιδραστηρίου Surfonic N-100
- Τη Δρ. Χρύσα Αντωνίου, για όλες τις συζητήσεις "περί αναλυτικών μεθόδων"

- Το Νίκο Βακόνδιο, υποψήφιο διδάκτορα του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος για τη βοήθειά του στην εγκατάσταση του συστήματος οζόνωσης
- Τους μεταπτυχιακούς φοιτητές και υποψήφιους διδάκτορες του Εργαστηρίου Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος για το ευχάριστο κλίμα συνεργασίας όλα αυτά τα χρόνια
- Το Ζαχαρία Φροντιστή, υποψήφιο διδάκτορα του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος για τη βοήθειά του κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων φωτοκατάλυσης
- Τη Δρ. Κωνσταντίνα Τυροβολά για όλη την ανεκτίμητης αξίας βοήθεια που μου έχει προσφέρει και για την υπομονή που είχε να διαβάσει όλο το τελικό κείμενο της διατριβής και να κάνει εύστοχες παρατηρήσεις και διορθώσεις
- Τους φίλους μου που είτε από κοντά, είτε από μακριά, ήταν δίπλα μου όποτε τους χρειάστηκα
- Τη μητέρα μου και τις αδερφές μου για την αγάπη τους...

*Στη μητέρα μου, για όλα αντά που
μου έχει προσφέρει...*

Περίληψη

Στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν η ανάπτυξη μεθόδων για τον ποσοτικό προσδιορισμό των αιθοξυλιωμένων εννεύλιοφαινολών (NPnEOs) και των μεταβολιτών τους σε δείγματα υγρών αποβλήτων, καθώς και η εφαρμογή προχωρημένων μεθόδων οξείδωσης για την απομάκρυνσή τους από εκροές μονάδων επεξεργασίας αστικών λυμάτων.

Αρχικά αναπτύχθηκε μέθοδος για τον ποσοτικό προσδιορισμό των ολιγομερών των NPnEOs που περιέχονται σε εμπορικά προϊόντα καθαρισμού. Ως μέθοδος προεπεξεργασίας του δείγματος χρησιμοποιήθηκε η μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (SPME), ενώ για το διαχωρισμό και την ποσοτικοποίηση των αιθοξυλιωμένων εννεύλιοφαινολών χρησιμοποιήθηκε η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) κανονικής φάσης με ανιχνευτή φθορισμού, με την οποία διαχωρίζονται όλα τα ολιγομερή του δείγματος. Το Imbentin-N/63 (Fluka) χρησιμοποιήθηκε ως διάλυμα αναφοράς. Είναι εμπορικό μίγμα απορρυπαντικού και περιέχει ολιγομερή με 3 έως 20 ομάδες αιθυλενοξείδιου στο μόριό τους και μέσο όρο ομάδων αιθυλενοξείδιου περίπου 10. Δύο εμπορικά διαθέσιμα υλικά το PDMS/DVB και το CW/TR, δοκιμάστηκαν για την ικανότητά τους να εκχυλίσουν τα NPnEOs από υδατικό δείγμα. Η εκχύλιση ήταν αποτελεσματικότερη όταν πραγματοποιήθηκε σε υδατικό διάλυμα περιεκτικότητας 13% (w/w) σε NaCl με τη χρήση του 60 μμ PDMS/DVB ως υλικό επικάλυψης της ίνας. Η μέθοδος ήταν γραμμική για μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων και το μέσο όριο ανίχνευσης της μεθόδου ήταν $0,67 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, με διαφορετική τιμή για κάθε ολιγομερές. Η επαναληψιμότητα της μεθόδου ελέγχθηκε για όλα τα ολιγομερή και εκφράστηκε με τις τιμές της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD%), οι οποίες για τις περισσότερες ουσίες ήταν σε επίπεδα κάτω του 10% και δεν ξεπερνούσαν το 18%. Οι σχετικές ανακτήσεις των ουσιών στα δείγματα υγρών αποβλήτων κυμάνθηκαν από 95-102%, συνεπώς οι επιδράσεις της μήτρας του δείγματος στην εκχύλιση θεωρήθηκαν αμελητέες.

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των μεταβολιτών των NPnEOs (NP, NP1EO, NP2EO, NP1EC) αναπτύχθηκε μέθοδος με τη χρήση της HS-SPME για την προεπεξεργασία του δείγματος και αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας (GC-MS) για το διαχωρισμό και την ποσοτικοποίηση των

ουσιών. Η HS-SPME εφαρμόστηκε με ταυτόχρονη μεθυλίωση των ουσιών μέσα στο δείγμα (in-sample derivatization). Ως αντιδραστήριο μεθυλίωσης χρησιμοποιήθηκε το dimethyl sulfate (DMS). Το υλικό επικάλυψης της ίνας που χρησιμοποιήθηκε για την απομόνωση των ουσιών ήταν το 65 μμ PDMS/DVB stable flex. Η μέθοδος ήταν γραμμική για μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων και τα όρια ανίχνευσης ήταν $0,02 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ για την NP, $0,61 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ για το NP1EO, $3,01 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ για το NP2EO και $0,29 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ για το NP1EC. Οι τιμές της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD%) μεταξύ των μετρήσεων, ήταν από 6 έως 18%. Οι σχετικές ανακτήσεις των ουσιών στα δείγματα υγρών αποβλήτων κυμάνθηκαν από 95-102%, συνεπώς οι επιδράσεις της μήτρας του δείγματος στην εκχύλιση θεωρήθηκαν αμελητέες.

Οι μέθοδοι που αναπτύχθηκαν εφαρμόστηκαν για την ανάλυση δειγμάτων υγρών αποβλήτων από όλα τα στάδια της μονάδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων της πόλης των Χανίων. Τα NPnEOs καθώς και το NP1EC δεν ανιχνεύτηκαν σε κανένα δείγμα. Η εννεϋλοφαινόλη (NP) ανιχνεύτηκε σε όλα τα δείγματα με υψηλότερη συγκέντρωση στην εισροή της δεξαμενής της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας ($7,92 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) και χαμηλότερη στην εκροή της δεξαμενής της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας ($0,2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$).

Στο τελευταίο στάδιο της διατριβής διερευνήθηκε η δυνατότητα απομάκρυνσης των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με μικρό αριθμό ομάδων αιθυλενοξείδιου στο μόριο τους (NP, NP1EO, και NP2EO) από υδατικό διάλυμα και από δείγμα εκροής της μονάδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων της πόλης των Χανίων με προχωρημένες διεργασίες οξείδωσης. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η ετερογενής φωτοκατάλυση, με αιώρημα ημιαγώγιμης κόνεως TiO_2 ως καταλύτη, και η οξείδωση με όζον. Η απομάκρυνση των ουσιών ήταν πολύ μεγάλη και με τις δύο μεθόδους οξείδωσης ($>90\%$), τόσο από το υδατικό διάλυμα, όσο και από το δείγμα εκροής. Κατά την οξείδωση με όζον μελετήθηκε και η μείωση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC) κατά τη διάρκεια της αντίδρασης ως ένδειξη του ποσοστού ανοργανοποίησης των ουσιών.

Η φωτοκαταλυτική οξείδωση των ουσιών ακολουθούσε κινητική πρώτης τάξης με καλούς συντελεστές συσχέτισης της μείωσης της συγκέντρωσης με το χρόνο. Τα πειραματικά δεδομένα της οξείδωσης των ουσιών με όζον προσαρμόστηκαν σε κινητικά μοντέλα ψευδοπρώτης τάξης και δεύτερης τάξης. Η προσομοίωση έδωσε καλύτερους συντελεστές συσχέτισης με την εφαρμογή

κινητικών μοντέλων δεύτερης τάξης. Οι ρυθμοί της αντίδρασης ήταν μεγαλύτεροι στην περίπτωση του υδατικού διαλύματος και στις δύο διεργασίες οξείδωσης. Ο ρυθμός της αντίδρασης μειωνόταν κατά την οξείδωση του δείγματος εκροής λόγω της παρουσίας της οργανικής ύλης.

QUANTITATIVE DETERMINATION AND DEGRADATION OF NON-IONIC SURFACE ACTIVE SUBSTANCES (NONYLPHENOL POLYETHOXYLATES)

Eleftheria Klontza

Laboratory of Environmental Engineering and Management

Technical University of Crete, 73100, Chania, Greece

Abstract

The aim of the thesis was the development of analytical methods for the quantitative determination of nonylphenol polyethoxylate surfactants (NPnEOs) and their metabolites in wastewater samples and the application of advanced oxidation processes (AOPs) for their removal from the final effluents of a municipal wastewater treatment plant.

The first step was the development of a method for the quantitative determination of NPnEO oligomers that constitute commercial cleaning products. Solid phase microextraction (SPME) was employed as a sample pretreatment method, while for the separation and quantitation of NPnEOs, normal phase high performance liquid chromatography (HPLC) with fluorescence detector was used. Imbentin-N/63 was used as a reference solution. It is a commercial surfactant mixture containing oligomers with 3 to 20 ethoxy units in their molecule and average number of ethoxy units around 10. Two commercially available fiber coating materials PDMS/DVB and CW/TR were tested and compared for their ability to extract the surfactants from aqueous solution. SPME was more effective with the use of 60 µm PDMS/DVB fiber in salted aqueous solutions (13% w/w NaCl). The method was linear over a wide range of concentrations and the average method detection limit was 0,67 µg L⁻¹, with different value for each ethoxamer. Reproducibility of the method was expressed in relative standard deviation values (RSD%), which were below 10% for most of the compounds and not higher than 18%. Relative recoveries of the analytes were 95-102%, so that the matrix effects were considered negligible.

For the quantitative determination of short ethoxy chain nonylphenols (NP, NP1EO, NP2EO) and their carboxylated metabolite (NP1EC) a method was developed in which HS-SPME with in-sample methylation was applied for the isolation of the compounds, while gas chromatography with mass spectrometry detector (GC-MS) was used for their separation and quantitation. The methylating agent was dimethyl sulfate (DMS). The analytes were extracted using 65 µm PDMS/DVB stable flex fiber. The method was linear over a wide range of concentrations and detection limits were 0,02 µg L⁻¹ for NP, 0,61 µg L⁻¹ for NP1EO, 3,01 µg L⁻¹ for NP2EO and 0,29 µg L⁻¹ for NP1EC. Reproducibility of the method was expressed in relative standard deviation values (RSD%), which were in the range 6-18%. Relative recoveries of the analytes were 95-102%, so that the matrix effects were considered negligible.

Wastewater samples from different stages of treatment from the Chania (Crete, Greece) Municipal Wastewater Treatment Plant were analyzed with the analytical methods that were developed for the presence of NPnEOs. Nonylphenol polyethoxylates and NP1EC were not detected in any of the samples. Nonylphenol was detected in all the samples. The highest concentration of NP was detected in primary influent (7,92 µg L⁻¹) and the lowest in the secondary effluent (0,2 µg L⁻¹).

The last step of the research was the study of the removal of short ethoxy chain nonylphenols (NP, NP1EO and NP2EO) from aqueous solutions and from the effluent of the Chania Municipal Wastewater Treatment Plant by means of advanced oxidation processes (AOPs). The techniques that were tested were heterogeneous photocatalysis mediated with TiO₂ suspension and oxidation with ozone. Both processes proved to be very effective for the removal of the compounds (removal>90%) from the aqueous solution as well as from the wastewater effluent. During ozonation the reduction of dissolved organic carbon (DOC) was monitored in order to assess the degree of mineralization.

The photocatalytic oxidation of the compounds followed first-order kinetics with good correlation coefficients. Pseudo-first order and second order kinetic models were applied in the case of oxidation with ozone. Correlation coefficient values were higher when data were fitted in second order models. The reaction rates were higher during the oxidation of aqueous solution in all cases.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1 -----	1
Εισαγωγή -----	1
Κεφάλαιο 2 -----	4
Στόχοι διδακτορικής διατριβής-----	4
Κεφάλαιο 3 -----	6
Βιβλιογραφική ανασκόπηση-----	6
3.1. ΑΙΘΟΞΥΛΙΩΜΕΝΕΣ ΕΝΝΕΪΛΟΦΑΙΝΟΛΕΣ -----	6
3.1.1 Τασιενεργές ουσίες -----	6
3.1.2 Αιθοξυλιωμένες αλκυλοφαινόλες (Alkylphenol Ethoxylates) -----	7
3.1.3 Φυσικοχημικές ιδιότητες των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών -----	9
3.1.4 Τύχη στο περιβάλλον και μικροβιακός μεταβολισμός-----	10
3.1.5 Τοξικότητα-Ενδοκρινική δράση-----	13
3.1.6 Επίπεδα συγκεντρώσεων στο περιβάλλον -----	14
3.1.7 Μέθοδοι ποσοτικού προσδιορισμού των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών-----	17
3.1.8 Απομάκρυνση των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών από τα συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων-----	20
3.2. ΜΙΚΡΟΕΚΧΥΛΙΣΗ ΣΤΕΡΕΑΣ ΦΑΣΗΣ -----	22
3.2.1 Εισαγωγή -----	22
3.2.2 Βασικές αρχές της SPME -----	23
3.2.3 Εργαστηριακός εξοπλισμός -----	26
3.2.4 Τρόποι εφαρμογής της SPME -----	29
3.2.5 Παράμετροι που επιδρούν στην αποτελεσματικότητα της SPME -----	30
3.2.5.1 Επιλογή υλικού επικάλυψης της ίνας-----	30
3.2.5.2 Χρόνος εκχύλισης-----	34
3.2.5.3 Θερμοκρασία εκχύλισης -----	34
3.2.5.4 Όγκος δείγματος -----	35
3.2.5.5 Επιλογή τρόπου ανάδευσης του δείγματος -----	36
3.2.5.6 Προσθήκη άλατος-----	37
3.2.5.7 Επίδραση του pH του δείγματος-----	38
3.2.5.8 Όγκος του οργανικού διαλύτη -----	38
3.2.5.9 Συνθήκες εκρόφησης-----	39
3.2.6 Παραγωγοποίηση -----	40
3.3. ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ -----	44
3.3.1 Εισαγωγή -----	44
3.3.2. Ετερογενής φωτοκατάλυση-----	45
3.3.2.1 Μηχανισμός της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής οξείδωσης -----	47
3.3.2.2 Κριτήρια επιλογής καταλύτη-----	51
3.3.2.3 Παράμετροι που επιδρούν στην αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης -----	52
3.3.3 Οξείδωση με όζον-----	55

3.3.3.1 Αντιδράσεις του όζοντος στο νερό -----	59
3.3.3.2 Μεταφορά μάζας στον αντιδραστήρα -----	64
3.3.3.3 Κινητική της οζόνωσης -----	65
3.3.3.4 Η οζόνωση στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων -----	66
Κεφάλαιο 4 -----	69
Υλικά και μέθοδοι-----	69
4.1. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ -----	69
4.1.1. Εμπορικά μίγματα τασιενεργών ουσιών-----	69
4.1.2. Αντιδραστήρια και διαλύτες-----	70
4.2 ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΑΙΘΟΞΥΛΙΩΜΕΝΩΝ ΕΝΝΕΪΛΟΦΑΙΝΟΛΩΝ – ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ-----	71
4.2.1. Ανάπτυξη μεθόδου για τον ποσοτικό προσδιορισμό των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με SPME-HPLC -----	71
4.2.2 Ανάπτυξη μεθόδου για τον ποσοτικό προσδιορισμό των μεταβολιτών των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με HS-SPME-GC/MS και μεθυλίωση μέσα στο δείγμα -----	73
4.3 ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ -----	76
4.3.1. Συλλογή δειγμάτων -----	76
4.3.2. Μέτρηση φυσικοχημικών παραμέτρων-----	77
4.4 ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΟΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ -----	78
4.4.1. Μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με SPME-HPLC -----	78
4.4.2 Μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού των μεταβολιτών των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με HS-SPME-GC/MS -----	80
4.4.3 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC) αντίστροφης φάσης για τον ποσοτικό προσδιορισμό των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με μικρό αριθμό ομάδων αιθυλενοξείδιου -----	81
4.5 ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ -----	82
4.5.1 Μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με SPME-HPLC -----	82
4.5.2 Μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού των μεταβολιτών των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με HS-SPME-GC/MS -----	83
4.5.3 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC) αντίστροφης φάσης για τον ποσοτικό προσδιορισμό των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με μικρό αριθμό ομάδων αιθυλενοξείδιου -----	84
4.6 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΑΙΘΟΞΥΛΙΩΜΕΝΩΝ ΕΝΝΕΪΛΟΦΑΙΝΟΛΩΝ ΜΕ ΜΙΚΡΟ ΑΡΙΘΜΟ ΟΜΑΔΩΝ ΑΙΘΥΛΕΝΟΞΕΙΔΙΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ TiO ₂ -----	84
4.6.1 Πειραματική διάταξη -----	84
4.6.2 Επιλογή καταλύτη -----	86
4.6.3 Πειραματική διαδικασία -----	86
4.6.4. Μελέτη παραμέτρων που επιδρούν στη φωτοκαταλυτική οξείδωση και προσδιορισμός του ρυθμού αντιδρασης -----	87
4.7 ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΑΙΘΟΞΥΛΙΩΜΕΝΩΝ ΕΝΝΕΪΛΟΦΑΙΝΟΛΩΝ ΜΕ ΜΙΚΡΟ ΑΡΙΘΜΟ ΟΜΑΔΩΝ ΑΙΘΥΛΕΝΟΞΕΙΔΙΟΥ ΜΕ OZON -----	88
4.7.1 Πειραματική διάταξη -----	88
4.7.2 Υπολογισμός εφαρμοζόμενης δόσης όζοντος-----	90
4.7.3 Πειραματική διαδικασία -----	91

4.7.4 Προσδιορισμός παραμέτρων της διεργασίας της οξύνωσης -----	94
Κεφάλαιο 5 -----	97
Αποτελέσματα-Συζήτηση -----	97
5.1. ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΟΣΟΤΙΚΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΑΙΘΟΞΥΛΙΩΜΕΝΩΝ ΕΝΝΕΪΛΟΦΑΙΝΟΛΩΝ ΜΕ SPME-HPLC -----	97
5.1.1 Ποσοτικοποίηση εμπορικού μίγματος απορρυπαντικού -----	97
5.1.2. Επιλογή υλικού επικάλυψης ίνας και επίδραση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος -----	98
5.1.3. Προσδιορισμός του χρόνου εκχύλισης και του χρόνου εκρόφησης -----	100
5.1.4 Περιεκτικότητα του δείγματος σε οργανικό διαλύτη -----	102
5.1.5. Ποσοτικοποίηση και ποιοτικά χαρακτηριστικά μεθόδου-----	103
5.2 ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΟΣΟΤΙΚΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΙΤΩΝ ΤΩΝ ΑΙΘΟΞΥΛΙΩΜΕΝΩΝ ΕΝΝΕΪΛΟΦΑΙΝΟΛΩΝ ΜΕ HS-SPME-GC/MS ΚΑΙ ΜΕΘΥΛΙΩΣΗ --	107
5.2.1. Επιλογή υλικού επικάλυψης ίνας για την εκχύλιση -----	107
5.2.2. Επίδραση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος-----	110
5.2.3 Προσδιορισμός του χρόνου και της θερμοκρασίας εκχύλισης -----	111
5.2.4 Επίδραση του ρυθμού ανάδευσης του δείγματος στην αποτελεσματικότητα της SPME--	113
5.2.5 Συνθήκες θερμικής εκρόφησης -----	114
5.2.6 Ποσοτικοποίηση και ποιοτικά χαρακτηριστικά μεθόδου -----	118
5.3 ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ -----	120
5.4. ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΜΕΘΟΔΟΥ HPLC ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗΣ ΦΑΣΗΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΟΣΟΤΙΚΟ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΑΙΘΟΞΥΛΙΩΜΕΝΩΝ ΕΝΝΕΪΛΟΦΑΙΝΟΛΩΝ ΜΕ ΜΙΚΡΟ ΑΡΙΘΜΟ ΟΜΑΔΩΝ ΑΙΘΥΛΕΝΟΞΕΙΔΙΟΥ -----	124
5.5. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΑΙΘΟΞΥΛΙΩΜΕΝΩΝ ΕΝΝΕΪΛΟΦΑΙΝΟΛΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ TiO ₂ -----	125
5.5.1 Προκαταρκτικά πειράματα -----	125
5.5.2. Προσρόφηση των ουσιών στον καταλύτη -----	127
5.5.3. Επίδραση της συγκέντρωσης του TiO ₂ -----	128
5.5.4. Επίδραση της μήτρας του δείγματος-----	129
5.5.5. Μελέτη της κινητικής της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών -----	132
5.6. ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΩΝ ΑΙΘΟΞΥΛΙΩΜΕΝΩΝ ΕΝΝΕΪΛΟΦΑΙΝΟΛΩΝ ΜΕ OZON (O ₃) -----	135
5.6.1 Επίδραση της εφαρμοζόμενης δόσης όζοντος στην απομάκρυνση των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών από υδατικό διάλυμα -----	135
5.6.2 Επίδραση της εφαρμοζόμενης δόσης όζοντος στην απομάκρυνση των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών από διηθημένη εκροή δεξαμενής χλωρίωσης -----	137
5.6.3 Επίδραση της μήτρας του δείγματος στην οξύνωση -----	139
5.6.4 Μείωση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα κατά την οξείδωση με όζον -----	140
5.6.5 Μελέτη της κινητικής της οξείδωσης των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με όζον---	142
Κεφάλαιο 6 -----	149
Συμπεράσματα -----	149
Κεφάλαιο 7 -----	152
Προτάσεις για μελλοντική έρευνα-----	152
Βιβλιογραφία-----	154
A. Διεθνής βιβλιογραφία -----	154

B. Ελληνική βιβλιογραφία -----	161
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ-----	162

Περιεχόμενα Εικόνων

Εικόνα 3.1: Χημικές δομές των NPnEOs και των καρβοξυλιωμένων παράγωγών τους -----	9
Εικόνα 3.2: Μικροβιακός μεταβολισμός των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών (Ball et al., 1989; Ahel et al., 1994d)-----	12
Εικόνα 3.3: Βελόνες με ίνες για SPME (SPME fiber assemblies) -----	26
Εικόνα 3.4: Σχηματικό διάγραμμα της συσκευής συγκράτησης της ίνας για SPME (Pawlizyn, 1997) -----	27
Εικόνα 3.5: Εμπορικά διαθέσιμες συσκευές συγκράτησης της ίνας για SPME (Supelco) -----	28
Εικόνα 3.6: Σχηματική αναπαράσταση τρόπων εφαρμογής της SPME (Pawlizyn, 1997). -----	30
Εικόνα 3.7: SPME με παραγωγοποίηση στη μήτρα του δείγματος -----	41
Εικόνα 3.8: SPME με παραγοντοποίηση στην ίνα ταυτόχρονα με την εκχύλιση-----	42
Εικόνα 3.9: SPME με παραγοντοποίηση στην ίνα μετά με την εκχύλιση -----	43
Εικόνα 3.10: Σχηματική αναπαράσταση των ενεργειακών καταστάσεων της φωτοκατάλυσης με ημιαγώγιμο υλικό. -----	48
Εικόνα 3.11: Σχηματική αναπαράσταση των βασικότερων διεργασιών που λαμβάνουν χώρα σε ένα σωματίδιο ημιαγώγιμου φωτοκαταλύτη μετά από την επίδραση ακτινοβολίας ενέργειας μεγαλύτερης του ενεργειακού χάσματος σε υδατικό διάλυμα που περιέχει διαλυμένο οξυγόνο και οξειδώσιμο ρύπο.	49
Εικόνα 3.12: Φάσμα απορρόφησης του TiO ₂ σε σύγκριση με το φάσμα εκπομπής του ήλιου (Τσίμας, 2007)-----	51
Εικόνα 3.13: Δομή του μορίου του οζοντος (Beltran, 2004) -----	56
Εικόνα 3.14: Σχηματισμός οζονιδίου-----	61
Εικόνα 3.15: Αποσύνθεση του οζονιδίου-----	61
Εικόνα 3.16: Αντίδραση της φαινόλης με οζον (Καρκαλέτσης, 2005)-----	62
Εικόνα 3.17: Αντιδράσεις αποσύνθεσης του οζοντος -----	62
Εικόνα 4.1: Πειραματική διάταξη για την εκτέλεση της SPME-HPLC -----	73
Εικόνα 4.2: Πειραματική διάταξη για την εκτέλεση της HS-SPME -----	76
Εικόνα 4.3: SPME-HPLC interface για την εισαγωγή της ίνας μετά την εκχύλιση και την έκλουση των ουσιών-----	79
Εικόνα 4.4: Προσομοιωτής ηλιακού φωτός (Newport 96000). -----	85
Εικόνα 4.5: Εργαστηριακή διάταξη για την πραγματοποίηση αντιδράσεων φωτοκαταλυτικής οξειδώσης. -----	85
Εικόνα 4.6: Διάγραμμα ροής της διεργασίας της οζόνωσης -----	90
Εικόνα 4.7: Συσκευή παραγωγής οζοντος (OZONIA PLANT LTD)-----	90
Εικόνα 4.8: Διάγραμμα υπολογισμού συγκέντρωσης οζοντος στο αέριο μίγμα τροφοδοσίας του αντιδραστήρα -----	91
Εικόνα 4.9: Αντιδραστήρας οζόνωσης και παγίδες -----	92

Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 3.1: Φυσικοχημικές ιδιότητες αιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών -----	10
Πίνακας 3.2: Τοξικότητα των NPnEOs στη <i>Daphnia magna</i> (Fujita et al, 2000)-----	13
Πίνακας 3.3: Συγκεντρώσεις των NPnEOs, NPECs, και NP σε δείγματα από μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (MEYA) -----	15
Πίνακας 3.4: Αναλυτικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό των αιθοξυλιωμένων αλκυλοφαινολών σε περιβαλλοντικά δείγματα -----	19
Πίνακας 3.5: Τρόποι εφαρμογής της SPME -----	29
Πίνακας 3.6: Ιδιότητες και εφαρμογές των εμπορικά διαθέσιμων υλικών επικάλυψης ίνας για SPME (Fatima Alpendurada, 2000; Supelco) -----	33
Πίνακας 3.7: Μέθοδοι ανάδευσης κατά την εφαρμογή της SPME -----	37
Πίνακας 3.8: Προχωρημένες διεργασίες οξείδωσης για την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων (Gültekin et al., 2007) -----	45
Πίνακας 3.9: Φυσικοχημικές ιδιότητες του όζοντος (Metcalf & Eddy, 2003)-----	57
Πίνακας 4.1: Εκατοστιαία περιεκτικότητα του Surfonic N-100 σε αιθοξυλιωμένες εννεύλοφαινόλες- 70	70
Πίνακας 4.2: Εύρος τιμών πειραματικών δοκιμών για τη μελέτη των παραμέτρων που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της SPME -----	72
Πίνακας 4.3: Εύρος τιμών πειραματικών δοκιμών για τη μελέτη των παραμέτρων που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της SPME -----	75
Πίνακας 4.4: Κύρια και δευτερεύοντα θραύσματα των μεταβολιτών για ποσοτικοποίηση -----	83
Πίνακας 5.1: Εκατοστιαία περιεκτικότητα του εμπορικού μίγματος Imbentin-N/63 σε αιθοξυλιωμένες εννεύλοφαινόλες-----	97
Πίνακας 5.2: Ποιοτικά χαρακτηριστικά μεθόδου για τον προσδιορισμό των αιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών (SPME-HPLC) -----	104
Πίνακας 5.3: Βέλτιστες συνθήκες μεθόδου προσδιορισμού των αιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών με SPME/HPLC -----	105
Πίνακας 5.4: Βέλτιστες συνθήκες μεθόδου προσδιορισμού των μεταβολιτών των αιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών με HS-SPME με μεθυλίωση με DMS μέσα στο δείγμα-----	116
Πίνακας 5.5: Ποιοτικά χαρακτηριστικά μεθόδου για τον προσδιορισμό των μεταβολιτών των αιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών (HS-SPME-GC/MS με μεθυλίωση με DMS μέσα στο δείγμα) --	118
Πίνακας 5.6: Ποιοτικά χαρακτηριστικά μεθόδων SPME για τον ποσοτικό προσδιορισμό των NPnEOs.	119
Πίνακας 5.7: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά δειγμάτων αστικών λυμάτων (MEYA Χανίων)-----	120
Πίνακας 5.8: Συγκεντρώσεις των αιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών και των μεταβολιτών τους σε δείγματα αστικών λυμάτων από τη μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων Χανίων -----	121
Πίνακας 5.9: Σταθερές ρυθμού διάσπασης των NPnEOs (n=0-2) κατά την οξείδωση με οζόν-----	148

Περιεχόμενα Σχημάτων

Σχήμα 5.1: Σύγκριση της κατανομής των συγκεντρώσεων των ολιγομερών των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών στο Surfonic N-100 και στο Imbentin-N/63 (απευθείας ενέσεις πρότυπων διαλυμάτων συγκέντρωσης 50mg L^{-1}). -----	98
Σχήμα 5.2: Κατανομή των ολιγομερών των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών μετά από την εκχύλιση υδατικού διαλύματος Imbentin-N/63 συγκέντρωσης 10mg L^{-1} , με δύο διαφορετικά fibers (CW/TR και PDMS/DVB). Σύγκριση με απευθείας ένεση πρότυπου διαλύματος Imbentin-N/63 συγκέντρωσης 50mg L^{-1} -----	99
Σχήμα 5.3: Επίδραση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος στην εκχύλιση υδατικού διαλύματος Imbentin-N/63. Σύγκριση με απευθείας ένεση προτύπου διαλύματος Imbentin-N/63 συγκέντρωσης 50mg L^{-1} -----	100
Σχήμα 5.4: Επίδραση του χρόνου στην εκχύλιση υδατικού διαλύματος Imbentin-N/63 με $60\mu\text{m}$ PDSM/DVB fiber και 13% NaCl. -----	101
Σχήμα 5.5: Επίδραση του χρόνου εκρόφησης στην εκχύλιση υδατικού διαλύματος Imbentin-N/63 με $60\mu\text{m}$ PDSM/DVB fiber και 13% NaCl. -----	102
Σχήμα 5.6: Επίδραση της συγκέντρωσης του οργανικού διαλύτη στην εκχύλιση υδατικού διαλύματος Imbentin-N/63 με $60\mu\text{m}$ PDMS/DVB fiber και 13% NaCl -----	103
Σχήμα 5.7: Χρωματογράφημα υδατικού διαλύματος Imbentin-N/63 μετά από SPME με $60\mu\text{m}$ PDMS/DVB fiber και 13% NaCl. -----	106
Σχήμα 5.8: Επίδραση του υλικού επικάλυψης της ίνας στην αποτελεσματικότητα της εκχύλισης (HS-SPME με μεθυλίωση των ουσιών με DMS μέσα στο δείγμα). Δείγμα: Υδατικό διάλυμα με $6\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ NP, $30\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ NP1EO, $30\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ NP2EO και $4\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ NP1EC. -----	107
Σχήμα 5.9: Επίδραση του pH στην απόδοση της αντίδρασης μεθυλίωσης κατά την εκχύλιση των μεταβολιτών με HS-SPME.-----	109
Σχήμα 5.10: Σύγκριση τριών διαφορετικών υλικών επικάλυψης της ίνας στην αποτελεσματικότητα της εκχύλισης σε θερμοκρασία εισαγωγέα 270°C (HS-SPME με μεθυλίωση των ουσιών με DMS μέσα στο δείγμα). Δείγμα: Υδατικό διάλυμα με $6\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ NP, $30\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ NP1EO, $30\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ NP2EO και $4\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ NP1EC.-----	109
Σχήμα 5.11: Επίδραση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος στην αποτελεσματικότητα της εκχύλισης υδατικού διαλύματος μεταβολιτών των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών (HS-SPME με μεθυλίωση των ουσιών με DMS μέσα στο δείγμα). -----	110
Σχήμα 5.12: Εκχύλιση υδατικού διαλύματος των μεταβολιτών σε διαφορετικούς χρόνους με HS-SPME και μεθυλίωση με DMS -----	111
Σχήμα 5.13: Εκχύλιση υδατικού διαλύματος των μεταβολιτών σε διαφορετικές θερμοκρασίες με HS-SPME και μεθυλίωση με DMS -----	112
Σχήμα 5.14: Εκχύλιση υδατικού διαλύματος των μεταβολιτών των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με HS-SPME και μεθυλίωση με DMS με διαφορετικούς ρυθμούς ανάδευσης δείγματος-----	113
Σχήμα 5.15: Επίδραση του ρυθμού ανάδευσης στην επαναληγμότητα της μεθόδου -----	114
Σχήμα 5.16: Θερμική εκρόφηση των μεταβολιτών μετά από εκχύλιση υδατικού διαλύματος με HS-SPME και μεθυλίωση με τη χρήση $65\text{ }\mu\text{m}$ PDMS/DVB stable flex σε διαφορετικές θερμοκρασίες εισαγωγέα. -----	115
Σχήμα 5.17: MIC χρωματογραφήματα μετά από την εκχύλιση υδατικού διαλύματος μεταβολιτών των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με HS-SPME και μεθυλίωση με DMS στις βέλτιστες συνθήκες της μεθόδου -----	117
Σχήμα 5.18: MIC χρωματογράφημα μετά από ανάλυση δείγματος δεξαμενής δευτεροβάθμιας επεξεργασίας με HS-SPME και μεθυλίωση με DMS. -----	121
Σχήμα 5.19: Απομάκρυνση μίγματος αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με επίδραση ηλιακού φωτός (φωτόλυση). Δείγμα: υδατικό διάλυμα NPnEOs ($n=0-2$) συγκέντρωσης $750\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$. -----	125

Σχήμα 5.20: Ποσοστό απομάκρυνσης σε συνάρτηση με το χρόνο αιθοξυλιωμένων εννεύλιοφαινολών με φωτοκατάλυση με TiO ₂ . Δείγμα: υδατικό διάλυμα NPnEOs (n=0-2) συγκέντρωσης 750 µg L ⁻¹ , συγκέντρωση TiO ₂ : 100 mg L ⁻¹	126
Σχήμα 5.21: Προσρόφηση των αιθοξυλιωμένων εννεύλιοφαινολών στην επιφάνεια του TiO ₂ . Δείγμα: υδατικό διάλυμα NPnEOs (n=0-2) συγκέντρωσης 750 µg L ⁻¹ , συγκέντρωση TiO ₂ =100 mg L ⁻¹	128
Σχήμα 5.22: Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη (TiO ₂) στην απομάκρυνση των αιθοξυλιωμένων εννεύλιοφαινολών. Δείγμα: υδατικό διάλυμα NPnEOs (n=0-2) συγκέντρωσης 750 µg L ⁻¹	129
Σχήμα 5.23: Επίδραση της μήτρας του δείγματος στη φωτοκαταλυτική οξείδωση των αιθοξυλιωμένων εννεύλιοφαινολών με μικρό αριθμό ομάδων αιθυλενοξείδιου στο μόριο. Συγκέντρωση TiO ₂ =100 mg L ⁻¹	130
Σχήμα 5.24: Κινητική πρώτης τάξης της απομάκρυνσης των NPnEOs (n=0-2) από υδατικό διάλυμα με φωτοκαταλυτική οξείδωση	132
Σχήμα 5.25: Κινητική πρώτης τάξης της απομάκρυνσης των NPnEOs (n=0-2) από εκροή δεξαμενής χλωρίωσης με φωτοκαταλυτική οξείδωση (DOC=7,5 mg L ⁻¹)	133
Σχήμα 5.26: Κινητική πρώτης τάξης της απομάκρυνσης των NPnEOs (n=0-2) από εκροή δεξαμενής χλωρίωσης με φωτοκαταλυτική οξείδωση (DOC=3,5 mg L ⁻¹)	133
Σχήμα 5.27: Απομάκρυνση μάζας σε συνάρτηση με το χρόνο των αιθοξυλιωμένων εννεύλιοφαινολών με οξείδωση με O ₃ . Δείγμα: υδατικό διάλυμα NPnEOs (n=0-2) συγκέντρωσης 3000 µg L ⁻¹	135
Σχήμα 5.28: Απομάκρυνση μάζας σε συνάρτηση με το χρόνο των αιθοξυλιωμένων εννεύλιοφαινολών με οξείδωση με O ₃ . Δείγμα: υδατικό διάλυμα NPnEOs (n=0-2) συγκέντρωσης 1500 µg L ⁻¹	136
Σχήμα 5.29: Απομάκρυνση μάζας σε συνάρτηση με το χρόνο των αιθοξυλιωμένων εννεύλιοφαινολών με οξείδωση με O ₃ . Δείγμα: διηθημένη εκροή δεξαμενής χλωρίωσης συγκέντρωσης σε NPnEOs (n=0-2) 3000 µg L ⁻¹ .	137
Σχήμα 5.30: Απομάκρυνση μάζας σε συνάρτηση με το χρόνο των αιθοξυλιωμένων εννεύλιοφαινολών με οξείδωση με O ₃ . Δείγμα: διηθημένη εκροή δεξαμενής χλωρίωσης συγκέντρωσης σε NPnEOs (n=0-3) 1500 µg L ⁻¹ .	138
Σχήμα 5.31: Απομάκρυνση μάζας σε συνάρτηση με το χρόνο των αιθοξυλιωμένων εννεύλιοφαινολών με οξείδωση με O ₃ . Σύγκριση αποτελεσμάτων διαφορετικών δειγμάτων. Αρχική συγκέντρωση NPnEOs (n=0-2): 1500 µg L ⁻¹ .	139
Σχήμα 5.32: Μείωση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα σε συνάρτηση με το χρόνο κατά την οξείδωση με O ₃ . Δείγμα: Διηθημένη εκροή δεξαμενής χλωρίωσης (συγκέντρωση NPnEOs=1500 µg L ⁻¹ , DOC=8 mg L ⁻¹)	141
Σχήμα 5.33: Κινητική ψευδοπρώτης τάξης της απομάκρυνσης των NPnEOs (n=0-2) από υδατικό διάλυμα με οξείδωση με όζον. Εφαρμοζόμενη δόση όζοντος=15 mg L ⁻¹	143
Σχήμα 5.34: Κινητική ψευδοπρώτης τάξης της απομάκρυνσης των NPnEOs (n=0-2) από υδατικό διάλυμα με οξείδωση με όζον. Εφαρμοζόμενη δόση όζοντος=20 mg L ⁻¹	143
Σχήμα 5.35: Κινητική ψευδοπρώτης τάξης της απομάκρυνσης των NPnEOs (n=0-2) από εκροή δεξαμενής χλωρίωσης με οξείδωση με όζον. Εφαρμοζόμενη δόση όζοντος=15 mg L ⁻¹	144
Σχήμα 5.36: Κινητική ψευδοπρώτης τάξης της απομάκρυνσης NPnEOs (n=0-2) από εκροή δεξαμενής χλωρίωσης με οξείδωση με όζον. Εφαρμοζόμενη δόση όζοντος=20 mg L ⁻¹	144
Σχήμα 5.37: Κινητική δεύτερης τάξης της απομάκρυνσης των NPnEOs (n=0-2) από υδατικό διάλυμα με οξείδωση με όζον. Εφαρμοζόμενη δόση όζοντος=15 mg L ⁻¹	146
Σχήμα 5.38: Κινητική δεύτερης τάξης της απομάκρυνσης των NPnEOs (n=0-2) από υδατικό διάλυμα με οξείδωση με όζον. Εφαρμοζόμενη δόση όζοντος=20 mg L ⁻¹	146
Σχήμα 5.39: Κινητική δεύτερης τάξης της απομάκρυνσης των NPnEOs (n=0-2) από εκροή δεξαμενής χλωρίωσης με οξείδωση με όζον. Εφαρμοζόμενη δόση όζοντος=15 mg L ⁻¹	147
Σχήμα 5.40: Κινητική δεύτερης τάξης της απομάκρυνσης των NPnEOs (n=0-2) από εκροή δεξαμενής χλωρίωσης με οξείδωση με όζον. Εφαρμοζόμενη δόση όζοντος=20 mg L ⁻¹	147

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Οι "ορατές" μορφές ρύπανσης του νερού και του αέρα ήταν από τα πρώτα ερευνητικά πεδία της περιβαλλοντικής επιστήμης. Οι περισσότερες πόλεις των αναπτυγμένων χωρών του πλανήτη διαθέτουν πλέον μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και εγκαταστάσεις επεξεργασίας πόσιμου νερού με σύγχρονο τεχνολογικό εξοπλισμό. Η ποιότητα των εκροών που διατίθενται στους υδάτινους αποδέκτες ελέγχεται τακτικά για την αποφυγή περαιτέρω περιβαλλοντικής επιβάρυνσης.

Παρόλα αυτά, περίπου το 20% του πληθυσμού της Γης εξακολουθεί να μην έχει πρόσβαση σε καθαρό νερό και το 40% υποφέρει από τις συνέπειες απαράδεκτων συνθηκών υγιεινής. Οι παθογόνοι μικροοργανισμοί ευθύνονται για παραπάνω από 2 εκατομμύρια θανάτους ετησίως με το μεγαλύτερο ποσοστό να αναφέρεται σε παιδιά κάτω των 5 ετών.

Η αυξανόμενη ρύπανση από χημικές ουσίες των επιφανειακών και υπόγειων υδροφορέων με άγνωστες μακροπρόθεσμες επιπτώσεις στους υδρόβιους οργανισμούς και στην ανθρώπινη υγεία θα μπορούσε να οδηγήσει σε ένα παρόμοιο ή ακόμη και μεγαλύτερο περιβαλλοντικό πρόβλημα. Περισσότερο από το 1/3 των προσβάσιμων φυσικών νερών του πλανήτη καταναλώνεται για ανθρωπογενείς δραστηριότητες, οι οποίες προκαλούν ρύπανση του νερού με φυσικές και συνθετικές χημικές ουσίες. Μέχρι σήμερα δε φαίνεται να υπάρχει αποτελεσματική στρατηγική σε παγκόσμιο επίπεδο για την αντιμετώπιση αυτού του είδους της ρύπανσης η οποία στις περισσότερες περιπτώσεις είναι "αόρατη".

Οι χημικοί ρύποι είναι στην πλειοψηφία τους οργανικές ενώσεις πολύ σταθερές και ανθεκτικές στη βιοαποδόμηση που λαμβάνει χώρα στις μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Λόγω της σταθερότητάς τους καταλήγουν να συσσωρεύονται στα περισσότερα περιβαλλοντικά συστήματα (έδαφος, λάσπη, ιζήματα), να μετακινούνται κατόπιν στο νερό και στον αέρα και τέλος να καταλήγουν μέσω της τροφικής αλυσίδας στον ανθρώπινο οργανισμό. Κάποιες από αυτές μετασχηματίζονται μέσω μεταβολισμού σε ουσίες περισσότερο σταθερές και τοξικές οι οποίες μάλιστα ανιχνεύονται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες αποτελούν μία κατηγορία οργανικών ουσιών η οποία έχει προσελκύσει το ερευνητικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Προκαλούν διαταραχές στο ενδοκρινικό σύστημα των ανθρώπων και άλλων ζώων όντων επηρεάζοντας την ορμονική λειτουργία και την αναπαραγωγή. Οι μη-ιοντικές τασιενεργές ουσίες και συγκεκριμένα οι αιθοξυλιωμένες αλκυλοφαινόλες (alkylphenol polyethoxylates-APEOs) ανήκουν σε αυτή την κατηγορία. Οι μεταβολίτες τους είναι πιο σταθεροί, πιο τοξικοί και με ισχυρότερη ενδοκρινική δράση. Ανιχνεύονται στις εκροές συστημάτων επεξεργασίας αστικών λυμάτων γεγονός που υποδηλώνει την ανεπάρκεια της τριτοβάθμιας επεξεργασίας. Στην παρούσα διατριβή οι ουσίες που μελετήθηκαν ήταν οι αιθοξυλιωμένες εννεϋλοφαινόλες (NPnEOs).

Το πρώτο βήμα για την αντιμετώπιση του προβλήματος που προκύπτει από την είσοδο των NPnEOs στο περιβάλλον είναι ο προσδιορισμός της συγκέντρωσής τους στα περιβαλλοντικά δείγματα. Η ανάπτυξη σύγχρονων αναλυτικών τεχνικών για την εκλεκτική απομόνωση, το διαχωρισμό και την ποσοτικοποίηση των ουσιών από πολύπλοκα μίγματα, όπως είναι τα δείγματα υγρών αποβλήτων, κρίνεται αναγκαία. Οι μέθοδοι θα πρέπει να είναι γρήγορες, απλές και "περιβαλλοντικά φιλικές" (να αποφεύγεται η χρήση μεγάλων ποσοτήτων οργανικών διαλυτών). Η χρήση της μικροεκχύλισης στερεάς φάσης (SPME) ως μέθοδος προεπεξεργασίας του δείγματος αντικαθιστά τις παραδοσιακές τεχνικές (εκχύλιση υγρού-υγρού, εκχύλιση στερεάς φάσης) οι οποίες είναι χρονοβόρες, έχουν υψηλό κόστος και παράγουν μεγάλες ποσότητες επικίνδυνων αποβλήτων. Οι χρωματογραφικές μέθοδοι για το διαχωρισμό και την ποσοτικοποίηση των ουσιών οδηγούν στην ανάπτυξη αξιόπιστων αναλυτικών τεχνικών με μεγάλη ευαισθησία (ανίχνευση συγκεντρώσεων της τάξης των $\mu\text{g L}^{-1}$ ή και μικρότερες).

Το επόμενο στάδιο της έρευνας ήταν η απομάκρυνση των NPnEOs από τις εκροές με προχωρημένες μεθόδους οξείδωσης. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στο στάδιο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας δεν ευνοούν την πλήρη αποδόμηση των ενώσεων. Η συνηθέστερη μέθοδος τριτοβάθμιας επεξεργασίας είναι η χλωρίωση, η οποία όμως οδηγεί στο σχηματισμό παραπροϊόντων με ισχυρή τοξική δράση. Οι κλασσικές φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας δε δίνουν οριστική λύση στο πρόβλημα, διότι στις περισσότερες από αυτές τα απόβλητα μεταφέρονται από μία φάση σε μία άλλη φάση. Ο βασικός στόχος των προχωρημένων διεργασιών οξείδωσης είναι η ανοργανοποίηση των ρύπων με στόχο την οριστική εξάλειψή τους. Η χρήση τους στο στάδιο της τριτοβάθμιας επεξεργασίας μπορεί να μειώσει σημαντικά την τοξικότητα και το ρυπαντικό φορτίο των εκροών πριν από τη διάθεσή τους στους υδάτινους αποδέκτες. Για την απομάκρυνση των αιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών από δείγματα εκροής δοκιμάστηκαν η ετερογενής φωτοκατάλυση με τη χρήση διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) ως καταλύτη και η οξείδωση με όζον.

Κεφάλαιο 2

Στόχοι διδακτορικής διατριβής

Ο σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν η ανάπτυξη αξιόπιστων αναλυτικών μεθόδων για τον προσδιορισμό μη-ιοντικών τασιενεργών ουσιών (αιθοξυλιωμένες εννεϋλοφαινόλες) σε δείγματα υγρών αποβλήτων και η απομάκρυνσή τους από τις εκροές με χρήση προχωρημένων διεργασιών οξείδωσης. Αναλυτικότερα τα στάδια και οι στόχοι της έρευνας περιγράφονται ως εξής:

1. Ανάπτυξη μεθόδου ποσοτικού προσδιορισμού των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με χρήση της μικροεκχύλισης στερεάς φάσης (SPME) ως μέθοδο προεπεξεργασίας του δείγματος και της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC) ως μέθοδο διαχωρισμού και ποσοτικοποίησης.
 - * Μελέτη των παραμέτρων που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της SPME και επιλογή των βέλτιστων συνθηκών εκχύλισης
 - * Εφαρμογή της μεθόδου για την ανάλυση δειγμάτων από μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων
2. Ανάπτυξη μεθόδου για τον ποσοτικό προσδιορισμό των μεταβολιτών των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με χρήση της μικροεκχύλισης στερεάς φάσης (SPME) με μεθυλίωση μέσα στο δείγμα ως μέθοδο προεπεξεργασίας του δείγματος και της αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας (GC-MS) ως μέθοδο διαχωρισμού και ποσοτικοποίησης.

- * Μελέτη των παραμέτρων που επηρεάζουν την απόδοση της αντίδρασης μεθυλίωσης και την αποτελεσματικότητα της SPME και επιλογή των βέλτιστων συνθηκών εκχύλισης
 - * Εφαρμογή της μεθόδου για την ανάλυση δειγμάτων από μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.
3. Εφαρμογή της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης με TiO_2 για την αποδόμηση των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με μικρό αριθμό ομάδων αιθυλενοξείδιου στο μόριό τους.
- * Μελέτη της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης με TiO_2 για την απομάκρυνση των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών από υδατικό διάλυμα και προσδιορισμός των βέλτιστων συνθηκών αντίδρασης
 - * Εφαρμογή της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης με TiO_2 για την απομάκρυνση των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών από δείγμα χλωριωμένης εκροής μονάδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων
 - * Προσδιορισμός της σταθεράς του ρυθμού αντίδρασης της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών σε υδατικό διάλυμα και σε δείγμα χλωριωμένης εκροής
4. Εφαρμογή της οξείδωσης με όζον για την αποδόμηση των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με μικρό αριθμό ομάδων αιθυλενοξείδιου στο μόριό τους.
- * Εφαρμογή της οξείδωσης με όζον για την απομάκρυνση των αιθοξυλιωμένων αλκυλοφαινολών από υδατικό διάλυμα
 - * Εφαρμογή της οξείδωσης με όζον για την απομάκρυνση των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών από δείγμα χλωριωμένης εκροής μονάδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων
 - * Μελέτη της απομάκρυνσης του διαλυμένου οργανικού άνθρακα κατά την οξείδωση χλωριωμένης εκροής με όζον
 - * Προσδιορισμός της σταθεράς του ρυθμού αντίδρασης της οξείδωσης με όζον των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών σε υδατικό διάλυμα και σε δείγμα χλωριωμένης εκροής

Κεφάλαιο 3

Βιβλιογραφική ανασκόπηση

3.1. ΑΙΘΟΞΥΛΙΩΜΕΝΕΣ ΕΝΝΕΫΛΟΦΑΙΝΟΛΕΣ

3.1.1 Τασιενεργές ουσίες

Ο όρος *τασιενεργές ουσίες* αναφέρεται σε επιφανειοδραστικές ουσίες οι οποίες χαρακτηρίζονται από την ικανότητά τους να συγκεντρώνονται στις επιφάνειες και να δημιουργούν μικκύλια στο διάλυμα (Thiele et al., 1997). Το μόριο των ενώσεων αυτών αποτελείται από ένα λυόφοβο τμήμα το οποίο έχει πολύ μικρή έλξη προς το διαλύτη και από ένα τμήμα το οποίο έχει ισχυρή έλξη προς το διαλύτη και ονομάζεται λυόφιλο. Αν ο διαλύτης είναι το νερό, το λυόφοβο τμήμα του μορίου που συνήθως είναι υδρογονοανθρακική αλυσίδα ονομάζεται υδρόφοβο, ενώ το λυόφιλο τμήμα ονομάζεται υδρόφιλο (Ξιάρχος, 2006)

Η δυϊκή φύση του μορίου των τασιενεργών ουσιών τους προσδίδει συγκεκριμένες ιδιότητες και συμπεριφορά. Ο ανταγωνισμός και η ισορροπία μεταξύ των τμημάτων του μορίου ευθύνεται για την επιφανειοδραστικότητά τους. Το υδρόφιλο τμήμα ασκεί επίδραση διαλυτοποίησης και τείνει να έλκει όλο το μόριο προς το διάλυμα. Το υδρόφοβο τμήμα, λόγω του ότι είναι αδιάλυτο αντιτίθεται σε αυτή την τάση. Έτσι οι ουσίες ούτε διαλύονται πλήρως, ούτε παραμένουν αδιάλυτες. Συγκεντρώνονται στην επιφάνεια υγρού-υγρού και τα μόριά τους είναι συνήθως προσανατολισμένα με το υδρόφιλο τμήμα προς την υδατική φάση και το υδρόφοβο προς τη μη υδατική (Lynn, 2006). Σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις τα τασιενεργά προσροφούνται στις διεπιφάνειες μειώνοντας τη διεπιφανειακή τάση. Όταν η

συγκέντρωσή τους αυξάνεται σχηματίζονται μικκύλια στη διαλυτή (bulky) φάση. Η τιμή της συγκέντρωσης που οδηγεί στο σχηματισμό μικκυλίων ονομάζεται *κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίων* (critical micelle concentration-CMC) και εξαρτάται από τη χημική δομή της ουσίας (Thiele et al., 1997).

Οι τασιενεργές ουσίες δρουν κυρίως σε υδατικά συστήματα και γι' αυτό η ταξινόμησή τους γίνεται ανάλογα με τη χημική δομή των υδρόφιλων ομάδων. Στη βιομηχανία και στην έρευνα οι τασιενεργές ουσίες διακρίνονται στις παρακάτω κατηγορίες (Kosswig, 2002; Myers, 1988b; Rosen, 1989a):

- **Ανιοντικά τασιενεργά:** Το υδρόφιβο τμήμα του μορίου περιέχει ανιοντικές ομάδες με παρουσία θετικά φορτισμένων ιόντων (counterions), όπως νάτριο, κάλλιο ή αμμωνιακά ιόντα. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι σάπωνες, τα αλκυλοβενζούλφονικά άλατα, τα αλκυλοθειικά άλατα και τα αλκυλοφωσφορικά άλατα.
- **Μη ιοντικά τασιενεργά:** Δεν έχουν φορτία και συνεπώς δε διίστανται σε υδατικά διαλύματα. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι αιθοξυλιωμένες λιπαρές αλκοόλες ($R(CH_2CH_2O)_nOH$) και οι αιθοξυλιωμένες αλκυλοφαινόλες ($RC_6H_4(CH_2CH_2O)_nOH$).
- **Κατιοντικά τασιενεργά:** Το υδρόφιβο τμήμα του μορίου περιέχει κατιόντα με αντίθετα ιόντα χλωρίου, θείου ή με οξικό ανιόν. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα τριαλκυλικά άλατα του αμμωνίου ($R_3N^+Br^-$).
- **Αμφοτερικά τασιενεργά:** Περιέχουν αμφοτερικές υδρόφιλες ομάδες. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα αμινοκαρβοξυλικά οξέα ($R_1N^+R_2CH_2COO^-$), οι μπεταΐνες και οι σουλφομπεταΐνες.

3.1.2 Αιθοξυλιωμένες αλκυλοφαινόλες (Alkylphenol Ethoxylates)

Οι αιθοξυλιωμένες αλκυλοφαινόλες (Alkylphenol Ethoxylates (APEOs) ανήκουν στην κατηγορία των μη ιοντικών τασιενεργών (απορρυπαντικών) ουσιών (Thiele et al., 1997). Είναι προϊόντα της αντίδρασης μιας διακλαδισμένης αλυσίδας αλκυλοφαινολικής αλυσίδας (AP) με αιθυλενοξείδιο (ethylene oxide-EO) (Ahel et al., 1994)

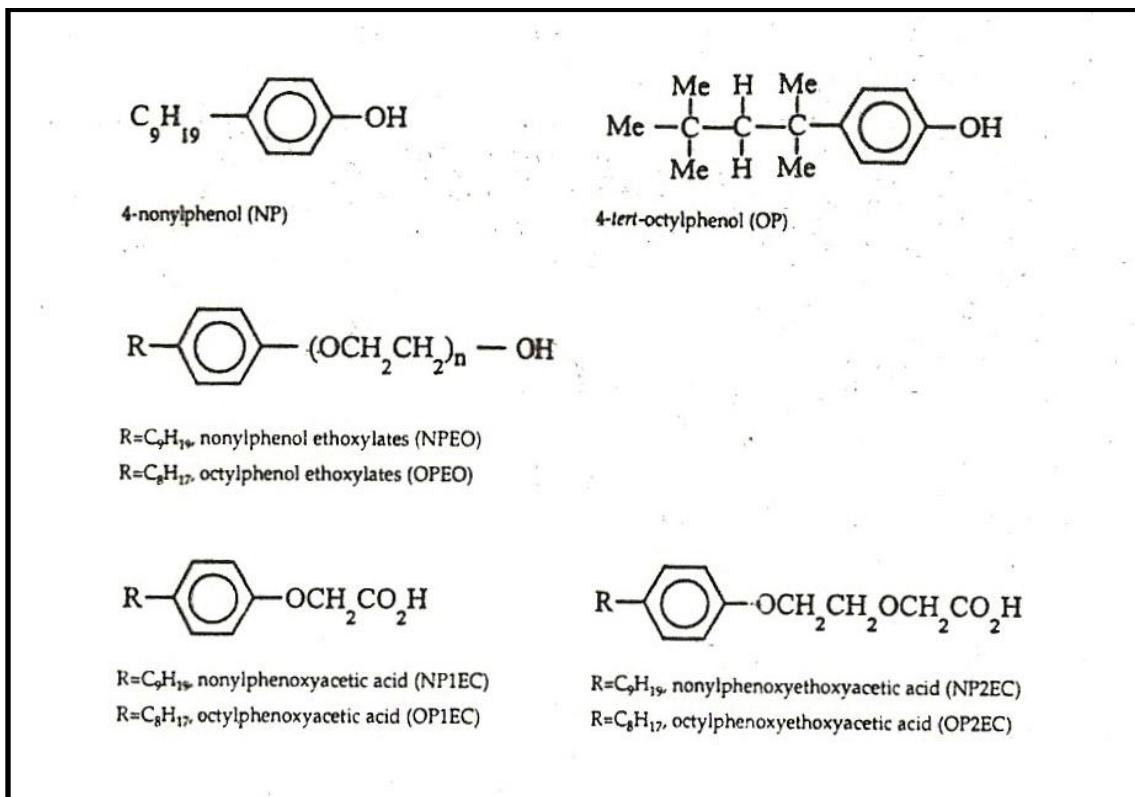
Στα APEOs το υδρόφιλο τμήμα είναι η πολυοξυαιθυλενική (polyethoxylate) αλυσίδα η οποία μπορεί να περιέχει από 1 έως 100 ομάδες αιθυλενοξείδιου. Το

υδρόφοβο τμήμα είναι η αλκυλοφαινόλη (alkylphenol) της οποίας η διακλαδισμένη αλυσίδα περιέχει συνήθως οκτώ ή εννέα άτομα άνθρακα. Η κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίων γενικά για τις μη ιοντικές τασιενεργές ουσίες είναι μεταξύ 10^{-5} έως 10^{-3} mol L⁻¹ (Myers, 1992).

Οι βασικές αλκυλοφαινόλες που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των απορρυπαντικών είναι η εννεϋλοφαινόλη (NP) και η οκτυλοφαινόλη (OP), οι οποίες σχηματίζονται με αλκυλίωση της φαινόλης. Κατά την αντίδραση αλκυλίωσης της φαινόλης με τριμεθυλοπεντάνιο παράγεται 4-τερτ-οκτυλοφαινόλη (4-*tert*-octylphenol, OP). Αν η φαινόλη αλκυλιωθεί με μίγμα ισομερών εννεανίων σχηματίζεται η 4-εννεϋλοφαινόλη (4-nonylphenol-NP). Η χημική σύσταση του μίγματος των εννεανίων αποδίδει ένα πολύπλοκο μίγμα της NP, το οποίο αποτελείται από ισομερείς ενώσεις με διαφορετικές διακλαδισμένες δομές των πλευρικών εννεϋλικών αλυσίδων. Η σύνθεση των APEOs καταλύεται σε όξινο περιβάλλον. Οι αιθοξυλιώσεις πραγματοποιούνται με τη χρήση μίγματος KOH/αιθανόλης ως καταλύτη και παρέχοντας γνωστή γραμμομοριακή αναλογία αιθυλενοξείδιου στην αλκυλοφαινόλη (Thiele et al., 1997). Τα προϊόντα της αντίδρασης είναι μίγματα ολιγομερών ομόλογων με διαφορετικά μήκη πολυοξυαιθυλενικής αλυσίδας τα οποία ακολουθούν κατανομή Poisson (Rothman, 1982; Giger et al., 1986). Στα προϊόντα καθαρισμού τα ομόλογα με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση είναι αυτά με 9 ή 10 ομάδες αιθυλενοξείδιου στο μόριό τους (Swisher, 1987).

Οι αιθοξυλιωμένες εννεϋλοφαινόλες (nonylphenol polyethoxylates-NPnEOs) καταλαμβάνουν περίπου το 80% της παγκόσμιας αγοράς και οι αιθοξυλιωμένες οκτυλοφαινόλες (octylphenol polyethoxylates-OPnEOs) το υπόλοιπο 20% (Talmage, 1994).

Στην Εικόνα 3.1 παρουσιάζονται οι χημικές δομές των NPnEOs.



Εικόνα 3.1: Χημικές δομές των NPnEOs και των καρβοξυλιωμένων παράγωγών τους

3.1.3 Φυσικοχημικές ιδιότητες των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των NPnEOs καθορίζουν και τη συμπεριφορά τους στο περιβάλλον. Οι τιμές τους χρησιμεύουν για την πρόβλεψη της κατανομής των ουσιών μεταξύ των διαφόρων φάσεων (αέρας, νερό και ίζημα) και κατά συνέπεια της τύχης τους στα περιβαλλοντικά συστήματα (Ying et al., 2002).

Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται οι κυριότερες φυσικοχημικές ιδιότητες μερικών αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με μικρό αριθμό ομάδων αιθυλενοξείδιου στο μόριό τους (0-4).

Η διαλυτότητα των NPnEOs εξαρτάται από τον αριθμό των πολικών ομάδων που αποτελούν το υδρόφιλο τμήμα του μορίου. Όσο αυξάνει το μήκος της οξυαιθυλενικής αλυσίδας, αυξάνεται και η διαλυτότητα των ουσιών στο νερό. Τα ολιγομερή με μικρό αριθμό ομάδων αιθυλενοξείδιου χαρακτηρίζονται ως αδιάλυτα στο νερό (water-insoluble) ή υδρόφοβα (lipophilic), ενώ τα ολιγομερή με μεγάλο αριθμό ομάδων αιθυλενοξείδιου στο μόριο τους χαρακτηρίζονται ως διαλυτά στο νερό (water-soluble) ή υδρόφιλα. Η διαλυτότητα της NP στο νερό είναι $5,43 \text{ mg L}^{-1}$,

ενώ για τα NPE1-4 είναι από 3,02 έως 7,65 mg L⁻¹ (Ahel et al., 1993a). Οι τιμές του συντελεστή κατανομής στο σύστημα οκτανόλης/νερού ($\log K_{ow}$) είναι μεταξύ 3,90 και 4,48, υποδηλώνοντας την ισχυρή προσρόφηση των ουσιών στην οργανική ύλη των ιζημάτων.

Πίνακας 3.1: Φυσικοχημικές ιδιότητες αιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών

Ουσία	Μοριακή μάζα	Διαλυτότητα στο νερό (mg L ⁻¹ στους 20°C) ⁽¹⁾	$\log K_{ow}$ ⁽²⁾	K_{oc} (L kg ⁻¹) ⁽³⁾
Nonylphenol (NP)	220,0	5,43	4,48	254.470 ⁽⁴⁾
Nonylphenol monoethoxylate (NP1EO)	264,0	3,02	4,17	288.403 ⁽⁴⁾
Nonylphenol diethoxylate (NP2EO)	308,0	3,38	4,21	151.356 ⁽⁴⁾
Nonylphenol triethoxylate (NP3EO)	352,0	5,88	4,20	74.131 ⁽⁴⁾
Nonylphenol tetraethoxylate (NP4EO)	396,0	7,65	4,30	

Πηγή: Ying et al. (2002)

1: Ahel et al., 1993a

2: Συντελεστής κατανομής στο σύστημα οκτανόλης/νερού (Ahel et al., 1993b)

3: Σταθερά προσρόφησης σε οργανικό άνθρακα (K_{oc})

4: Ferguson et al., 2001

Σχετικά με την τάση ατμών των ουσιών υπάρχουν ελάχιστα δεδομένα. Οι Nielsen et al. (2000) αναφέρουν την τιμή των 0,0023 mm Hg για την NP.

3.1.4 Τύχη στο περιβάλλον και μικροβιακός μεταβολισμός

Οι αιθοξυλιωμένες εννεύλοφαινόλες χρησιμοποιούνται ως απορρυπαντικά, γαλακτωματοποιητές, διασκορπιστές, αντιαφριστικά, ενισχυτικά βαφής, σταθεροποιητές, λιπαντικά, σπερμοτοξικά και ενισχυτικά φυτοφαρμάκων (Bennie et al., 1998). Παρόλο που σε πολλές χώρες η χρήση τους στα οικιακής χρήσης απορρυπαντικά έχει απαγορευτεί, εξακολούθουν να χρησιμοποιούνται ως βιομηχανικά απορρυπαντικά (Warhurst, 1995). Σύμφωνα με οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης (76/769/EEC, 2003) τα NPnEOs απαγορεύεται να χρησιμοποιούνται ως ουσίες ή συστατικά παρασκευής μιγμάτων σε συγκεντρώσεις ίσες ή μεγαλύτερες του 0,1%. Η ανίχνευσή τους σε υδατικά δείγματα και κυρίως σε εκροές μονάδων επεξεργασίας λυμάτων υποδηλώνει ότι χρησιμοποιούνται ακόμα σε εμπορικά παρασκευάσματα.

Η πλειοψηφία των NPnEOs χρησιμοποιούνται ως υδατικά διαλύματα, συνεπώς καταλήγουν στις μονάδες επεξεργασίας αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων. Η διεργασία της αποδόμησής τους ακολουθεί πολύπλοκο μηχανισμό και καταλήγει στο σχηματισμό σταθερών και περισσότερο τοξικών μεταβολιτών

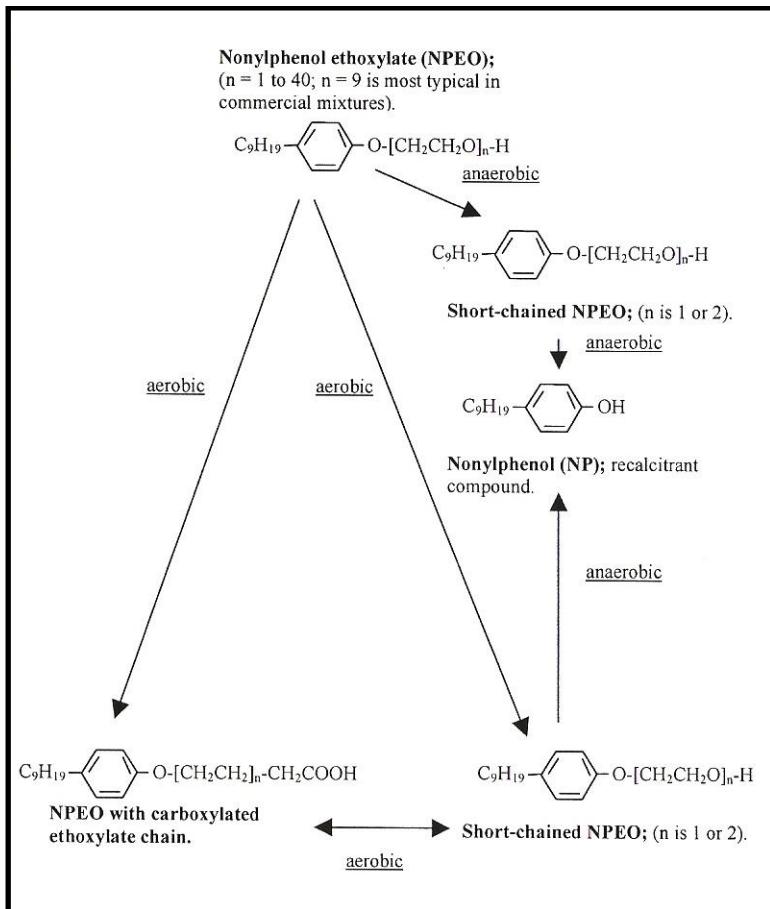
(Stephanou et al., 1982; Reinhard et al., 1982; Rudling et al., 1974; Giger et al., 1984; Ahel et al., 1987).

Οι Ahel et al. (1994), πραγματοποίησαν εκτενείς έρευνες για την παρουσία και το μετασχηματισμό των NPnEOs σε μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Τα δείγματα υγρών αποβλήτων που αναλύθηκαν διέφεραν σημαντικά ως προς το περιεχόμενο της οργανικής ύλης και τη συγκέντρωσή τους σε NPnEOs. Η κατανομή των ολιγομερών των NPnEOs μελετήθηκε σε ανεπεξέργαστα υγρά απόβλητα, σε μηχανικά επεξεργασμένα υγρά απόβλητα (εκροή πρωτοβάθμιας επεξεργασίας), σε βιολογικά επεξεργασμένα υγρά απόβλητα (εκροή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας) και σε εμπορικό μίγμα απορρυπαντικού.

Σε αντίθεση με το εμπορικό μίγμα, τα εκχυλίσματα του μη επεξεργασμένου λύματος και η εκροή των επεξεργασμένων λυμάτων περιείχαν NP και NPEC και είχαν πολύ διαφορετική κατανομή στις συγκεντρώσεις των υπόλοιπων ολιγομερών. Στα ανεπεξέργαστα υγρά απόβλητα καθώς και στα δείγματα από την εκροή της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, η κατανομή των ολιγομερών που περιείχαν στο μόριό τους 3-18 ομάδες αιθυλενοξείδιου, ήταν παρόμοια με αυτή του εμπορικού μίγματος. Οι συγκεντρώσεις των NP, NP1EO και NP2EO ήταν αρκετά μεγαλύτερες στο ανεπεξέργαστο λύμα. Η μεγαλύτερη αλλαγή στην κατανομή των συγκεντρώσεων των ολιγομερών παρατηρήθηκε κατά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία (μέθοδος ενεργού ιλύος). Στα δείγματα της εκροής τα ολιγομερή με μεγάλο αριθμό ομάδων αιθυλενοξείδιου ($nEO > 8$) δεν ανιχνεύτηκαν, ενώ ανιχνεύτηκαν μόνο ίχνη από τα ολιγομερή με 3-8 ομάδες αιθυλενοξείδιου (NP3EO-NP8EO). Η ουσία με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ήταν το NP2EO.

Η NP, το NP1EC και το NP2EC ανιχνεύτηκαν στα δείγματα της εκροής, ενώ δεν ανιχνεύτηκαν στο εμπορικό μίγμα. Για το λόγο αυτό οι παραπάνω ενώσεις χαρακτηρίστηκαν ως προϊόντα μεταβολισμού των NPnEOs. Κάθε ολιγομερές μπορεί να θεωρηθεί και πρόδρομη ένωση και προϊόν μεταβολισμού. Για λόγους καθαρά πρακτικούς, τα ολιγομερή που δείχνουν να αντιστέκονται σε παραπέρα μικροβιακό μετασχηματισμό (NP1EO και NP2EO) θεωρούνται μεταβολίτες και τα ολιγομερή με αριθμό ομάδων αιθυλενοξείδιου 3-20 θεωρούνται πρόδρομες ενώσεις (Ahel et al., 1994).

Στην Εικόνα 3.2 παρουσιάζεται σχηματικά η διεργασία της μικροβιακής αποδόμησης των αιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών.



Εικόνα 3.2: Μικροβιακός μεταβολισμός των αιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών (Ball et al., 1989; Ahel et al., 1994d)

Οι μεταβολίτες των NPnEOs σχηματίζονται με προοδευτική μείωση του μήκους της οξυαιθυλενικής αλυσίδας. Τα προϊόντα μεταβολισμού είναι περισσότερο σταθερά, πιο τοξικά και πιο λιποφιλικά από τις πρόδρομες ενώσεις. Η απόρριψη των εκροών των μονάδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων στο υδάτινο περιβάλλον μπορεί να αποτελέσει σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα αν αυτές περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις των NPnEOs.

Οι οδοί ανθρώπινης έκθεσης στα NPnEOs είναι οι εξής:

- Μεταφορά των ουσιών στο πόσιμο νερό από ρυπασμένα ποτάμια
- Απορρόφηση από το δέρμα σαμπουάν, καλλυντικών, σπερμοτοξικών λιπαντικών και αστικών ή βιομηχανικών αποβλήτων
- Εισπνοή και απορρόφηση κατά τον ψεκασμό με φυτοφάρμακα

- Κατανάλωση τροφής από χωράφια καλυμμένα με λάσπη από απόβλητα η οποία περιέχει αλκυλοφαινόλες
- Στη Μεγάλη Βρετανία, αλλά όχι στις περισσότερες άλλες χώρες, η λάσπη από τα λύματα μπορεί να διατίθεται σε βιοκότοπους και αυτό μπορεί να έχει σαν πιθανό αποτέλεσμα τη μεταφορά των ουσιών στο γάλα (Warhurst, 1995)

3.1.5 Τοξικότητα-Ενδοκρινική δράση

Η τοξικότητα των αιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών αυξάνεται με την αύξηση του μήκους της υδρόφοβης αλυσίδας και τη μείωση του μήκους της οξυαιθυλενικής αλυσίδας (McLeese et al., 1981). Η τοξική δράση των ουσιών λαμβάνει χώρα κατά τη διχοτόμηση των μεμβρανών των λιπιδίων στους οργανισμούς οδηγώντας στην απελευθέρωση ενέργειας (Argese et al., 1994). Συσσωρεύονται επίσης στους υδρόβιους οργανισμούς (Ferguson et al., 2003) και παρουσιάζουν χρόνια τοξικότητα (Staples et al., 2004).

Για τον προσδιορισμό της οξείας τοξικότητας σε υδρόβιους οργανισμούς πραγματοποιούνται τα τεστ ακινητοποίησης των 24 και 48h στη *Daphnia magna*. Στον Πίνακα 3.2, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των τεστ τοξικότητας (Fujita et al, 2000).

Πίνακας 3.2: Τοξικότητα των NPnEOs στη *Daphnia magna* (Fujita et al, 2000)

Ουσία	24h EC50 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	48h EC50 ($\mu\text{g L}^{-1}$)
NP	5	3,6
NP2EO	640	430
NP7EO	650	320
NP18EO	>1000	600

Είναι φανερό ότι η βιοαποδόμηση των NPnEOs οδηγεί σε ενώσεις με μεγαλύτερη οξεία τοξικότητα. Ειδικότερα η NP, παρουσιάζει πολύ υψηλότερες τιμές τοξικότητας σε σχέση με τα NPnEOs. Οι συγκεντρώσεις της NP στις εκροές ορισμένων εγκαταστάσεων επεξεργασίας αστικών λυμάτων στην Ιαπωνία είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις τιμές της EC50, συνεπώς τα επεξεργασμένα λύματα μπορεί να είναι τοξικά στους υδρόβιους οργανισμούς (Fujita et al, 2000).

Τα NPnEOs θεωρούνται επίσης και ενδοκρινικοί διαταρακτές. Μιμούνται τη δράση των φυσικών ορμονών και διαταράσσουν την ενδοκρινική λειτουργία

αλληλεπιδρώντας με τους ορμονικούς υποδοχείς (Lu et al., 2008; Laws et al., 2000; Jobling et al., 2006). Η NP, το NP2EO και το NP1EC μιμούνται τη δράση της 17β-οιστραδιόλης με δέσμευση στον ορμονικό υποδοχέα. Όλες οι παραπάνω ουσίες προκαλούν ορμονικές διαταραχές σε ψάρια, πτηνά και κύτταρα θηλαστικών. Προβλήματα επίσης προκαλούν στην αναπαραγωγή των ψαριών, της *Daphnia magna* και των αρουραίων. Τις πιο ισχυρές επιδράσεις έχει το NP1EC, η NP και το NP2EO. Η πιθανότητα πρόκλησης ορμονικών διαταραχών μειώνεται όσο αυξάνεται ο αριθμός των ομάδων αιθυλενοξείδιου στο μόριο (Bennie et al, 1998).

Λόγω της ευρείας χρήσης των αιθοξυλιωμένων αλκυλοφαινολών και των χαρακτηριστικών τους που προαναφέρθηκαν, η Ευρωπαϊκή Ένωση ενσωμάτωσε την NP και την OP στον κατάλογο με τις 33 ουσίες προτεραιότητας της Ευρωπαϊκής οδηγίας-πλαίσιο 2000/60/EC, σχετικά με την πολιτική στον τομέα των υδάτων.

3.1.6 Επίπεδα συγκεντρώσεων στο περιβάλλον

Τα NPnEOs έχουν ανιχνευτεί σε δείγματα υγρών αποβλήτων από όλα τα στάδια επεξεργασίας μονάδων αστικών λυμάτων. Στον Πίνακα 3.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ερευνών από το 1990 και μετά.

Πίνακας 3.3: Συγκεντρώσεις των NPnEOs, NPECs, και NP σε δείγματα από μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (MEYA)

Περιοχή έρευνας	Αναλυτική μέθοδος	Εισροή ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Εκροή ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Αναερόβια σταθεροποιημένη λάσπη (mg kg^{-1} ξηρού βάρους)	Βιβλιογραφική αναφορά
Βαρκελώνη (Ισπανία)	SPE- GC/SIM-EI-MS	37-123 NPnEOs			Valls et al., 1990
8 MEYA/Σουηδία	Υγρή-υγρή εκχύλιση GC/EI-MS ή CI-MS			400-1200 NP 20-190 NP1EO 1-50 NP2EO	Wahlberg et al., 1990
2 MEYA/Βόρεια Καρολίνα (Η.Π.Α.)	SPE-HPLC	1600-2500 NPnEOs	1-2,5 NP 50-100 NPnEOs		Kubeck et al., 1990
H.Π.Α.	SPE, steam distillation/ solvent extraction-HPLC	1130-2400 NPnEOs	43-103 NPnEOs	1,8-2,8 NP	Naylor, 1992
4 MEYA/Ιταλία	Εκχύλιση Soxhlet-HPLC	5700-9000 NPnEOs 600-1100 NPEC	400-480 NPnEOs 500-1600 NPEC	210 NP, NPnEOs 40 NPEC	Marcomini et al., 1993
Ρώμη (Ιταλία)	SPE-HPLC	2,7-7,5 NP 64-115 NPnEOs	0,7-2,6 NP 4,7-9,7 NPEO 1,5-3,9 NP1EC 5,1-9,4 NP2EC		Di Corcia et al., 1994
4 MEYA/Βαρκελώνη (Ισπανία)	Εκχύλιση Soxhlet-GC/NCI-MS			20-350 NP	Chalaux et al, 1994
11 MEYA/Ελβετία	Steam distillation/ solvent extraction sublation-HPLC	1090-2060 NPnEOs	240-760 NP-c (σύνολο αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολικών ενώσεων και μεταβολιτών)		Ahel et al, 1994
2 MEYA/Ηνωμένο Βασίλειο	Steam distillation/solvent extraction-HPLC			256-824 NP	Sweetman, 1994
Λος Άντζελες (Η.Π.Α.)	Εκχύλιση soxhlet, GC/NCI-MS			370 NP	Chalaux et al, 1994
Τορόντο (Καναδάς)	In situ acetylation-GC/SIM-EI-MS		1,0-15,1 NP	137-470 NP	Lee et al., 1995
Γερμανία	Steam distillation/solvent extraction GC/SIM-EI-MS			22,1-1193 NP	Jobst H., 1995
3 MEYA/Ρώμη (Ιταλία)	SPE-HPLC	127-221 NPnEOs	2,2-4,1 NPnEOs		Crescenzi et al., 1995
12 MEYA/Ηνωμένο Βασίλειο	SPE-GC/CI-MS		<0,2-330 NP		Blackburn et al., 1995

H.P.A.	SPE, GC/CI-MS		143-272 NPEC		Field et al., 1996
6 MEYA/Γουισκόνσιν (H.P.A.)	Steam distillation/solvent extraction-HPLC		Μάρτιος: 0,83-14,0 NP Ιούλιος: 47,1-353 NPnEOs Σεπτέμβριος: 0,18-15,9 NP 8,77-78,8 NPnEOs		Naylor et al, 1996
Γερμανία	Εκχύλιση Soxhlet-GC/MS			90-1300 NP	Zellner et al.,1997
H.P.A.	SPE-HPLC		11×10^{-3} -37 NP	11×10^{-3} -37 NP	Snyder et al., 1999
Ισπανία	SPE-LC/MS		6-289 NP		Solé et al., 2000
Γερμανία	SPE-HRGC/MS		0,025-0,77 NP		Kuch et al., 2001
Ιαπωνία	SPE-GC/MS		0,08-1,24 NP 0,21-2,96 NP1EO		Isobe et al., 2001
H.P.A.	LLE-GC/MS	1434 NPnEOs	100,9 NPnEOs		Ferguson et al., 2001
Βαρκελώνη	SDE- HRGC/MS	57,64 NP 42,70 NP1EO 39,69 NP2EO	0,65 NP 0,96 NP1EO 0,38 NP2EO		Planas et al., 2002
17 MEYA στην Ευρώπη	SPE-GC/MS		0,05-1,31 NP		Johnson et al., 2005
Ιαπωνία	SPE-HPLC	1,9 NP 2,4 NP1EO 2,5 NP2EO 0,15 NP1EC 68,6 NPnEOs (n=3-15)	0,3 NP 0,3 NP1EO 0,3 NP2EO 1,0 NPnEOs (n=3-4)		Komori et al., 2006
Ισπανία (MEYA στην Ανδαλουσία)	Sonication-assisted extraction/GC-MS			88,0 NP (μέση τιμή) 33,8 NP1EO (μέση τιμή) 14,0 NP2EO (μέση τιμή)	Gonzalez et al., 2010

Οι συγκεντρώσεις των μεταβολιτών στην εκροή είναι πολύ μεγαλύτερες από αυτές των πρόδρομων ενώσεων, λόγω της αποδόμησης των ουσιών κατά τη βιολογική επεξεργασία με προοδευτική μείωση του μήκους της οξυαιθυλενικής αλυσίδας. Αντίστοιχες έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί και στον Ελληνικό χώρο, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στο πειραματικό μέρος της διατριβής.

3.1.7 Μέθοδοι ποσοτικού προσδιορισμού των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών κρίνεται αναγκαίος για τη μελέτη της τύχης τους σε περιβαλλοντικά συστήματα. Η συγκέντρωση των ουσιών στην υδατική φάση είναι ιδιαίτερα χαμηλή (για κάποιους από τους μεταβολίτες σε επίπεδα $\mu\text{g L}^{-1}$ ή χαμηλότερα) και οι μέθοδοι προσδιορισμού βρίσκονται ακόμα σε ερευνητικό στάδιο και όχι σε επίπεδο εφαρμογής ρουτίνας.

Οι μέθοδοι που έχουν μέχρι τώρα προτυποποιηθεί (APHA, 1992) είναι φασματοφωτομετρικές και δεν επιτρέπουν το διαχωρισμό των ολιγομερών, παρά μόνον τον υπολογισμό της συνολικής συγκέντρωσης αρχικών ενώσεων και μεταβολιτών. Πλήρης διαχωρισμός και ποσοτικοποίηση επιτυγχάνεται μόνο με τη χρήση χρωματογραφικών τεχνικών. Τα προβλήματα που προκύπτουν κατά την ανάπτυξη των μεθόδων είναι η έλλειψη αναλυτικών προτύπων και η προεπεξεργασία του δείγματος. Τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται ως πρότυπα είναι εμπορικά μίγματα απορρυπαντικών και περιέχουν συνήθως πολλές προσμίξεις (Shang et al., 1999). Τα ολιγομερή που περιέχονται στα μίγματα διαφέρουν και ως προς την πολικότητά τους, η οποία αυξάνει με την αύξηση του μήκους της οξυαιθυλενικής αλυσίδας και δημιουργεί επιπρόσθετους περιορισμούς στην ανάλυση (Morales Vega, 2009).

Η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό των NPnEOs με μεγάλο αριθμό ομάδων αιθυλενοξείδιου στο μόριο τους ($n > 3$) (Ahel et al., 1985). Με την HPLC αντίστροφης φάσης ο διαχωρισμός γίνεται βάσει των υδροφοβικών τμημάτων, συνεπώς οι ουσίες εκλούνται σε μία κορυφή ανεξάρτητα από τον αριθμό των ομάδων αιθυλενοξείδιου στο μόριο τους (Morales Vega, 2009). Με την HPLC κανονικής φάσης διαχωρίζονται όλα τα ολιγομερή των μιγμάτων και παρέχονται πληροφορίες για την κατανομή των ομάδων

αιθυλενοξείδιου. Η ανάλυση των περιβαλλοντικών δειγμάτων με HPLC κανονικής φάσης εξάγει σημαντικότερα αποτελέσματα, γιατί η βιοαποδόμηση των NPnEOs περιλαμβάνει την προοδευτική μείωση της οξυαιθυλενικής αλυσίδας (Voogt et al., 1997).

Για τον διαχωρισμό και την ποσοτικοποίηση των ουσιών με μικρή οξυαιθυλενική αλυσίδα και των καρβοξυλιωμένων μεταβολιτών χρησιμοποιείται συνήθως αέρια χρωματογραφία με ανιχνευτή φασματογράφου μάζας (GC/MS) (Voogt et al., 1997; Gatidou et al., 2007; Aparicio et al., 2007; Voutsas et al., 2006).

Η σύζευξη της υγρής χρωματογραφίας με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας (LC-MS) επιτρέπει το διαχωρισμό και την ποσοτικοποίηση μιγμάτων που περιέχουν ολιγομερή των NPnEOs ανεξάρτητα από τον αριθμό των ομάδων αιθυλενοξείδιου.

Στον Πίνακα 3.4 παρουσιάζονται μερικές από τις μεθόδους που έχουν ήδη αναπτυχθεί την τελευταία δεκαετία για τον ποσοτικό προσδιορισμό των αιθοξυλιωμένων αλκυλοφαινολών σε περιβαλλοντικά δείγματα.

Πίνακας 3.4: Αναλυτικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό των αιθοξυλιωμένων αλκυλοφαινολών σε περιβαλλοντικά δείγματα

ΟΥΣΙΑ	ΜΗΤΡΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ	ΟΡΙΟ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ (ng L ⁻¹)	ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΦΟΡΑ
AP1-3 EO _s , XNP	Νερό από εκβολές	SPE	0,04-0,92	LC-MS	Ferguson et al., 2000
APEOs, APECs, XAPEOs	Επιφανειακά νερά, πόσιμο νερό, υγρά απόβλητα	SPE	20-100	LC-MS	Petrovic et al, 2001
NPnEO _s	Νερό από ποτάμια	SPE	0,5-500	LC-MS	Shao et al., 2002
NPnEO _s , NPECs	Επιφανειακά νερά	SPE	10-50	LC-MS-MS	Houde et al., 2002
NP, NP1EO, NP2EO NP1EC	Επεξεργασμένο νερό και νερό από ποτάμι	SPME	20-400	GC-MS	Diaz et al., 2002
APnEO _s (n=1-5)	Επιφανειακά νερά	SPE	0,004-0,3	LC-MS-MS	Loyo-Rosales et al., 2003
APs, AP1EO, AP2EO, AP1EC, AP2EC	Υγρά απόβλητα	SPE	0,04-12	LC-MS-MS	Jahnke et al., 2004
NP, NPnEO _s	Ενεργός ίλυς	Εκχύλιση με μικροκύματα	1,82-2,86 (μg/g)	HPLC	Fountoulakis et al., 2005
NP, NP1EO, NP2EO	Υγρά απόβλητα, ενεργός ίλυς	SPE	0,03-0,41	GC-MS	Gatidou et al., 2007
NPnEO _s (n=6-16), APECs	Υγρά απόβλητα	SPE, LLE	2-29	LC-MS-MS	Loyo-Rosales al., 2007
APs, APEOs, APECs	Επιφανειακά νερά, υγρά απόβλητα	SPE	1-100	LC-MS-MS	Loos et al., 2007

3.1.8 Απομάκρυνση των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών από τα συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

Τα αστικά και βιομηχανικά λύματα περιέχουν μεγάλο αριθμό σταθερών οργανικών ενώσεων που προέρχονται από οικιακές και βιομηχανικές χρήσεις. Οι ουσίες μετά την έξοδό τους από τις μονάδες επεξεργασίας απορρίπτονται στο περιβάλλον και κυρίως στα επιφανειακά και υπόγεια νερά. Παρόλο που η επεξεργασία των NPnEOs στα συμβατικά συστήματα βιολογικής επεξεργασίας έχει πολύ καλή απόδοση, οι εκροές των εγκαταστάσεων αποτελούν την κυριότερη πηγή εισόδου των ουσιών στα περιβαλλοντικά συστήματα λόγω της ανεπαρκούς αποδόμησης και απομάκρυνσής τους. Στις εκροές ανιχνεύονται κυρίως οι μεταβολίτες των NPnEOs των οποίων οι συγκεντρώσεις διαφέρουν ανάλογα με το σχεδιασμό της μονάδας επεξεργασίας και την απόδοσή της (Auriol et. al., 2006).

Στον Ελληνικό χώρο οι μεταβολίτες των NPnEOs έχουν ανιχνευτεί σε δείγματα από διάφορα στάδια επεξεργασίας αστικών λυμάτων (Stasinakis et al., 2008; Gatidou et al., 2007; Yiantzi et al., 2010) και σε βιομηχανικά απόβλητα (Pothitou et al., 2008). Η NP είναι η ουσία που ανιχνεύεται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση. Η παρουσία των NPnEOs στις εκροές οφείλεται στη σταθερότητά τους και τη μη περαιτέρω αποδόμηση αλλά και στην ανεπάρκεια τριτοβάθμιας επεξεργασίας.

Η απομάκρυνση των ουσιών μέσω της βιολογικής επεξεργασίας μελετήθηκε σε πειράματα εργαστηριακής κλίμακας (Langford et al., 2007) προκειμένου να εκτιμηθεί η συμπεριφορά των NPnEOs απουσία των μεταβλητών που επηρεάζουν την επεξεργασία στα πραγματικά συστήματα. Τα αποτελέσματα ήταν διαφορετικά ανάλογα με την προέλευση των μικροοργανισμών, γεγονός που υποδηλώνει ότι η τύχη των NPnEOs επηρεάζεται και από τη βιολογική προέλευση (Angelidaki et al., 2001).

Η απομάκρυνση της εννεϋλοφαινόλης εξαρτάται επίσης από τη θερμοκρασία, τον αερισμό και την παρουσία ανοξικών ζωνών, όπως βρέθηκε μετά από μελέτη σε εργαστηριακό σύστημα ενεργού ιλύος (Tanghe et al, 1998). Λόγω της μεγάλης τιμής της σταθεράς $\log K_{ow}$, η NP απομακρύνεται και μέσω της προσρόφησης στη βιομάζα της ενεργούς ιλύος. Έχει βρεθεί ότι σε έξι μόλις ώρες επιτυγχάνεται 99%

απομάκρυνση της εννεύλοφαινόλης, ενώ το μεγαλύτερο μέρος της ποσότητας της ουσίας παραμένει στην ενεργό ιλύ και δεν εκροφάται (Μπούκη, 2008).

Η προσρόφηση στα στερεά κατά τη διάρκεια της βιολογικής επεξεργασίας έχει παρατηρηθεί και σε έρευνες που αφορούν σε πραγματικά συστήματα (Scrimshaw et al., 2002; Shao et al., 2003).

3.2. ΜΙΚΡΟΕΚΧΥΛΙΣΗ ΣΤΕΡΕΑΣ ΦΑΣΗΣ

3.2.1 Εισαγωγή

Οι αναλυτικές μέθοδοι για τον ποσοτικό προσδιορισμό ρύπων σε δείγματα υγρών αποβλήτων περιλαμβάνουν πολλά στάδια. Το πρώτο βήμα είναι η συλλογή των δειγμάτων. Ακολουθούν η προεπεξεργασία του δείγματος, ο διαχωρισμός των ουσιών και η ποσοτικοποίηση. Τα τελευταία βήματα είναι η στατιστική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων και η λήψη αποφάσεων. Όλα τα παραπάνω στάδια συνεισφέρουν στην εξαγωγή αξιόπιστων αποτελεσμάτων, αφού κανένα από αυτά δεν ξεκινάει πριν ολοκληρωθεί το προηγούμενο. Συνεπώς το πιο αργό στάδιο καθορίζει το χρόνο όλης της διαδικασίας.

Στην περίπτωση των αιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών με τη χρήση των συνηθισμένων μεθόδων εκχύλισης (εκχύλιση υγρού-υγρού και εκχύλιση στερεάς φάσης) δε διατηρείται η ίδια κατανομή των συστατικών στο δείγμα και στο εκχύλισμα (Boyd-Boland et al., 1996, Supelco). Επιπλέον οι μέθοδοι αυτές είναι εξαιρετικά χρονοβόρες και απαιτούν τη χρήση μεγάλων ποσοτήτων οργανικών διαλυτών οι οποίοι έχουν μεγάλο κόστος και δυσμενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον.

Η προτεινόμενη μέθοδος για την προεπεξεργασία του δείγματος είναι η Μικροεκχύλιση Στερεάς Φάσης (SPME), η οποία βασίζεται στην προσρόφηση των προς ανάλυση ουσιών στην επιφάνεια μιας λεπτής ίνας από διοξείδιο του πυριτίου (silica), η οποία είναι καλυμμένη από μία στατική φάση. Η SPME μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέθοδος προεπεξεργασίας δείγματος είτε αυτό πρόκειται να διαχωριστεί χρησιμοποιώντας αέρια χρωματογραφία (GC), είτε Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC). Οι ουσίες κατανέμονται μεταξύ της ίνας και της μήτρας του δείγματος, μέχρι το σύστημα να έρθει σε ισορροπία. Μόλις επέλθει η ισορροπία η ίνα που περιέχει τις προσροφημένες ενώσεις μεταφέρεται στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου (GC), όπου γίνεται θερμική εκρόφηση των συστατικών (προκειμένου για πτητικές ενώσεις), ή σε κατάλληλα διαμορφωμένη SPME/HPLC διεπιφάνεια, όπου και γίνεται έκλουση των συστατικών με διαλύτες.

3.2.2 Βασικές αρχές της SPME

Οι ουσίες που περιέχονται στο δείγμα μεταφέρονται στο υλικό επικάλυψης της ίνας μόλις αυτά έρθουν σε επαφή. Η διεργασία της εκχύλισης ολοκληρώνεται τυπικά όταν έχει επέλθει ισορροπία κατανομής των ουσιών μεταξύ της μήτρας του δείγματος και του υλικού επικάλυψης της ίνας. Η ποσότητα των ουσιών που εκχυλίζεται μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας είναι σταθερή και μέσα στα όρια του πειραματικού σφάλματος. Με την αύξηση του χρόνου εκχύλισης η εκχυλιζόμενη ποσότητα δεν αυξάνεται.

Τα εκχυλιζόμενα δείγματα αντιπροσωπεύουν συχνά πολύπλοκα συστήματα, καθώς αποτελούνται από παραπάνω από μία φάσεις. Για παράδειγμα σε ένα δείγμα εκτός της υδατικής φάσης μπορεί να περιέχονται αιωρούμενα στερεά στα οποία προσροφούνται οι προς ανάλυση ουσίες. Σε κάθε δείγμα υπάρχει και η υπερκείμενη αέρια φάση. Για την κατανόηση των μηχανισμών της διεργασίας, το σύστημα απλοποιείται θεωρώντας ότι αποτελείται από τρεις φάσεις. Η μήτρα του δείγματος θεωρείται ομοιογενής (π.χ. καθαρό νερό) και οι άλλες δύο φάσεις είναι το υλικό επικάλυψης της ίνας και η υπερκείμενη αέρια φάση. Οι ουσίες μετακινούνται και στις τρεις φάσεις έως να αποκατασταθεί η ισορροπία (Pawlizyn, 1997).

Η μάζα της εκχυλιζόμενης ουσίας από το πολυμερές σχετίζεται με την ισορροπία της ουσίας στο σύστημα των τριών φάσεων. Η συνολική μάζα της ουσίας κατά τη διάρκεια της εκχύλισης θα είναι ίση με την αρχική της ποσότητα στο δείγμα (εξίσωση 3.2.1)

$$C_o V_s = C_f^\infty V_f + C_h^\infty V_h + C_s^\infty V_s \quad (3.2.1)$$

όπου:

C_o : η αρχική συγκέντρωση της ουσίας στο δείγμα

C_f^∞ : η συγκέντρωση της ουσίας στο υλικό επικάλυψης της ίνας

C_h^∞ : η συγκέντρωση της ουσίας στην υπερκείμενη αέρια φάση

C_s^∞ : η συγκέντρωση της ουσίας στη μήτρα του δείγματος

V_f : ο όγκος του υλικού επικάλυψης της ίνας

V_h : ο όγκος της υπερκείμενης αέριας φάσης

V_s : ο όγκος του δείγματος

Η μάζα της ουσίας που προσροφάται στο υλικό επικάλυψης της ίνας δίνεται από τη σχέση $n = C_f^\circ V_f$. Εκφράζεται επίσης από την εξίσωση 3.2.2

$$n = \frac{K_{fh} K_{hs} V_f V_s C_o}{K_{fh} K_{hs} V_f + K_{hs} V_h + V_s} \quad (3.2.2)$$

όπου:

K_{fh} : ο συντελεστής κατανομής των ουσιών μεταξύ της ίνας και της υπερκείμενης αέριας φάσης

K_{hs} : ο συντελεστής κατανομής των ουσιών μεταξύ της υπερκείμενης αέριας φάσης και της μήτρας του δείγματος

Για την ορθότερη έκφραση των συντελεστών κατανομής θα έπρεπε οι ποσότητες των ουσιών να εκφράζονται με ενεργότητες. Οι συγκεντρώσεις αποτελούν προσέγγιση με αμελητέο σφάλμα, εφόσον οι ουσίες βρίσκονται σε ίχνη και η μήτρα του δείγματος είναι καθαρή.

Θεωρώντας την επίδραση της υγρασίας στην υπερκείμενη αέρια φάση μηδαμινή η εξίσωση 3.2.2 γράφεται ως εξής:

$$n = \frac{K_{fs} V_f V_s C_o}{K_{fh} K_{hs} V_f + K_{hs} V_h + V_s} \quad (3.2.3)$$

όπου:

K_{fs} : ο συντελεστής κατανομής των ουσιών μεταξύ της ίνας και της μήτρας του δείγματος

Σύμφωνα με την εξίσωση 3.2.3, η ποσότητα της εκχυλιζόμενης ουσίας δεν εξαρτάται από τη θέση της ίνας στο σύστημα. Αν ο όγκος του υλικού επικάλυψης της ίνας, η υπερκείμενη αέρια φάση και ο όγκος του δείγματος είναι σταθερά, η ίνα μπορεί να τοποθετηθεί απευθείας στο δείγμα, ή στην υπερκείμενη αέρια φάση. Στην περίπτωση της απουσίας της υπερκείμενης αέριας φάσης (αν το φιαλίδιο εκχύλισης είναι γεμάτο με το υδατικό δείγμα), ισχύει ότι:

$$n = \frac{K_{fs} V_f V_s C_o}{K_{fs} V_f + V_s} \quad (3.2.4)$$

Από την εξίσωση 3.2.4, υπολογίζεται η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί στο υλικό επικάλυψης της ίνας μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας στο σύστημα. Η μήτρα του δείγματος θεωρείται ομοιογενής φάση και με την απουσία υπερκείμενης αέριας φάσης, από την εξίσωση 3.2.4 είναι δυνατός ο υπολογισμός της ύπαρξης και άλλων συστατικών στη μήτρα. Πρέπει να λαμβάνονται υπόψη ο όγκος της κάθε φάσης χωριστά και οι αντίστοιχοι συντελεστές κατανομής. Η διακοπή της εκχύλισης και η περαιτέρω ανάλυση των ουσιών μπορεί να γίνει και πριν από την αποκατάσταση της ισορροπίας. Για την εξαγωγή επαναλήψιμων αποτελεσμάτων η θερμοκρασία και ο χρόνος εκχύλισης θα πρέπει κάθε φορά να διατηρούνται σταθερά.

Η ποσότητα της εκχυλιζόμενης ουσίας είναι απευθείας ανάλογη με την αρχική συγκέντρωση της ουσίας στο δείγμα σύμφωνα με την εξίσωση 3.2.4. Αν ο όγκος του δείγματος είναι πολύ μεγάλος, τότε $K_{fs} V_f < V_s$ και η εξίσωση 3.2.4 μετατρέπεται σε

$$n = K_{fs} V_f C_o \quad (3.2.5)$$

Η ποσότητα της εκχυλιζόμενης ουσίας είναι ανεξάρτητη από τον όγκο του δείγματος σύμφωνα με την εξίσωση 3.2.5. Ο όγκος του δείγματος δεν είναι απαραίτητο να καθοριστεί πριν την ανάλυση. Η ίνα μπορεί να τοποθετηθεί σε υδατικό δείγμα, μπορεί όμως και να εκτεθεί απευθείας στον ατμοσφαιρικό αέρα, στο πεδίο, σε γραμμή παραγωγής κλπ. Η εκχυλιζόμενη ποσότητα θα αντιστοιχεί κάθε φορά στη συγκέντρωση της ουσίας στη μήτρα του δείγματος και θα είναι ανεξάρτητη του όγκου του δείγματος.

Η κινητική της εκχύλισης καθορίζει και την ταχύτητα της διεργασίας. Η μεταφορά μάζας βασίζεται στο δεύτερο νόμο του Fick για τη διάχυση, ο οποίος περιγράφει το ισοζύγιο μάζας σε ένα δυναμικό σύστημα και για μία διάσταση δίνεται από την εξίσωση 3.2.6.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.2.6)$$

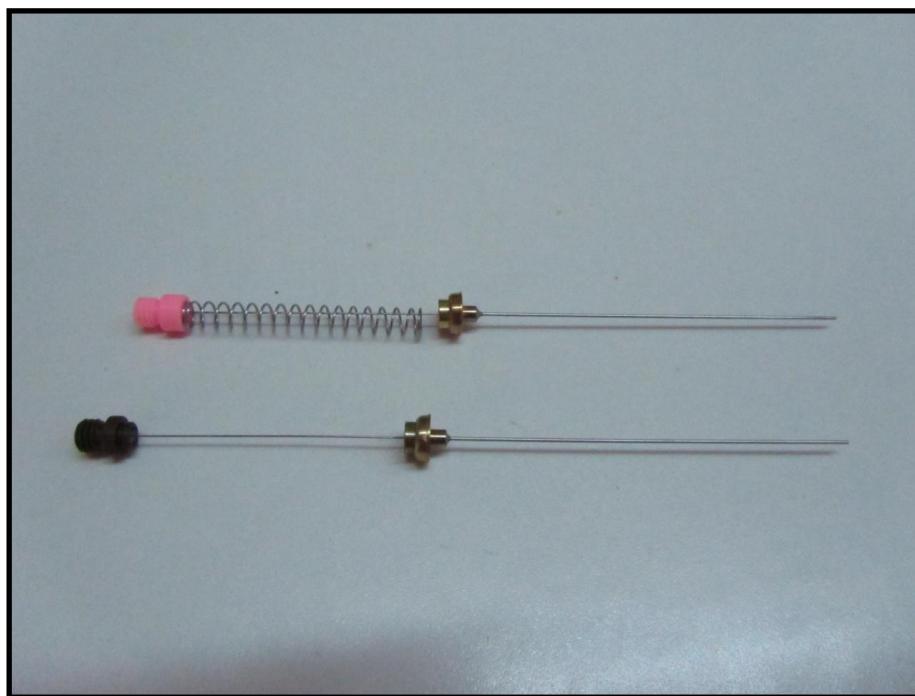
όπου C είναι η συγκέντρωση της ουσίας και D ο συντελεστής διάχυσης. Αν το σύστημα θεωρηθεί σε τρεις διαστάσεις και το σχήμα της ίνας κυλινδρικό η εξίσωση 3.2.6 γράφεται ως εξής:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{I}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) \right] \quad (3.2.7)$$

Σύμφωνα με τη θεωρία οι αλληλεπιδράσεις των προς ανάλυση ουσιών με την επιφάνεια του δοχείου ή το εσωτερικό τμήμα της ίνας κρίνονται μηδενικές. Αμελητέα κρίνεται επίσης η επίδραση παραγόντων όπως θερμική διαστολή, διόγκωση και αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ουσιών.

3.2.3 Εργαστηριακός εξοπλισμός

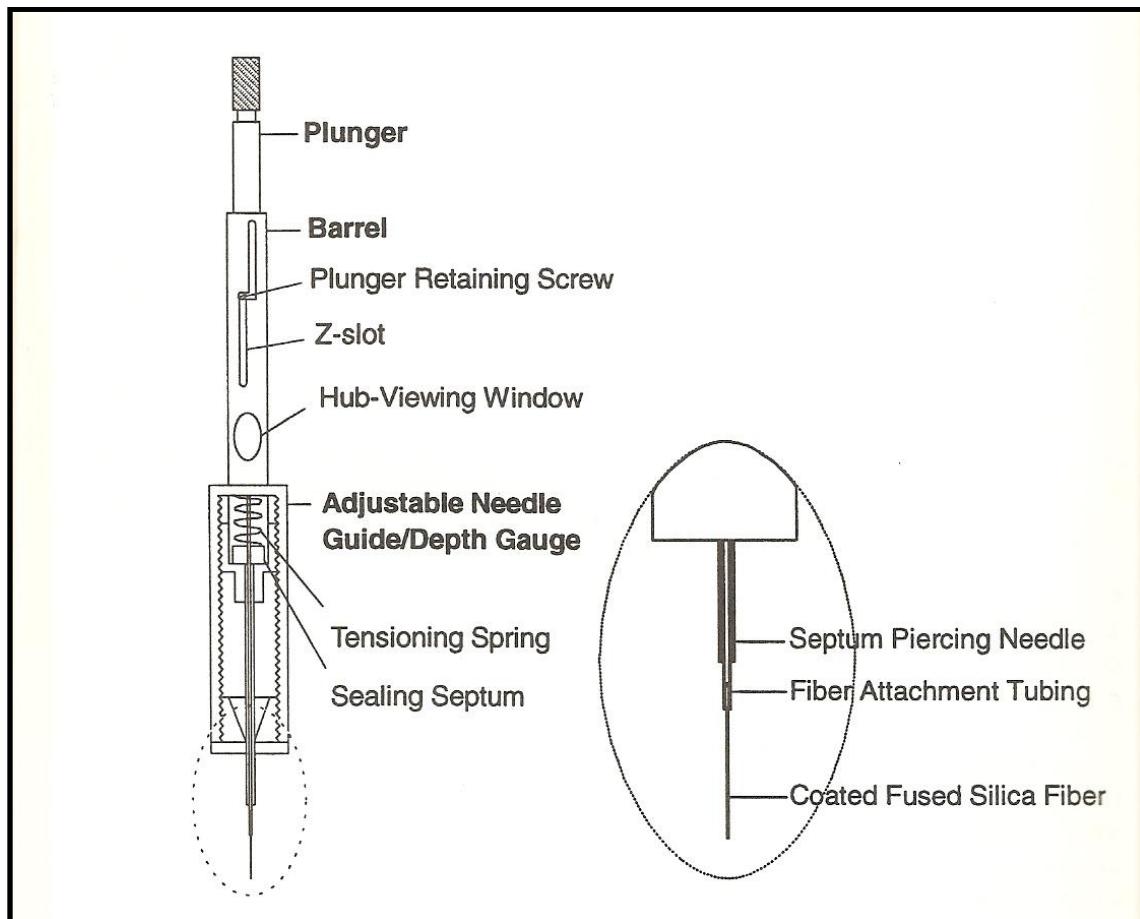
Για την πραγματοποίηση εκχυλίσεων με SPME το πολυμερές προσροφητικό υλικό έχει τη μορφή ίνας (fiber). Η ίνα είναι κολλημένη σε ένα σωλήνα από ανοξείδωτο ατσάλι (Εικόνα 3.3).



Εικόνα 3.3: Βελόνες με ίνες για SPME (SPME fiber assemblies)

Η ίνα τοποθετείται σε μία συσκευή η οποία τη συγκρατεί (fiber holder) και επιτρέπει στο χρήστη την τοποθέτησή της στο δείγμα και στον εισαγωγέα του χρωματογράφου.

Σχηματικά η συσκευή παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.4.



Εικόνα 3.4: Σχηματικό διάγραμμα της συσκευής συγκράτησης της ίνας για SPME (Pawliszyn, 1997)

Η συσκευή συγκράτησης της ίνας περιλαμβάνει ένα οδηγό ρυθμιζόμενου μεγέθους (adjustable depth gauge). Ο οδηγός διατηρεί σταθερό κάθε φορά το βάθος στο οποίο θα εισέλθει η βελόνα στο φιαλίδιο ή στο σύστημα εισαγωγής. Η σταθερή θέση της ίνας είναι βασική παράμετρος για την εξαγωγή επαναλήψιμων αποτελεσμάτων. Επίσης προστατεύει την ίνα από τυχόν σπάσιμο. Μία μικρή βίδα (plunger) περιορίζει την κίνηση της ίνας σε μία σχισμή της συσκευής η οποία έχει σχήμα z. Για την πραγματοποίηση της εκχύλισης ή της εκρόφησης η ίνα εκτίθεται στο δείγμα με την πίεση του εμβόλου (Pawliszyn, 1997).

Στην Εικόνα 3.5 παρουσιάζονται οι τρεις διαφορετικές συσκευές συγκράτησης οι οποίες είναι εμπορικά διαθέσιμες.



Εικόνα 3.5: Εμπορικά διαθέσιμες συσκευές συγκράτησης της ίνας για SPME (Supelco)

Υπάρχουν τρία είδη συσκευών συγκράτησης τα οποία χρησιμοποιούνται για τις ίνες SPME. Η συσκευή η οποία χρησιμοποιείται στην περίπτωση της σύζευξης της SPME με υγρή χρωματογραφία (automatic holder), η συσκευή η οποία

χρησιμοποιείται στην περίπτωση της σύζευξης της SPME με αέρια χρωματογραφία (manual holder) και ειδική συσκευή για δειγματοληψία στο πεδίο (SUPELCO).

3.2.4 Τρόποι εφαρμογής της SPME

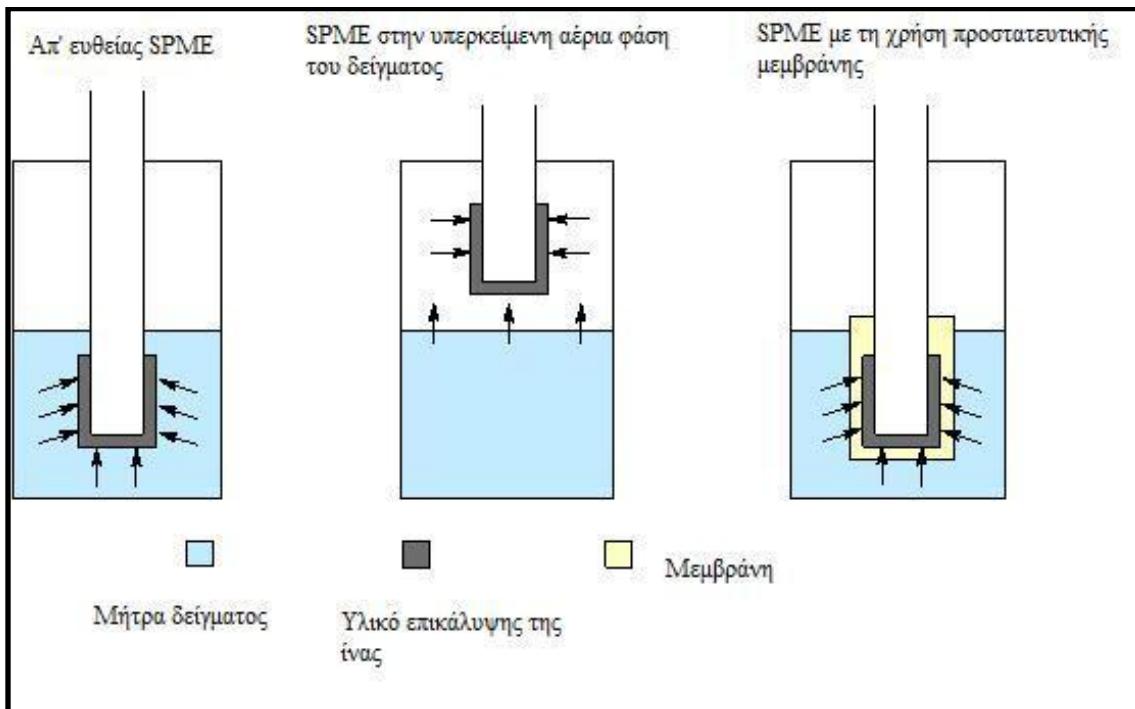
Η ίνα για SPME μπορεί να τοποθετηθεί στο δείγμα με τρεις διαφορετικούς τρόπους (απ' ευθείας στην υδατική φάση, στην υπερκείμενη αέρια φάση και με τη χρήση προστατευτικής μεμβράνης). Τα κριτήρια για την επιλογή της μεθόδου εκχύλισης, τα οποία παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.5, είναι η μήτρα του δείγματος, η πτητικότητα των ουσιών και η χημική τους συγγένεια με το υλικό επικάλυψης της ίνας (Lord et al., 2000).

Πίνακας 3.5: Τρόποι εφαρμογής της SPME

Μέθοδος εκχύλισης	Ιδιότητες ουσιών	Μήτρα δειγμάτων
Απ' ευθείας SPME (direct SPME)	Χαμηλή έως μέτρια πτητικότητα	Υγρά και αέρια δείγματα (με "καθαρό" υπόστρωμα)
SPME στην υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος (headspace SPME)	Μέτρια έως υψηλή πτητικότητα	Υγρά (περιλαμβανόμενων και των πολύπλοκων υποστρωμάτων) και στερεά δείγματα
SPME με χρήση προστατευτικής μεμβράνης (membrane protected SPME)	Χαμηλή πτητικότητα	Πολύπλοκα δείγματα

- *Απ' ευθείας SPME:* Η ίνα βυθίζεται μέσα στο δείγμα και οι ουσίες μεταφέρονται απ' ευθείας από τη μήτρα του δείγματος στο υλικό επικάλυψης. Χρησιμοποιείται στην περίπτωση μη πτητικών ουσιών.
- *SPME στην υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος:* Η ίνα εκτίθεται στον υπερκείμενο χώρο του δείγματος. Οι ουσίες μεταφέρονται από το δείγμα στην αέρια φάση και στη συνέχεια στην ίνα. Χρησιμοποιείται στην περίπτωση πτητικών ουσιών, αλλά και ουσιών μέτριας πτητικότητας συνήθως με αυξημένη θερμοκρασία εκχύλισης. Με τη μέθοδο αυτή η ίνα προστατεύεται από πιθανή καταστροφή λόγω του υποστρώματος του δείγματος και της μεταφοράς σε αυτήν μη πτητικών μεγαλομορίων. Επιτρέπει επίσης την αλλαγή παραμέτρων της μήτρας του δείγματος, όπως είναι το pH, χωρίς να υπάρχει κίνδυνος αλλοίωσης του υλικού επικάλυψης της ίνας.
- *SPME με τη χρήση προστατευτικής μεμβράνης:* Η προστατευτική μεμβράνη χρησιμοποιείται στην περίπτωση βρώμικων και πολύπλοκων υποστρωμάτων. Η εκχύλιση γίνεται όπως και στην απ' ευθείας SPME.

Οι παραπάνω τρόποι παρουσιάζονται σχηματικά στην Εικόνα 3.6.



Εικόνα 3.6: Σχηματική αναπαράσταση τρόπων εφαρμογής της SPME (Pawliszyn, 1997).

3.2.5 Παράμετροι που επιδρούν στην αποτελεσματικότητα της SPME

Κατά την ανάπτυξη μεθόδου ανάλυσης ουσιών με SPME, απαιτείται η βελτιστοποίηση των παραμέτρων που επιδρούν στην αποτελεσματικότητα της εκχύλισης και οι οποίες περιγράφονται στις επόμενες παραγράφους.

3.2.5.1 Επιλογή υλικού επικάλυψης της ίνας

Η επιλογή υλικού επικάλυψης της ίνας για την πραγματοποίηση της SPME είναι η πρώτη παράμετρος που βελτιστοποιείται κατά την ανάπτυξη της αναλυτικής μεθόδου. Ο γενικός κανόνας στον οποίο βασίζεται η επιλογή είναι ότι "τα όμοια προσελκύουν όμοια", άρα η πολικότητα της ουσίας καθορίζει και την πολικότητα της ίνας. Άλλα κριτήρια εξίσου σημαντικά είναι οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ουσιών, όπως το μέγεθος, το μοριακό βάρος, το σημείο ζέσεως και η τάση ατμών. Σημαντικό ρόλο παίζουν επίσης οι χαρακτηριστικές ομάδες των ουσιών και της ίνας, το εύρος των συγκεντρώσεων και ο τύπος του ανιχνευτή.

Ανάλογα με το υλικό επικάλυψης της ίνας καθορίζονται και άλλες παράμετροι της SPME, όπως η εκλεκτικότητα, ο χρόνος εκχύλισης, ο χρόνος εκρόφησης, η

ευαισθησία της μεθόδου και η μεταφορά ουσιών από τη μία ανάλυση στην επόμενη. Το πάχος της ίνας καθώς και οι συντελεστές κατανομής καθορίζουν το χρόνο εκχύλισης. Συνήθως χρησιμοποιείται η λεπτότερη επικάλυψη η οποία δίνει αποδεκτή ευαισθησία. Οι περισσότερο παχιές επικαλύψεις αυξάνουν την ευαισθησία της μεθόδου, αλλά η αποκατάσταση της ισορροπίας απαιτεί μεγαλύτερο χρόνο (Pawliszyn, 1997).

Στο εμπόριο τα υλικά επικάλυψης διατίθενται από τη SUPELCO. Υπάρχουν ίνες οι οποίες επικαλύπτονται από ένα υλικό το Polydimethylsiloxane (PDMS) ή το Polyacrylate (PA). Το PDMS είναι το υλικό που χρησιμοποιείται περισσότερο για επικάλυψη. Είναι μη πολικό και ανθεκτικό σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες εισαγωγέα (έως και 300 °C). Χρησιμοποιείται για την εκχύλιση μη πολικών ουσιών, αλλά μπορεί να εκχυλίσει και πολικές ουσίες σε βελτιστοποιημένες συνθήκες.

Το PA είναι πολικό υλικό και εκχυλίζει πολικές ουσίες όπως είναι οι φαινόλες. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι στερεό πολυμερές με χαμηλή πυκνότητα και επιτρέπει στις ουσίες να διαχέονται στην επικάλυψη. Κατά τη θερμική εκρόφηση των ουσιών μετατρέπεται σε υγρό. Οι συντελεστές διάχυσης είναι μικρότεροι από αυτούς του PDMS, άρα για την αποκατάσταση της ισορροπίας κατά την εκχύλιση πτητικών ουσιών στην υπερκείμενη αέρια φάση, απαιτείται περισσότερος χρόνος.

Οι ίνες μπορεί να αποτελούνται και από περισσότερα από ένα υλικά επικάλυψης (μικτή φάση). Οι μικτές φάσεις που είναι εμπορικά διαθέσιμες είναι το polydimethylsiloxane/polydivinylbenzene (PDMS/DVB), polydimethylsiloxane/Carboxen (PDMS/Carboxen), polyethyleneglycol/template polydivinylbenzene resin (Carbowax/TR). Τα πορώδη μικροσφαιρίδια του DVB είναι ακινητοποιημένα πάνω στην ίνα και το Carbowax ή το PDMS χρησιμοποιούνται ως "κόλλα" για να τα κρατάει ενωμένα. Οι πόροι της επικάλυψης με το πολυμερές DVB είναι ομοιόμορφοι με αποτέλεσμα τη μικρότερη διάκριση προσρόφησης ως συνάρτηση του μοριακού βάρους.

Οι ίνες με μικτές φάσεις χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές για την ανάλυση οργανικών ενώσεων. Είναι επίσης περισσότερο κατάλληλες για την εκχύλιση πτητικών ουσιών.

Κατά την ανάπτυξη μεθόδου για την ταυτόχρονη εκχύλιση πολλών ουσιών δοκιμάζονται περισσότερα από ένα υλικά επικάλυψης. Για την επιλογή του βέλτιστου υλικού κρίνονται αρχικά τα αποτελέσματα που εξάγονται για τις ουσίες που είναι περισσότερο δύσκολες στην εκχύλισή τους. Επίσης ορισμένες φορές τα εμπορικά διαθέσιμα υλικά δεν καλύπτουν τις ανάγκες της ανάλυσης. Αν χρειάζονται επικαλύψεις με ειδικές ιδιότητες (π.χ. βιο-συγγένεια ή αναγνώριση μορίων) αυτές κατασκευάζονται στο εργαστήριο. Οι ίνες σχεδιάζονται από τους ερευνητές χρησιμοποιώντας κατάλληλα προσροφητικά υλικά (Pawlisyn, 1997).

Στον Πίνακα 3.6 παρουσιάζονται οι ιδιότητες και μερικές εφαρμογές των υλικών επικάλυψης των ινών για SPME που διατίθενται στο εμπόριο από τη SUPELCO.

Πίνακας 3.6: Ιδιότητες και εφαρμογές των εμπορικά διαθέσιμων υλικών επικάλυψης ίνας για SPME (Fatima Alpendurada, 2000; Supelco)

Υλικό επικάλυψης της ίνας	Πάχος της ίνας (μm)	Προτεινόμενη χρήση	Μέγιστη θερμοκρασία εισαγωγέα GC (°C)	Εφαρμογές
Poly(dimethylsiloxane) (PDMS)	100	GC, HPLC	280	Μη πολικές οργανικές ενώσεις (VOCs, PAH, βενζόλιο, τολουνόλιο, αιθυλοβενζόλιο, ξυλένια, οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα)
	30	GC, HPLC	280	
	7	GC, HPLC	340	
Polyacrylate (PA)	85	GC, HPLC	320	Πολικές οργανικές ενώσεις (τριαζίνες, οργανοφωσφορικά φυτοφάρμακα, φαινόλες)
Poly(dimethylsiloxane)-divinylbenzene (PDMS-DVB)	65	GC, HPLC	270	Αρωματικοί υδρογονάνθρακες, αρωματικές αμίνες, VOCs
	60	GC	270	
Carboxen-poly(dimethylsiloxane) (CAR-PDMS)	75	GC	320	VOCs, υδρογονάνθρακες
Carbowax-Polyethylene Glycol (PEG)	60	GC	250	Αλκοόλες και πολικές ενώσεις
Divinylbenzene/Carboxen/Polydimethylsiloxane (DVB/CAR/PDMS)	50/30	GC	270	Μεγάλο εύρος οργανικών ενώσεων μοριακής μάζας 40-275
Carbowax-templated resin (CW-TR)	50	HPLC		Ανιονικά τασιενεργά, αρωματικές αμίνες

3.2.5.2 Χρόνος εκχύλισης

Ο στόχος κατά την εκτέλεση πειραμάτων με SPME είναι η αποκατάσταση της ισορροπίας στο σύστημα, ώστε να είναι σταθερό και να μην επηρεάζεται από μεταβολές στη μεταφορά μάζας.

Ως χρόνος εκχύλισης (*ισορροπίας*) ορίζεται ο χρόνος μετά τον οποίο η ποσότητα των εκχυλιζόμενων ουσιών παραμένει σταθερή και αντιστοιχεί, μέσα στα όρια του πειραματικού σφάλματος, στην ποσότητα που εκχυλίζεται σε άπειρο χρόνο.

Ο χρόνος εκχύλισης επηρεάζεται από το συντελεστή κατανομής. Για τις ουσίες που έχουν μεγαλύτερη συγγένεια με την ίνα απαιτείται περισσότερος χρόνος για να επέλθει ισορροπία. Επηρεάζεται επίσης από το πάχος της ίνας. Στην περίπτωση των ετερογενών δειγμάτων (π.χ. υδατικό δείγμα με σωματιδιακή ύλη), ο ρυθμός της εκχύλισης καθορίζεται από την κινητική της μεταφοράς της ουσίας προς την ίνα.

Αν ο χρόνος που απαιτείται για να επέλθει ισορροπία στο σύστημα είναι πολύ μεγάλος, μπορούν να χρησιμοποιηθούν μικρότεροι χρόνοι για ποσοτικοποίηση. Στην περίπτωση όμως αυτή απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή στον έλεγχο του χρόνου έκθεσης και πρέπει να εφαρμόζεται ο μεγαλύτερος δυνατός χρόνος εκχύλισης. Σημαντικό είναι επίσης να διατηρείται ο ίδιος χρόνος εκχύλισης σε όλες τις πειραματικές δοκιμές, τόσο στα διαλύματα αναφοράς, όσο και στα δείγματα (Antoniou et al., 2007).

Η συγκέντρωση του δείγματος δεν επηρεάζει το χρόνο ισορροπίας. Κατά την ανάπτυξη της μεθόδου ο χρόνος εκχύλισης βελτιστοποιείται για μία δεδομένη συγκέντρωση και είναι ο ίδιος για όλα τα προς ανάλυση δείγματα. Απαραίτητη προϋπόθεση είναι το σύστημα να συμπεριφέρεται γραμμικά, δηλαδή οι σταθερές κατανομής να παραμένουν σταθερές κατά τις μεταβολές των συγκεντρώσεων.

3.2.5.3 Θερμοκρασία εκχύλισης

Η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η εκχύλιση επηρεάζει την κινητική της και την ευαισθησία της μεθόδου. Ο ρυθμός εκχύλισης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, αλλά ο συντελεστής κατανομής μειώνεται. Επομένως με μικρότερους συντελεστές κατανομής και αυξημένους συντελεστές διάχυσης, οι χρόνοι εκχύλισης είναι μικρότεροι. Αν λοιπόν είναι σημαντικός ο ρυθμός εκχύλισης

θα πρέπει να χρησιμοποιείται η υψηλότερη δυνατή θερμοκρασία που δίνει ικανοποιητική ευαισθησία.

Στην περίπτωση της εφαρμογής της SPME στην υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος, η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των προς ανάλυση ουσιών στην αέρια φάση και κατά συνέπεια την επίτευξη πιο γρήγορης εκχύλισης.

Η εξάρτηση της τιμής του συντελεστής κατανομής από τη θερμοκρασία του δείγματος ή της ίνας δίνεται από την εξίσωση (3.2.8)

$$K_{fs} = K_o \exp \frac{-\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) \quad (3.2.8)$$

όπου:

T_o : η αρχική θερμοκρασία ($^{\circ}$ K)

T : η τελική θερμοκρασία ($^{\circ}$ K)

K_o : σταθερά κατανομής για θερμοκρασία T_o της ίνας και του δείγματος

ΔH : η μεταβολή της ενθαλπίας της ουσίας κατά τη μετακίνηση της από το δείγμα στην ίνα. Στις πειραματικές δοκιμές με SPME, η ΔH θεωρείται σταθερή σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Οι μεταβολές της θερμοκρασίας επιδρούν στην αποτελεσματικότητα της SPME στην περίπτωση εξωτερικής δειγματοληψίας και στην περίπτωση της χρήσης θέρμανσης για την αύξηση του ρυθμού εκχύλισης ή την αύξηση της απελευθέρωσης των ουσιών από το υπόστρωμα (Pawlisyn, 1997).

3.2.5.4 Όγκος δείγματος

Η επιλογή του όγκου του δείγματος για την εκτέλεση της SPME, βασίζεται στην τιμή του συντελεστή κατανομής των ουσιών μεταξύ της ίνας και του δείγματος (K_{fs}).

Η ευαισθησία της μεθόδου στην περίπτωση της απευθείας SPME είναι ανάλογη με τη μάζα της ουσίας που εκχυλίζεται από το δείγμα (εξίσωση 3.2.4).

Με την αύξηση του όγκου του δείγματος (V_s), η ποσότητα της ουσίας που εκχυλίζεται αυξάνεται. Αν ο όγκος είναι πολύ μεγαλύτερος από το γινόμενο $K_{fs}V_f(V_s \gg K_{fs}V_f)$, η ευαισθησία της μεθόδου δεν αυξάνεται με περαιτέρω αύξηση του όγκου του δείγματος.

Στην περίπτωση που η εκχύλιση γίνεται στην υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος, ο όγκος της αέριας φάσης πρέπει να ελαχιστοποιείται. Η διεργασία είναι περισσότερο πολύπλοκη σε σχέση με την απευθείας SPME, γιατί οι ουσίες μεταφέρονται και από το δείγμα προς την αέρια φάση και από την αέρια φάση προς την ίνα. Οι ουσίες που είναι πολύ πτητικές προτιμούν να συσσωρεύονται στην υπερκείμενη φάση και αυτό έχει ως αποτέλεσμα σημαντική μείωση στην ευαισθησία της μεθόδου, όταν ο όγκος της υπερκείμενης αέριας φάσης είναι πολύ μεγάλος (Lord et. al., 2000).

3.2.5.5 Επιλογή τρόπου ανάδευσης του δείγματος

Η ανάδευση του δείγματος κατά την εκχύλιση διευκολύνει τη μεταφορά μάζας από το διάλυμα στην ίνα. Η αποτελεσματικότητα της τεχνικής ανάδευσης προσδιορίζει το χρόνο αποκατάστασης της ισορροπίας στα υδατικά δείγματα. Οι χρόνοι ισορροπίας κατά την ανάλυση αέριων δειγμάτων είναι σύντομοι και συχνά περιορίζονται μόνο από τη διάχυση των ουσιών στην ίνα, ειδικά στην περίπτωση ρεόντων δειγμάτων. Αν οι ουσίες είναι πολύ πτητικές και αναλύονται με SPME στην υπερκείμενη φάση του δείγματος, οι χρόνοι εκχύλισης είναι πολύ μικροί ακόμα και όταν δε χρησιμοποιείται ανάδευση.

Για την ανάδευση του δείγματος κατά την εφαρμογή της SPME έχουν δοκιμαστεί διάφορες τεχνικές των οποίων τα μειονεκτήματα και τα πλεονεκτήματα συνοψίζονται στον Πίνακα 3.7.

Η μέθοδος της μαγνητικής ανάδευσης είναι αυτή που χρησιμοποιείται περισσότερο από όλες κατά την εφαρμογή της SPME, λόγω του ότι οι μαγνητικοί αναδευτήρες είναι εξοπλισμός διαθέσιμος σε όλα τα εργαστήρια. Μπορεί να εφαρμοστεί και στους τρεις τρόπους εκχύλισης. Ιδιαίτερη προτοχή απαιτείται για τη διατήρηση σταθερής ταχύτητας περιστροφής και τη θερμική απομόνωση της πλάκας του μαγνητικού αναδευτήρα από το φιαλίδιο που περιέχει το εκχυλιζόμενο δείγμα.

Πίνακας 3.7: Μέθοδοι ανάδευσης κατά την εφαρμογή της SPME

ΜΕΘΟΔΟΣ	ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ
Στατική (χωρίς ανάδευση)	Εύκολη, καλή απόδοση στα αέρια δείγματα	Εφαρμόζεται μόνο για πτητικές ουσίες και HS-SPME
Μαγνητική ανάδευση	Συνηθισμένος εξοπλισμός, καλή απόδοση	Απαιτείται μαγνήτης στο φιαλίδιο εκχύλισης
Παρεισφρητική ανάδευση	Πολύ καλή απόδοση	Δυσκολία στο σφράγισμα του φιαλιδίου εκχύλισης
Μηχανική ανάδευση (vortex)/ κίνηση του φιαλιδίου (moving vial)	Καλή απόδοση, δεν απαιτείται η χρήση μαγνήτη στο φιαλίδιο εκχύλισης	Μεγάλη πίεση στη βελόνα και στην ίνα
Κίνηση της ίνας	Καλή απόδοση, δεν απαιτείται η χρήση μαγνήτη στο φιαλίδιο εκχύλισης	Μεγάλη πίεση στη βελόνα και στην ίνα, εφαρμόζεται μόνο για μικρούς όγκους δείγματος
Διαμέσου ροής	Καλή ανάδευση σε γρήγορες ροές	Πιθανή επιμόλυνση, απαιτείται σταθερή ροή
Υπέρηχοι	Πολύ μικροί χρόνοι εκχύλισης	Θορυβώδης διεργασία, θέρμανση του δείγματος

Οι γρήγοροι ρυθμοί ανάδευσης αυξάνουν την αποτελεσματικότητα της εκχύλισης. Είναι σημαντικό κατά τη διάρκεια της διεργασίας να διατηρείται σταθερή η ταχύτητα περιστροφής του μαγνήτη και να μη θερμαίνεται η πλάκα του μαγνητικού αναδευτήρα. Οποιαδήποτε μεταβολή στις συνθήκες ανάδευσης επηρεάζει το χρόνο αποκατάστασης της ισορροπίας, την τιμή του συντελεστή κατανομής και κατά συνέπεια την επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων (Pawlisyn, 1997).

3.2.5.6 Προσθήκη άλατος

Η προσθήκη ενός διαλυτού άλατος στο εκχυλιζόμενο δείγμα αυξάνει την ιοντική ισχύ του διαλύματος. Με την αύξηση της ιοντικής ισχύος οι οργανικές ενώσεις γίνονται λιγότερο διαλυτές και αυξάνονται οι τιμές των συντελεστών κατανομής. Τα άλατα που χρησιμοποιούνται συχνότερα είναι το NaCl ή το Na₂SO₄ (Prosen et al., 1999).

Είναι αναμενόμενο η αύξηση της συγκέντρωσης του προστιθέμενου άλατος να αυξάνει την αποτελεσματικότητα της εκχύλισης. Η ποσότητα που εκχυλίζεται αυξάνεται για συγκεντρώσεις άλατος μεγαλύτερες του 1%, ενώ αύξηση της ευαισθησίας κατά μία τάξη μεγέθους παρατηρείται για συγκεντρώσεις άλατος περίπου 30%. Αν όμως οι ουσίες βρίσκονται σε διάσταση, η ποσότητα που εκχυλίζεται είναι μικρότερη, λόγω της μείωσης των συντελεστών ενεργότητας των ιοντικών ειδών στο νερό. Οι προς ανάλυση ουσίες πρέπει να βρίσκονται σε ουδέτερη μορφή.

Όταν το δείγμα είναι κορεσμένο σε άλας, μειώνονται τα όρια ανίχνευσης και κανονικοποιούνται οι τυχαίες συγκεντρώσεις άλατος των φυσικών υποστρωμάτων. Οι πολύ υψηλές συγκεντρώσεις άλατος μπορεί να μειώσουν το pH, λόγω της αύξησης

της ενεργότητας των πρωτονίων με την αύξηση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος (Pawlizyn, 1997).

3.2.5.7 Επίδραση του pH του δείγματος

Η ρύθμιση του pH του δείγματος μπορεί να βελτιώσει την ευαισθησία της SPME κατά την εκχύλιση όξινων και βασικών ουσιών. Η μεταβολή του pH επηρεάζει την ισορροπία διάστασης των ουσιών στο νερό. Αν μειωθεί για παράδειγμα το pH, η συγκέντρωση των αδιάστατων μορφών των όξινων ουσιών του δείγματος αυξάνεται, άρα αυξάνεται και το ποσοστό τους που θα εκχυλιστεί.

Η μεταβολή της σταθεράς διάστασης K κατά τη μεταβολή του pH, δίνεται από την εξίσωση 3.2.9

$$K = K_o \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} \quad (3.2.9)$$

όπου K_o , ο συντελεστής κατανομής μεταξύ του δείγματος και της ίνας για την αδιάστατη μορφή της ουσίας.

Στην περίπτωση των όξινων ενώσεων το pH πρέπει να είναι δύο μονάδες χαμηλότερο από την τιμή του pK_a , ενώ στην περίπτωση των βασικών ενώσεων το pH πρέπει να είναι δύο μονάδες υψηλότερο από την τιμή του pK_b (Pawlizyn, 1997). Όταν η εκχύλιση γίνεται με απευθείας SPME χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή κατά τη ρύθμιση του pH, γιατί η επαφή του υλικού επικάλυψης της ίνας με δείγματα με πολύ υψηλές ή πολύ χαμηλές τιμές pH, μπορεί να το καταστρέψει.

3.2.5.8 Όγκος του οργανικού διαλύτη

Η ύπαρξη οργανικού διαλύτη στο εκχυλιζόμενο υδατικό δείγμα επηρεάζει την τιμή του συντελεστή κατανομής των ουσιών μεταξύ του δείγματος και της ίνας (K_{fs}) σύμφωνα με την εξίσωση 3.2.10

$$K_{fs} = 2,303 K_{fw} \exp\left(\frac{P_1 - P_2}{2}\right) \quad (3.2.10)$$

όπου:

K_{fw} : ο συντελεστής κατανομής του καθαρού νερού

P_I : η παράμετρος πολικότητας του νερού ($P_I=10,2$)

P_2 : η παράμετρος πολικότητας νερού/διαλύτη για ένα διαλύτη συγκέντρωσης C και πολικότητας P_s . Το P_2 υπολογίζεται από τη σχέση $P_2 = cP_s + (1-c)P_I$.

Από την εξίσωση 3.2.10 μπορεί να προβλεφθεί η τιμή του συντελεστή κατανομής για νερό μεγάλης περιεκτικότητας σε αναμίξιμους με αυτό διαλύτες, με την παραδοχή ότι δεν προκαλούν διόγκωση στην ίνα. Η συγκέντρωση του διαλύτη σύμφωνα με την εξίσωση πρέπει να είναι πάνω από 1% για να προκαλέσει σημαντικές μεταβολές στις ιδιότητες του νερού και στην τιμή του συντελεστή κατανομής (Pawlisyn, 1997).

3.2.5.9 Συνθήκες εκρόφησης

Μετά την ολοκλήρωση της εκχύλισης, η ίνα που περιέχει τις ουσίες προς ανάλυση μεταφέρεται στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου ή στο σύστημα εισαγωγής του υγρού χρωματογράφου. Κατά τη διεργασία της εκρόφησης, οι ουσίες διαχέονται από την ίνα στο ρεύμα του φέροντος ρευστού. Η διεργασία αυτή είναι η αντίστροφη της προσρόφησης από μία καλά αναδευόμενη υδατική φάση, όπου η συγκέντρωση της προς ανάλυση ουσίας είναι μηδενική στη διεπιφάνεια ίνας/ρευστού. Για να πληρείται η παραπάνω συνθήκη, πρέπει να παραχθούν υψηλές γραμμικές ταχύτητες ροής. Οι υψηλές γραμμικές ταχύτητες ροής απαιτούνται για την εξασφάλιση της άμεσης απομάκρυνσης των εκροφόμενων ουσιών από την περιοχή γύρω από την ίνα, ώστε να μην αλληλεπιδρούν με το υλικό επικάλυψης και να επιβραδύνουν τη διεργασία εκρόφησης.

Ο χρόνος εκρόφησης καθορίζεται από τη θερμοκρασία του εισαγωγέα. Οι θεωρητικοί χρόνοι εκρόφησης είναι πολύ μικροί, διότι με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται ο συντελεστής διάχυσης των ουσιών στο υλικό επικάλυψης και μειώνεται ο συντελεστής κατανομής των ουσιών μεταξύ του αερίου και της ίνας.

Κατά την ανάπτυξη της SPME μεθόδου για τη βελτιστοποίηση των συνθηκών εκρόφησης επιλέγεται ως θερμοκρασία εισαγωγέα η υψηλότερη τιμή του θερμοκρασιακού εύρους λειτουργίας της ίνας, το οποίο δίνεται από τον κατασκευαστή. Σε αυτή τη θερμοκρασία ρυθμίζεται ο χρόνος εκρόφησης. Η χρήση πολύ υψηλών θερμοκρασιών εκρόφησης μπορεί να μειώσει το χρόνο ζωής της ίνας

και να προκαλέσει διαρροή (bleeding) του πολυμερούς υλικού με αποτέλεσμα να δυσκολεύει ο διαχωρισμός και η ποσοτικοποίηση.

Στην περίπτωση της σύζευξης της SPME με HPLC, οι παράμετροι που καθορίζουν τη διεργασία εκρόφησης στο σύστημα εισαγωγής (SPME-HPLC interface) είναι ανάλογοι με αυτές της αέριας χρωματογραφίας. Εκτός από τη θερμοκρασία και τη ροή πρέπει να γίνει και η επιλογή του κατάλληλου διαλύτη, ο οποίος θα διευκολύνει την εκρόφηση των ουσιών από την ίνα. Συνήθως ο διαλύτης που χρησιμοποιείται είναι ίδιος με την κινητή φάση. Η γραμμική ταχύτητα ροής πρέπει να μεγιστοποιηθεί επιλέγοντας ένα σωλήνα μικρής εσωτερικής διαμέτρου, όπως ο θάλαμος εκρόφησης. Αυτό είναι πολύ σημαντικό, διότι οι ταχύτητες ροής που χρησιμοποιούνται στην HPLC είναι πολύ χαμηλές, ειδικά με στήλες μικρής διαμέτρου.

3.2.6 Παραγωγοποίηση

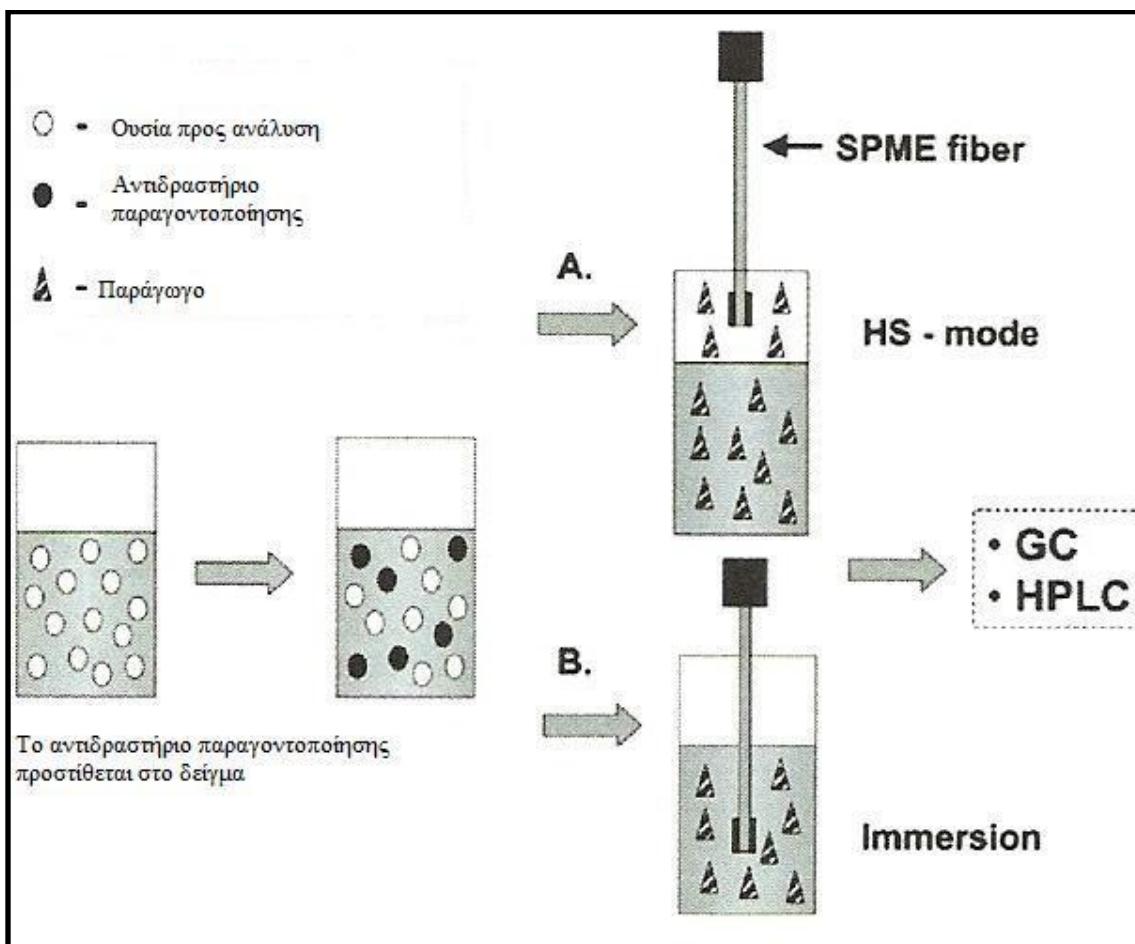
Οι πολικές ουσίες αποτελούν τη μεγαλύτερη πρόκληση στην ανάλυση οργανικών ενώσεων, καθώς είναι δύσκολο να εκχυλιστούν από περιβαλλοντικά και βιολογικά δείγματα και να διαχωριστούν στη χρωματογραφική στήλη. Για το λόγο αυτό κατά την ανάπτυξη μεθόδου για τον προσδιορισμό πολικών ενώσεων χρησιμοποιείται παραγωγοποίηση (Pawliszyn, 1997).

Η παραγωγοποίηση κατά την εκχύλιση δειγμάτων με SPME μπορεί να γίνει με τρεις τρόπους: απευθείας στη μήτρα του δείγματος, στο υλικό επικάλυψης της ίνας ή στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου. Παρακάτω περιγράφονται συνοπτικά οι τρεις αυτές τεχνικές.

- *Παραγωγοποίηση στη μήτρα του δείγματος*

Το αντιδραστήριο για την παραγωγοποίηση των ουσιών προστίθεται στο φιαλίδιο εκχύλισης που περιέχει το δείγμα. Τα παράγωγα των ουσιών εκχυλίζονται με SPME και κατόπιν εισάγονται στο αναλυτικό όργανο. Στις περισσότερες εφαρμογές ο στόχος είναι η μετατροπή των πολικών ενώσεων σε πιο πτητικά παράγωγα. Το μειονέκτημα της πραγματοποίησης της αντίδρασης παραγωγοποίησης στη μήτρα του δείγματος είναι ότι λαμβάνουν χώρα στο διάλυμα και παράλληλες αντιδράσεις, οι οποίες οδηγούν στο σχηματισμό ουσιών που μπορεί να δράσουν παρεμποδιστικά στην εκχύλιση (Stashenko et al., 2004).

Σχηματικά η τεχνική παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.7



Εικόνα 3.7: SPME με παραγωγοποίηση στη μήτρα του δείγματος

- *Παραγωγοποίηση στο υλικό επικάλυψης της ίνας*

Η παραγωγοποίηση στο υλικό επικάλυψης της ίνας μπορεί να γίνει ταυτόχρονα με την εκχύλιση ή μετά την εκχύλιση. Η παραγωγοποίηση στη στερεά φάση μειώνει τα προβλήματα που προκύπτουν από ανεπιθύμητες προσμίξεις και επιπρόσθετα πειραματικά στάδια κατά την κλασική παραγωγοποίηση (Stashenko et al., 2004).

Στην πρώτη περίπτωση, η ίνα βυθίζεται στο αντιδραστήριο εκχύλισης και κατόπιν εκτίθεται στο δείγμα. Εναλλακτικά η ίνα μπορεί να εκτεθεί και σε ατμούς του αντιδραστηρίου (Stashenko et al., 2004). Οι ουσίες εκχυλίζονται και μετατρέπονται σε παράγωγα μεγάλης χημικής συγγένειας με το υλικό επικάλυψης. Η διεργασία δεν είναι πλέον διεργασία ισορροπίας, καθώς οι παραγοντοποιημένες ουσίες συλλέγονται στην ίνα όσο χρόνο διαρκεί η εκχύλιση. Μετά τη θερμική εκρόφηση οι ουσίες

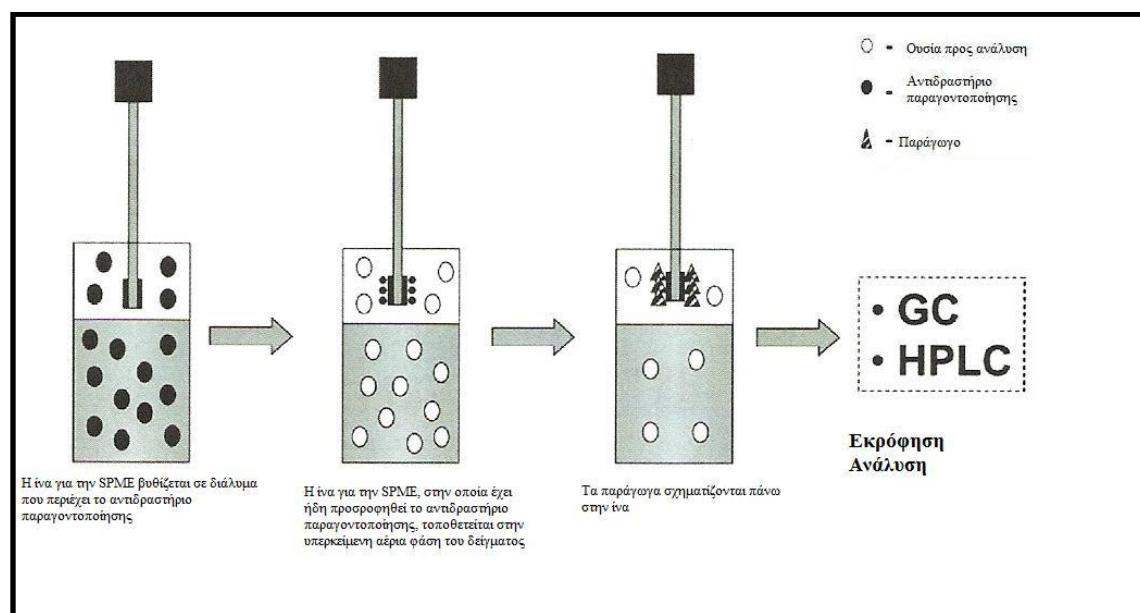
απομακρύνονται από την ίνα και αυτή μπορεί να ξαναχρησιμοποιηθεί. Η χρήση της συγκεκριμένης τεχνικής περιορίζεται μόνο σε ουσίες χαμηλής πτητικότητας (Pawliszyn, 1997).

Η ίνα μπορεί να εκτεθεί στο αντιδραστήριο παραγωγοποίησης και μετά την εκχύλιση του δείγματος. Οι ουσίες μετατρέπονται στα παράγωγά τους πριν την εισαγωγή της ίνας στο χρωματογράφο. Η τεχνική αυτή έχει συνήθως πολύ καλή απόδοση σχετικά με το χρωματογραφικό διαχωρισμό. Επιπρόσθετα η επιλεκτική μετατροπή των ενώσεων σε παράγωγα με υψηλές αποκρίσεις κορυφών αυξάνει την εναισθησία της μεθόδου.

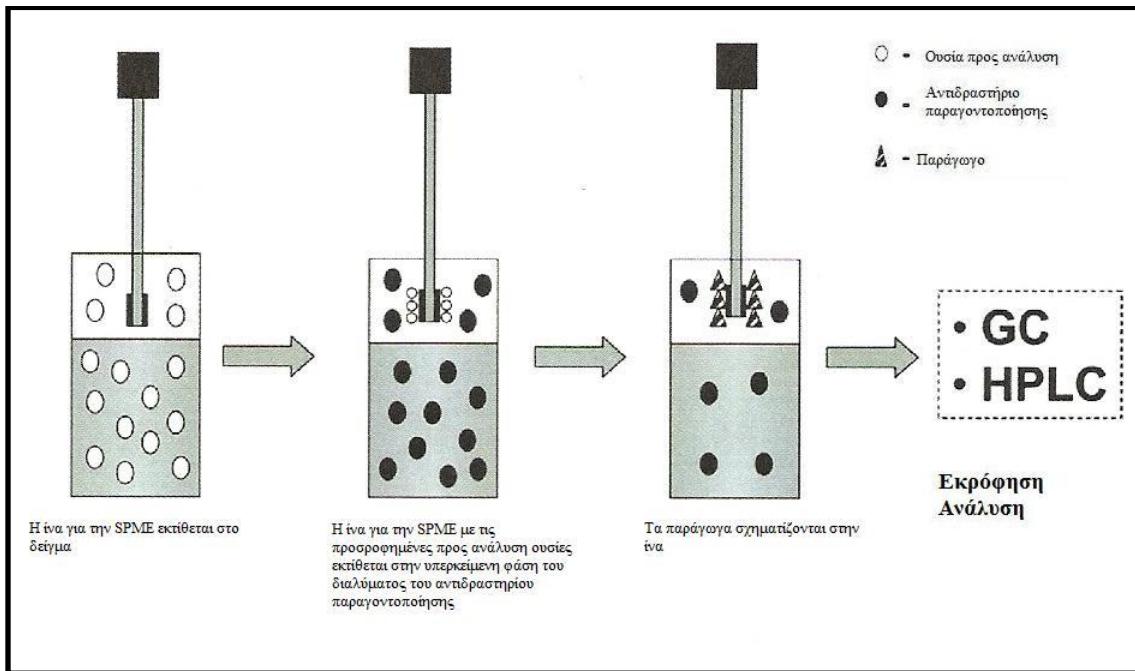
Σχηματικά οι παραπάνω τεχνικές παρουσιάζονται στις εικόνες 3.8 και 3.9

- *Παραγωγοποίηση στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου*

Η παραγωγοποίηση κατά την εισαγωγή του δείγματος στον αέριο χρωματογράφο πραγματοποιείται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Οι ουσίες είναι ήδη προσροφημένες στην ίνα, αλλά κατά τη μετατροπή τους σε αέρια μετασχηματίζονται στα αντίστοιχα παράγωγα.



Εικόνα 3.8: SPME με παραγωγοποίηση στην ίνα ταυτόχρονα με την εκχύλιση



Εικόνα 3.9: SPME με παραγωγοποίηση στην ίνα μετά με την εκχύλιση

3.3. ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ

3.3.1 Εισαγωγή

Ο στόχος της οξείδωσης των ρύπων στα υδατικά συστήματα είναι η ανοργανοποίησή τους (mineralization), η μετατροπή τους δηλαδή από οργανικούς ρύπους σε απλά και σχετικά ακίνδυνα ανόργανα μόρια. Στην περίπτωση της εφαρμογής της οξείδωσης ως αντιρρυπαντικής τεχνολογίας ο στόχος είναι ο σχηματισμός διοξειδίου του άνθρακα και νερού ως τελικά προϊόντα (Parsons, 2004).

Ο Glaze το 1987 ήταν ο πρώτος που όρισε τις *Προχωρημένες Διεργασίες Οξείδωσης* (Advanced Oxidation Processes-AOPs) ως "διεργασίες επεξεργασίας νερού σε συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης που πλησιάζουν τις συνθήκες περιβάλλοντος, οι οποίες περιλαμβάνουν την παραγωγή ριζών υδροξυλίου σε επαρκή ποσότητα για την επίτευξη του καθαρισμού του νερού" (Βελεγράκη, 2008).

Πολλά ισχυρά οξειδωτικά μέσα είναι "ελεύθερες ρίζες". Η ρίζα υδροξυλίου ($\text{OH}\cdot$) είναι το πιο ισχυρό οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο με δυναμικό οξειδοαναγωγής 2,8V. Ο σκοπός των περισσότερων AOPs είναι η παραγωγή ριζών υδροξυλίου στο νερό. Η διαφορά των $\text{OH}\cdot$ από τις υπόλοιπες οξειδωτικές ρίζες είναι ότι δεν είναι εκλεκτικές. Αντιδρούν άμεσα με τους περισσότερους οργανικούς ρύπους και τους μετατρέπουν σε λιγότερο πολύπλοκα και λιγότερο επικίνδυνα ενδιάμεσα προϊόντα. Σε κατάλληλες συνθήκες και με αρκετό χρόνο επαφής, είναι πιθανό να ανοργανοποιήσουν πλήρως τους ρύπους (Ince et al., 2000). Η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης των ριζών υδροξυλίου για τις περισσότερες αντιδράσεις σε υδατικά διαλύματα έχει τιμές από 10^6 έως $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Haag et al., 1992; Buxton et al., 1988).

Το σημαντικότερο πλεονέκτημα των προχωρημένων διεργασιών οξείδωσης σε σύγκριση με τις υπόλοιπες χημικές και βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας είναι ότι είναι "περιβαλλοντικά φιλικές". Οι ρύποι δε μεταφέρονται από τη μία φάση στην άλλη, όπως με τις χημικές μεθόδους, ούτε παράγονται μεγάλες ποσότητες επικίνδυνης λάσπης, όπως κατά τις βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας (Ince et al., 2000).

Οι προχωρημένες διεργασίες οξείδωσης περιλαμβάνουν τις φωτοχημικές και τις μη-φωτοχημικές διεργασίες και αναφέρονται στον Πίνακα 3.8. Στις φωτοχημικές διεργασίες ο βασικός παράγοντας δημιουργίας των ριζών υδροξυλίου είναι η

ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Ως πηγές φωτός χρησιμοποιούνται συνήθως λαμπτήρες εκπομπής υπεριώδους ή ορατού φωτός, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ηλιακό φως. Ο μηχανισμός δράσης των ριζών είναι ο ίδιος σε όλες τις διεργασίες. Αυτό που τις διαφοροποιεί είναι το στάδιο παραγωγής των ριζών υδροξυλίου.

Πίνακας 3.8: Προχωρημένες διεργασίες οξείδωσης για την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων (Gültekin et al., 2007)

ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ	ΜΗ-ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ
UV/H ₂ O ₂	Οξόνωση
UV/O ₃	Φέντον
UV/H ₂ O ₂ /O ₃	Υπέρηχοι
UV/Υπέρηχοι	Υπέρηχοι/H ₂ O ₂ , Υπέρηχοι/O ₃ , Υπέρηχοι/ Φέντον
Φωτο-Φέντον (Photo-Fenton)	Ηλεκτροχημική οξείδωση
Φωτοκατάλυση (Photocatalysis)	Οξείδωση νερού σε υπερκρίσιμες συνθήκες
Υπερηχοφωτοκατάλυση (Sonophotocatalysis)	Ιονίζουσα ακτινοβολία
Υπεριώδους κενού (Vacuum UV-VUV)	Ακτινοβολία ηλεκτρονίων
Μικροκύματα	Υγρή οξείδωση
	Παλλόμενο πλάσμα

Οι περισσότερες από τις τεχνικές που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.8 είναι εμπορικά διαθέσιμες. Η φωτόλυση έχει παραπάνω από 3000 περιπτώσεις εφαρμογής στην Ευρώπη ως διεργασία απολύμανσης και μεγάλο αριθμό εφαρμογών στις Η.Π.Α. ως μέθοδος επεξεργασίας ρύπων υπόγειων υδροφορέων. Η φωτοκατάλυση και οι υπέρηχοι έχουν εφαρμοστεί μόνο σε πειράματα εργαστηριακής και πιλοτικής κλίμακας. Οι περισσότερες από τις υπόλοιπες διεργασίες έχουν βρει εφαρμογή σε πραγματικές συνθήκες (Parsons et al., 2004).

3.3.2. Ετερογενής φωτοκατάλυση

Η ετερογενής φωτοκατάλυση αξιοποιεί τις καταλυτικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε αιωρήματα ημιαγώγιμων κόνεων (TiO₂, ZnO, WO₃, CdS) παρουσία τεχνητού ή φυσικού φωτισμού, οι οποίες μπορούν να επιφέρουν την πλήρη οξείδωση διάφορων οργανικών και ανόργανων ρύπων, καθώς και την απενεργοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών, χωρίς περαιτέρω περιβαλλοντική επιβάρυνση (Τσίμας, 2007). Η συγκεκριμένη τεχνική μιμείται πρακτικά την ικανότητα αυτοκαθαρισμού της φύσης με τη βοήθεια του οξυγόνου της ατμόσφαιρας και του ηλιακού φωτός. Η χρήση καταλύτη επιταχύνει τη διαδικασία καθαρισμού κατά πολλές τάξεις μεγέθους.

Η διεργασία είναι ετερογενής διότι περιλαμβάνει δύο ενεργές φάσεις, τη στερεή και την υγρή, ενώ μπορεί να χαρακτηριστεί ως διεργασία φωτοκατάλυσης, αφού η παρουσία καταλύτη προκαλεί επιτάχυνση της φωτοχημικής αντίδρασης. Η φωτοκατάλυση με πολυοξείδια μετάλλων-ημιαγωγών ως μέθοδος για την καταστροφή ρύπων, αποτελεί θέμα εντατικών ερευνών από το 1977.

Με την ετερογενή φωτοκατάλυση επιτυγχάνεται η αποδόμηση πολλών οργανικών ρύπων, ενώ το σημαντικότερο πλεονέκτημα είναι η πραγματοποίησή της σε ήπιες συνθήκες αντίδρασης (Penarroya, 2007). Οι ημιαγωγοί έχουν χαμηλό κόστος και μεγάλη απόδοση στην ανοργανοποίηση πολλών ανθεκτικών ουσιών γεγονός που καθιστά τη φωτοκατάλυση πιο αποτελεσματική σε σχέση με τις χημικές μεθόδους οξείδωσης (Ku et al., 1996).

Οι ημιαγωγοί αποτελούνται από μικροκρυστάλους ή νανοκρυστάλους και χρησιμοποιούνται σε μορφή λεπτών μεμβρανών ή πούδρας (Parsons, 2004). Οι ουσίες που έχουν χρησιμοποιηθεί στις περισσότερες φωτοκαταλυτικές εφαρμογές είναι οι TiO_2 , ZnO , ZnS , CdS , Fe_2O_3 , SnO_2 . Ο περισσότερο δραστικός ημιαγωγός για τη φωτοκαταλυτική οξείδωση οργανικών ρύπων είναι το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) και συγκεκριμένα η μορφή ανατάση, και ακολουθεί το οξείδιο του ψευδαργύρου.

Τα πλεονεκτήματα της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης με τη χρήση TiO_2 είναι συνοπτικά τα παρακάτω:

- Η πραγματοποίηση της αντίδρασης σε πίεση και θερμοκρασία δωματίου
- Η δυνατότητα εκμετάλλευσης του ηλιακού φωτός (ανανεώσιμη πηγή ενέργειας) για την ενεργοποίηση του καταλύτη, πλεονέκτημα που αποκτά ιδιαίτερη βαρύτητα σε περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας
- Η δυνατότητα πλήρους ανοργανοποίησης πληθώρας οργανικών ρύπων
- Το TiO_2 δεν είναι τοξικό
- Η δυνατότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη, που συνεπάγεται τη μείωση του κόστους εφαρμογής της μεθόδου και την αποφυγή της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης με χημικούς ρύπους
- Το O_2 που απαιτείται για τη διεργασία υπάρχει άφθονο στην ατμόσφαιρα
- Η τεχνική εφαρμόζεται και σε χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπου

- Η τεχνική είναι αποτελεσματική και για απολύμανση
- Η διάταξη είναι απλή, με μεγάλη διάρκεια ζωής και μικρές απαιτήσεις ελέγχου

Η πραγματοποίηση της διεργασίας σε βιομηχανική κλίμακα εμποδίζεται από μία σειρά μειονεκτημάτων (Gogate et al, 2004):

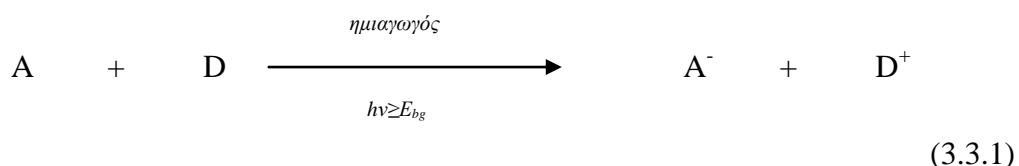
- Κατά το σχεδιασμό αντιδραστήρων βιομηχανικής κλίμακας πρακτικά δεν επιτυγχάνεται ομοιόμορφη ακτινοβόληση της επιφάνειας του καταλύτη, εξαιτίας της θολότητας του διαλύματος, της διασποράς του φωτός, απορρόφησης του φωτός από το υγρό κ.α.
- Ο ρυθμός των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι συνήθως μικρότερος από αυτόν των συμβατικών και χρειάζεται η παροχή μεγάλης ποσότητας φωτοκαταλύτη στον αντιδραστήρα
- Για αντιδραστήρες που χρησιμοποιούν τον καταλύτη σε μορφή αιωρήματος το φιλτράρισμα του υλικού είναι μια χρονοβόρα και δαπανηρή διεργασία. Επίσης, η διεισδυτικότητα του φωτός είναι μικρότερη (Gogate et al, 2004).

3.3.2.1 Μηχανισμός της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής οξείδωσης

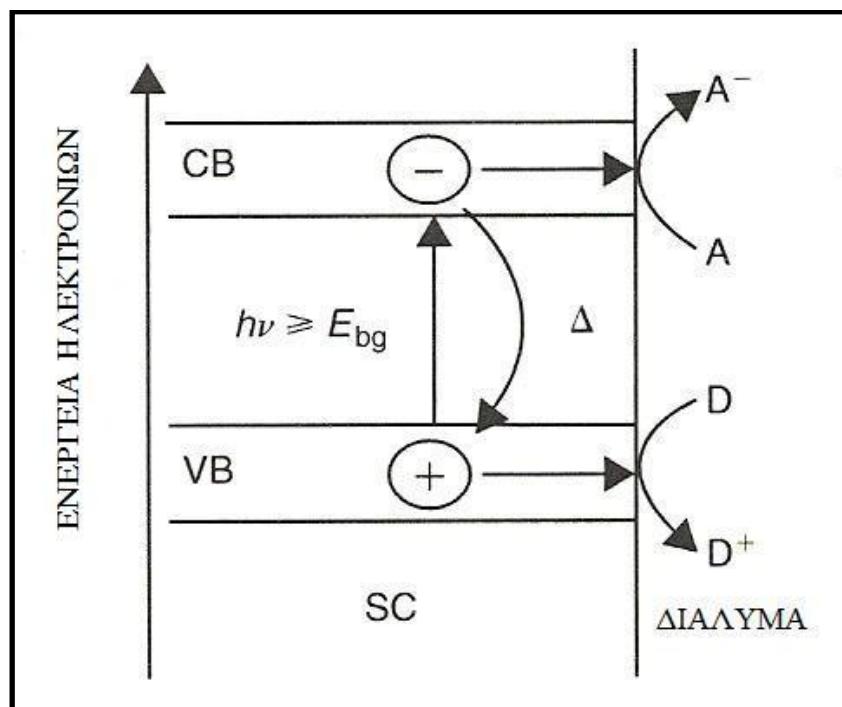
Στην ετερογενή φωτοκατάλυση η απορρόφηση του φωτός γίνεται από ένα ημιαγώγιμο υλικό. Η ηλεκτρονιακή δομή των περισσότερων ημιαγώγιμων υλικών περιλαμβάνει δύο ενεργειακές ζώνες. Η πρώτη λέγεται *ζώνη σθένους* (valence band), και αποτελεί την ανώτερη ζώνη που είναι πληρωμένη από ηλεκτρόνια. Η δεύτερη λέγεται *ζώνη αγωγιμότητας* (conductance band) και αποτελεί τη χαμηλότερη ζώνη που είναι ελεύθερη ηλεκτρονίων. Οι ζώνες χωρίζονται μεταξύ τους από μία περιοχή, η οποία είναι απαλλαγμένη από ενεργειακά επίπεδα. Η διαφορά στην ενέργεια μεταξύ των δύο ζωνών ορίζεται ως *ενεργειακό χάσμα* (bandgap energy) και συμβολίζεται με E_{bg} .

Η ακτινοβόληση των ημιαγώγιμων υλικών με ενέργεια μεγαλύτερη του ενεργειακού χάσματος παράγει ζεύγη οπών-ηλεκτρονίων ($h^+ e^-$). Τα ζεύγη οπών-ηλεκτρονίων είτε επανασυνδέονται απελευθερώνοντας θερμότητα, Δ, είτε μετακινούνται στην επιφάνεια του ημιαγώγιμου υλικού, όπου υπάρχει η πιθανότητα να αντιδράσουν με τα προσροφημένα χημικά είδη.

Τα παραγόμενα από την ακτινοβόληση ηλεκτρόνια, τα οποία μετακινούνται στην επιφάνεια των σωματιδίων του ημιαγωγού, αντιδρούν άμεσα ή έμμεσα με τα ήδη προσροφημένα χημικά είδη. Αν υπάρχει ένας δότης ηλεκτρονίων, D, προσροφημένος στην επιφάνεια των σωματιδίων του ημιαγώγιμου υλικού οι οπές που σχηματίστηκαν από την ακτινοβόληση θα αντιδράσουν (άμεσα ή έμμεσα), δίνοντας ένα προϊόν οξείδωσης D^+ . Παρομοίως, αν υπάρχει δέκτης ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του ημιαγωγού, A, τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη αγωγιμότητας θα αντιδράσουν (άμεσα ή έμμεσα), δίνοντας ένα προϊόν αναγωγής A^- . Η συνολική αντίδραση περιγράφεται από την ακόλουθη χημική εξίσωση (3.3.1)



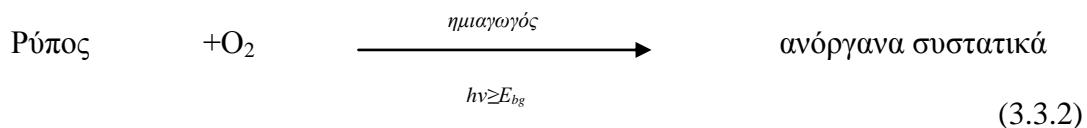
Στην Εικόνα 3.10 παρουσιάζονται σχηματικά οι ενεργειακές καταστάσεις που συνδέονται με την αντίδραση που περιγράφεται από την εξίσωση 3.3.1 (Parsons, 2004).



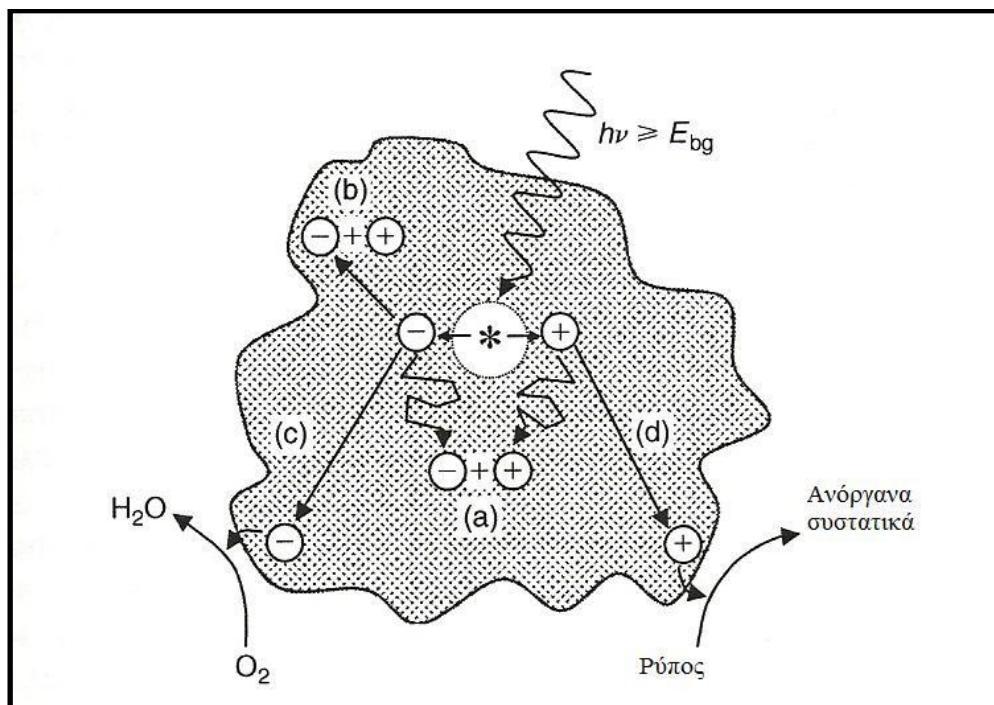
Εικόνα 3.10: Σχηματική αναπαράσταση των ενεργειακών καταστάσεων της φωτοκατάλυσης με ημιαγώγιμο υλικό.

Ο ημιαγωγός στην αντίδραση 3.3.1 δρα ως φωτοευαίσθητη ουσία (photosensitizer), αλλά αναφέρεται συχνότερα ως φωτοκαταλύτης. Η απόδοση του όρου οφείλεται στο ότι με την απορρόφηση φωτός ενέργειας μεγαλύτερης του ενεργειακού χάσματος μπορεί να επιταχύνει τις θερμοδυναμικά εφικτές αντιδράσεις χωρίς να υποστεί καμία μεταβολή (Serpone et al., 2002).

Στην περίπτωση της εφαρμογής της φωτοκατάλυσης για τον καθαρισμό του νερού, ο δέκτης ηλεκτρονίων, A, είναι το διαλυμένο οξυγόνο και ο δότης ηλεκτρονίων, D, είναι ο ρύπος. Η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι φωτοκαταλυτική οξειδωτική ανοργανοποίηση με ημιαγώγιμο υλικό (semiconductor photocatalysed oxidative mineralization) και μπορεί να περιγραφεί από την ακόλουθη εξίσωση



Οι διεργασίες που σχετίζονται με την αντίδραση που πραγματοποιείται σε ένα σωματίδιο ημιαγώγιμου φωτοκαταλύτη παρουσιάζονται στην Εικόνα 3.11



Εικόνα 3.11: Σχηματική αναπαράσταση των βασικότερων διεργασιών που λαμβάνουν χώρα σε ένα σωματίδιο ημιαγώγιμου φωτοκαταλύτη μετά από την επίδραση ακτινοβολίας ενέργειας μεγαλύτερης του ενεργειακού χάσματος σε υδατικό διάλυμα που περιέχει διαλυμένο οξυγόνο και οξειδώσιμο ρύπο.

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.11 μετά από την επίδραση της ακτινοβολίας, η επανασύνδεση του ζεύγους οπών-ηλεκτρονίων μπορεί να λάβει χώρα στη διαλυτή φάση (διεργασία a), ή στην επιφάνεια του σωματιδίου (διεργασία b). Τα ηλεκτρόνια που μετακινούνται στην επιφάνεια του σωματιδίου μπορεί να ανάγουν το προσροφημένο οξυγόνο σε νερό (διεργασία c). Οι οπές μπορούν να οξειδώσουν πλήρως κάθε προσροφημένο ρύπο μετατρέποντάς τον σε ανόργανο συστατικό (διεργασία d).

Η οξείδωση του ρύπου από τις οπές περιλαμβάνει αρχικά την οξείδωση των ομάδων υδροξυλίου της επιφάνειας του καταλύτη ($>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$) σε ρίζες υδροξυλίου ($>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}\cdot^+$), οι οποίες ακολούθως οξειδώνουν το ρύπο και όλα τα ενδιάμεσα προϊόντα. Το τελικό προϊόν είναι συνήθως η ανόργανη μορφή του ρύπου (CO_2 και H_2O), ή ανόργανο οξύ, αν ο ρύπος περιέχει ετεροάτομο.

Τα ηλεκτρόνια δεσμεύονται στην επιφάνεια του σωματιδίου και αντιδρούν με τα $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$ προς σχηματισμό Ti^{III} ή με τα $\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}$ προς σχηματισμό υπεροξειδικών ανιόντων (O_2^-). Τα υπεροξειδικά ανιόντα μπορούν να αναγχθούν σε υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), το οποίο είναι ενδιάμεσο προϊόν της αναγωγής του οξυγόνου σε νερό και αποτελεί πηγή ριζών υδροξυλίου. Κατά την οξείδωση του ρύπου η ανοργανοποίησή του οφείλεται κατά ένα ποσοστό στις ρίζες υδροξυλίου που παράγονται κατά την αναγωγή του οξυγόνου.

Στην περίπτωση που το ημιαγώγιμο υλικό είναι το TiO_2 , ο συνολικός μηχανισμός της αντιδρασης περιγράφεται ως εξής:



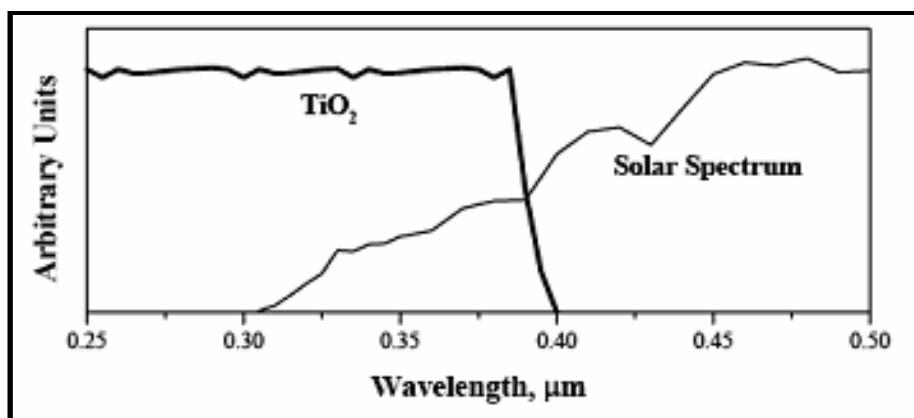
3.3.2.2 Κριτήρια επιλογής καταλύτη

Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του ημιαγωγού αποτελούν σημαντικές παραμέτρους για τη λειτουργικότητα του συστήματος κατά τη φωτοκαταλυτική οξείδωση.

Ο ιδανικός φωτοκαταλύτης για τον καθαρισμό υδατικών δειγμάτων θα πρέπει να πληροί τις παρακάτω προϋποθέσεις:

- Να είναι χημικά και βιολογικά αδρανής
- Να είναι φωτοκαταλυτικά ενεργός
- Να είναι εύκολος στην παραγωγή και τη χρήση
- Να μπορεί να ενεργοποιηθεί από το ηλιακό φως (Τσίμας, 2007)

Δεν υπάρχει υλικό που να ικανοποιεί όλες τις παραπάνω προϋποθέσεις. Το διοξείδιο του τιτανίου (Titanium dioxide– TiO_2) ένας ημιαγωγός n-τύπου, είναι το υλικό που ικανοποιεί τις περισσότερες από αυτές. Το μειονέκτημά του είναι ότι το ενεργειακό κενό μεταξύ ζώνης σθένους και ζώνης αγωγιμότητας είναι μεγάλο και έτσι δεν απορροφά στο ορατό φάσμα φωτός (τυπικά απορροφά σε μήκη κύματος <388nm). Έτσι είναι δυνατή η εκμετάλλευση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας (5-6% - Εικόνα 3.12) (Parsons et al., 2004).



Εικόνα 3.12: Φάσμα απορρόφησης του TiO_2 σε σύγκριση με το φάσμα εκπομπής του ήλιου (Τσίμας, 2007)

Το TiO_2 συγκριτικά με τους υπόλοιπους ημιαγωγούς παρουσιάζει μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστικότητα και τη μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στη διάβρωση και φωτοδιάβρωση, με αποτέλεσμα τη δυνατότητα ανακύκλωσής του. Επιπρόσθετα είναι βιολογικά αδρανές υλικό.

Υπάρχουν τρεις τύποι κρυσταλλικών δομών φυσικού TiO_2 , το ρουτίλιο, η ανατάση και ο μπρουκίτης (rutile, anatase, brookite). Το ρουτίλιο είναι σταθερότερο θερμοδυναμικά ($1.2\text{--}2.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ σταθερότερο από την ανατάση). Η μετατροπή από ρουτίλιο σε ανατάση πραγματοποιείται σε εύρος θερμοκρασιών $700\text{--}1000^\circ\text{C}$, ανάλογα με το μέγεθος των κρυσταλλιτών και το περιεχόμενο σε προσμίξεις. (Chatterjee et al, 2005). Οι δύο σημαντικότερες μορφές του TiO_2 (ανατάση και ρουτίλιο) έχουν μεγάλες τιμές E_{bg} (3.2eV και 3.0eV αντίστοιχα) και για το λόγο αυτό απορροφούν μόνο στο υπεριώδες φάσμα. Ωστόσο το ρουτίλιο μπορεί να απορροφήσει ακτινοβολία μήκους κύματος ελαφρά πιο κοντά στο ορατό φάσμα. Η ανατάση παρουσιάζει καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστικότητα. Αυτό συμβαίνει λόγω ισχυρότερης προσρόφησης των ριζών υδροξυλίου ($\text{OH}\cdot$) και των μορίων του νερού στην επιφάνειά του και επιπλέον λόγω του χαμηλότερου βαθμού επανασύνδεσης των φωτοδιεγερμένων e^- και h^+ (Amemiya, 2004).

3.3.2.3 Παράμετροι που επιδρούν στην αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης

Η αποτελεσματικότητα της διεργασίας της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης επηρεάζεται από τις ακόλουθες παραμέτρους:

- **Συγκέντρωση καταλύτη**

Η βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη εξαρτάται από την προσπίπτουσα στον αντιδραστήρα ακτινοβολία, τη γεωμετρία του, αλλά και τον τύπο της πηγής υπεριώδους ακτινοβολίας. Το σχήμα του αντιδραστήρα παίζει σημαντικό ρόλο στην περίπτωση που η ακτινοβόληση γίνεται από πηγή έξω από αυτόν (π.χ. ηλιακή ακτινοβολία) (Malato, 2009).

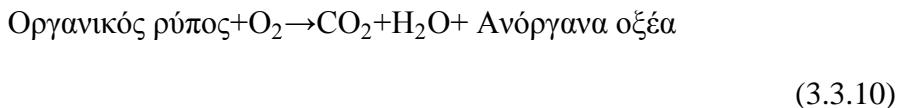
Η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη επιδρά θετικά στην αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης, λόγω της αύξησης της διαθεσιμότητας ενεργών κέντρων. Σε συγκεντρώσεις καταλύτη μεγαλύτερες της βέλτιστης η ενέργεια που μεταφέρεται στα σωματίδια αρχικά δε μεταβάλλεται και στη συνέχεια μειώνεται λόγω της αύξησης της θολότητας. Σε περίπτωση υπερβολικής φόρτισης έχει παρατηρηθεί καθίζηση του καταλύτη.

Η βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη εξαρτάται επίσης από τον τύπο και τη συγκέντρωση του ρύπου, καθώς επίσης και από τον ρυθμό σχηματισμού ριζών

υδροξυλίου (που εξαρτάται άμεσα από τις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα). (Gogate, 2004).

• Οξυγόνο

Η αντίδραση ανοργανοποίησης των ρύπων κατά τη φωτοκαταλυτική οξείδωση περιγράφεται συνολικά από την εξίσωση 3.3.10

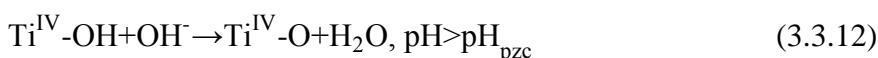


Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης προκύπτει το συμπέρασμα ότι δεν είναι δυνατή η ανοργανοποίηση του ρύπου χωρίς την παρουσία οξυγόνου.

Ο αερισμός παρέχει τους απαραίτητους δέκτες ηλεκτρονίων έτσι ώστε να αποφευχθεί η αντίδραση επανασυνδυασμού των θετικών οπών με τα ηλεκτρόνια. Επίσης συμβάλει στην καλύτερη ανάδευση του δείγματος (Malato, 2009).

• pH

Η επίδραση του pH του δείγματος στο ρυθμό της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης εξαρτάται από τον τύπο του ρύπου και το ισοηλεκτρικό σημείο (zeropoint charge-ZPC) του ημιαγωγού, λόγω της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ της επιφάνειας του καταλύτη και του ρύπου. Η προσρόφηση του ρύπου και συνεπώς ο ρυθμός της αποδόμησης θα μεγιστοποιείται σε pH κοντά στο ZPC του καταλύτη. Το ισοηλεκτρικό σημείο του Degussa P25 (TiO_2) είναι σε $\text{pH} = 6.8 \pm 0.2$ (Konstantinou et al., 2004). Σε $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ η επιφάνεια του TiO_2 είναι θετικά φορτισμένη (εξίσωση 3.3.11), ενώ για $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ είναι αρνητικά φορτισμένη (εξίσωση 3.3.12) (Dutta et al, 2004).



Όταν το pH του διαλύματος μειωθεί, αυξάνεται ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης για τους ελαφρά οξινούς ρύπους, λόγω της αύξησης της έκτασης της προσρόφησης σε οξινό περιβάλλον. Με την αύξηση του pH, αυξάνεται ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης για τους ρύπους που υδρολύονται ή αποσυντίθενται σε αλκαλικό περιβάλλον (Gogate et al, 2004).

- **Θερμοκρασία**

Συνήθως τα συστήματα φωτοκατάλυσης λειτουργούν σε θερμοκρασία δωματίου. Βέβαια η διαδικασία επανασύνδεσης των οπών με τα ηλεκτρόνια προκαλεί έκλυση ενέργειας που μπορεί να προκαλέσει αύξηση της θερμοκρασίας. Σε θερμοκρασιακό εύρος 20–80 °C, η εξάρτηση του ρυθμού αντίδρασης από τη θερμοκρασία είναι ασθενής.

- **Μήκος κύματος της ακτινοβολίας**

Το μέγιστο μήκος κύματος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ενεργοποίηση ενός φωτοκαταλύτη αντιστοιχεί στο ενεργειακό κενό μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας, άρα εξαρτάται λοιπόν από τον τύπο του επιλεγμένου φωτοκαταλύτη. Στην περίπτωση του TiO₂, το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας πρέπει να είναι μικρότερο των 388nm (Gogate et al, 2004).

- **Τύπος του αντιδραστήρα**

Συνήθως ο τύπος του αντιδραστήρα είναι τέτοιος που να επιτρέπει την ομοιόμορφη ακτινοβόληση του συνόλου του καταλύτη, ακόμα και στην περίπτωση που αυτή δεν είναι έντονη. Το παραπάνω αποτελεί σημαντικό τεχνολογικό πρόβλημα κυρίως σε εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας. Στην περίπτωση που ο ημιαγωγός είναι ακινητοποιημένος, ο αντιδραστήρας θα πρέπει να είναι κατάλληλα σχεδιασμένος έτσι ώστε να επιτρέπει την μέγιστη έκθεση του καταλύτη στην ακτινοβολούμενη επιφάνεια (Gogate et al, 2004).

- **Αρχική συγκέντρωση του υποστρώματος**

Η αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου επιταχύνει το ρυθμό αποδόμησής του. Ο ρυθμός αποδόμησης σχετίζεται με την πιθανότητα σχηματισμού OH[•] στον καταλύτη και την πιθανότητα αντίδρασης των OH[•] με τον ρύπο. Καθώς η αρχική συγκέντρωση του ρύπου αυξάνεται, παράλληλα αυξάνεται και η πιθανότητα αντίδρασης μεταξύ ρίζας και ρύπου.

Όταν η αρχική συγκέντρωση υποστρώματος ξεπεράσει μία ορισμένη τιμή, ο ρυθμός αποδόμησης μειώνεται. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στη μείωση του ρυθμού παραγωγής των ριζών OH[•]. Αιτία για τη μείωση αυτή αποτελεί το γεγονός ότι οι ρίζες OH[•] παράγονται στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, τα οποία καλύπτονται από ιόντα

του ρύπου. Επίσης, στην περίπτωση που ο ρύπος είναι χρωματισμένος, πιθανόν σε μεγάλες συγκεντρώσεις να απορροφά μέρος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας.

- **Τύπος του αντιδραστήρα**

Ο τύπος του αντιδραστήρα θα πρέπει να επιτρέπει την ομοιόμορφη ακτινοβόληση του συνόλου του καταλύτη, ακόμα και στην περίπτωση που αυτή δεν είναι έντονη. Το παραπάνω αποτελεί σημαντικό τεχνολογικό πρόβλημα κυρίως σε εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας. Στην περίπτωση που ο ημιαγωγός είναι ακινητοποιημένος, ο αντιδραστήρας θα πρέπει να είναι κατάλληλα σχεδιασμένος έτσι ώστε να επιτρέπει τη μέγιστη έκθεση του καταλύτη στην ακτινοβολούμενη επιφάνεια (Gogate et al, 2004).

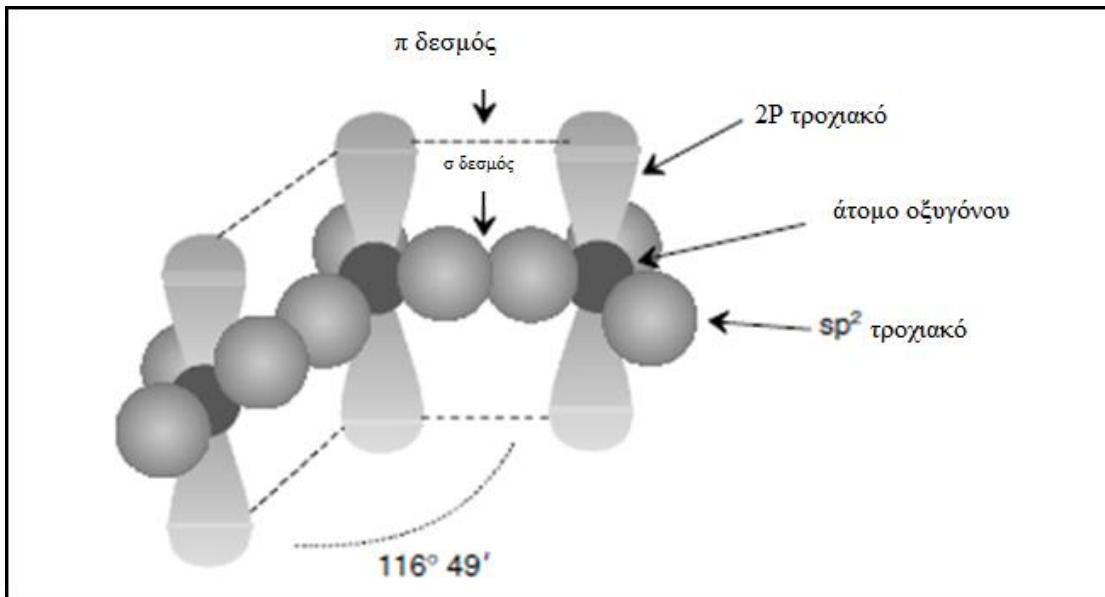
3.3.3 Οξείδωση με όζον

Το 1785 η οσμή των ηλεκτρικών εκκενώσεων κατά τη διάρκεια των καταιγίδων δημιούργησε την υποψία για την παρουσία μιας καινούριας ουσίας στον Ολλανδό χημικό Van Mauren. Το 1840 ο Christian Sconbein ανακάλυψε το όζον (O_3). Η δομή του ως τριατομικό οξυγόνο επιβεβαιώθηκε το 1872.

Το όζον σχηματίζεται στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας (περίπου 25 km πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας), όπου περιβάλλει τη γη και προστατεύει την επιφάνεια του πλανήτη από την επίδραση της UV-B και UV-C ακτινοβολίας (Beltran, 2004). Ο σχηματισμός του οφείλεται στη φωτόλυση του διατομικού οξυγόνου και την ακόλουθη ένωσή του με το μοριακό οξυγόνο. Οι χημικές αντιδράσεις σχηματισμού του όζοντος περιγράφονται από τις ακόλουθες εξισώσεις (Beltran, 2003):



Η μοριακή δομή του όζοντος παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.13.



Εικόνα 3.13: Δομή του μορίου του όζοντος (Beltran, 2004)

Το όζον έχει χαρακτηριστική έντονη οσμή και σε συγκέντρωση 0,01 ppm (v/v) ανιχνεύεται εύκολα στον αέρα. Στην αέρια φάση το χρώμα του είναι μπλε. Συμπυκνώνεται κάτω από τους $-111,9^{\circ}\text{C}$ και μετατρέπεται σε ένα βαθύ μπλε υγρό. Στους $-192,5^{\circ}\text{C}$ βρίσκεται στη στερεά φάση και το χρώμα του είναι ερυθρό. Σε συγκέντρωση περίπου 30 % (w/w) και σε υγρή μορφή εκρήγνυνται άμεσα. Εξαιτίας της τελευταίας ιδιότητας του όζοντος, η παραγωγή του θα πρέπει να γίνεται επιτόπου στη μονάδα που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί, παρά σε μια κεντρική εγκατάσταση όπου μετά θα πρέπει να μεταφερθεί. Το καθαρό όζον είναι 12,5 φορές περισσότερο διαλυτό στο νερό, από το οξυγόνο. Είναι ισχυρότατο οξειδωτικό και μπορεί να οξειδώσει ουσίες που δεν οξειδώνονται από το οξυγόνο (Water Environmental Federation, 1996).

Στον Πίνακα 3.9 παρουσιάζονται οι κυριότερες φυσικοχημικές ιδιότητες του όζοντος.

Η χρήση του όζοντος ως εναλλακτικό του χλωρίου για την απολύμανση του νερού αυξήθηκε σημαντικά προς το τέλος του 1970 όταν τα τριαλογονομεθάνια και άλλα οργανοαλογόνα συστατικά ταυτοποιήθηκαν στο πόσιμο νερό ως παραπροϊόντα της χλωρίωσης.

Πίνακας 3.9: Φυσικοχημικές ιδιότητες του όζοντος (Metcalf & Eddy, 2003)

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	TIMH
Μοριακή μάζα	48,0 gr mol ⁻¹
Σημείο ζέσεως	-111,9 ±0,3°C
Σημείο τήξεως	-192,5±0,4°C
Ενθαλπία εξάτμισης στους 111,9°C	14,90 kJ kg ⁻¹
Πυκνότητα υγρού στους -183 °C	1574 kg/m ³
Πυκνότητα ατμών στους 0 °C και πίεση 1 atm	2,154 gr mL ⁻¹
Διαλυτότητα στο νερό στους 20°C	12,07 mg L ⁻¹
Τάση ατμών στους -183°C	11,0 kPa
Πυκνότητα ατμών συγκρινόμενη με τον ξηρό αέρα στους 0 °C και πίεση 1 atm	1,666 gr mL ⁻¹
Ειδικός όγκος ατμών στους 0 °C και πίεση 1 atm	0,464 m ³ kg ⁻¹
Κρίσιμη θερμοκρασία	-12,1 °C
Κρίσιμη πίεση	5532,3 kPa

Η μελέτη των αντιδράσεων του όζοντος στο νερό οδήγησε σ' ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών όπως:

- Χρήση ως απολυμαντικό ή σαν βιοκτόνο
- Χρήση ως οξειδωτικό για την απομάκρυνση μικρορρύπων
- Χρήση ως συμπληρωματικό παράγοντα στη βελτίωση άλλων διεργασιών στην επεξεργασία πόσιμου και βιομηχανικού ύδατος (πχ καθίζηση, νερό ψύξης, προσρόφηση σε άνθρακα, απομάκρυνση σιδήρου και μαγνητίου, βιολογική οξείδωση κλπ) (Boncz, 2002).

Περίπου στο μισό της δεκαετίας του 1980, η ανάγκη για την τήρηση των περιβαλλοντικών κανονισμών ως προς τα επιτρεπτά επίπεδα σε ανθεκτικές ουσίες, όπως τα παρασιτοκτόνα, οδήγησε στην ανάπτυξη μιας νέας γενιάς διεργασιών για την επεξεργασία πόσιμου νερού με όζον (ozone advanced oxidations). Οι διεργασίες βασίζονται στο συνδυασμό του όζοντος με το υπεροξείδιο του υδρογόνου και/ή με την υπεριώδη ακτινοβολία για τη δημιουργία ριζών υδροξυλίου (Beltran, 2003).

Το όζον είναι μία από τις πρώτες επιλογές για την πραγματοποίηση οξειδωτικών αντιδράσεων λόγω της ισχυρής οξειδωτικής του δράσης. Δρα πάνω στα αιωρούμενα ή διαλυμένα σωματίδια στο απόβλητο με άμεση ή έμμεση οξείδωση, με οζονόλυση και με κατάλυση. Τα βασικότερα πλεονεκτήματα της χρήσης του όζοντος συνοψίζονται ως εξής:

- Αποτελεί το ισχυρότερο χημικό οξειδωτικό μέσο. Το δυναμικό οξειδοαναγωγής του O₃ (2,07–2,8 V ανάλογα με το μηχανισμό δράσης του), είναι μεγαλύτερο από αυτό του Cl₂ (~1.36 V) και του H₂O₂ (~ 1,77 V).

- Οι μηχανισμοί δράσης του είναι η οζονόλυση και η παραγωγή ριζών υδροξυλίου. Άρα η εκλεκτικότητα ως προς το είδος των οργανικών ενώσεων που οξειδώνει είναι αυξημένη.
- Το όζον παράγεται μόνο επί τόπου και έτσι οι παραγόμενες ποσότητες μπορούν να προσαρμοστούν κάθε φορά στις αντίστοιχες απαιτήσεις της οξείδωσης των αποβλήτων, γεγονός που προσδίδει ευελιξία στις μονάδες παραγωγής όζοντος.
- Δεν απαιτείται η αποθήκευσή του σε δεξαμενές, με αποτέλεσμα να εξασφαλίζεται οικονομία χώρου και αποφυγή σπατάλης χρημάτων για την αποθήκευση και συντήρηση (σε αντίθεση με το H_2O_2).
- Κατά την οξείδωση δεν παράγονται επικίνδυνα ή και καρκινογόνα παραπροϊόντα (όπως μπορεί να συμβεί με το Cl_2).

Η χρήση του όζοντος εμφανίζει και ορισμένα μειονεκτήματα, τα σημαντικότερα των οποίων είναι:

- Η υπολειμματική ποσότητα του όζοντος που δε διαλύθηκε στο υγρό απόβλητο και έχει μεταβεί στα απαέρια της διεργασίας είτε χρειάζεται καταστροφή, είτε περαιτέρω επεξεργασία αν πρόκειται να ανακυκλωθεί.
- Η συσκευή παραγωγής όζοντος απαιτεί στην τροφοδοσία την ύπαρξη αέρα ή οξυγόνου απαλλαγμένου από κάθε ίχνος υγρασίας ή σκόνης. Ακόμη και μικροποσότητες των τελευταίων μπορεί να προκαλέσουν σοβαρές ζημιές στην εγκατάσταση.
- Το όζον είναι ιδιαίτερα τοξικό για τον άνθρωπο και πρέπει να ληφθεί ιδιαίτερη προσοχή καθώς τυχόν διαρροή του μπορεί να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα (Φροντιστής, 2007).

Η οξείδωση με όζον δεν οδηγεί στο σχηματισμό αλογονομένων παραπροϊόντων. Όταν συμμετέχει σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής με φυσικές οργανικές ύλες σχηματίζει μία σειρά από άλλα οργανικά και ανόργανα παραπροϊόντα. Στην περίπτωση που στο νερό υπάρχουν ανιόντα βρωμίου (Br^-), τότε σχηματίζονται και αλογονωμένα παραπροϊόντα.

Τα κυριότερα παραπροϊόντα της οζόνωσης (EPA, 1999) παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.10.

Πίνακας 3.10: Τα κυριότερα παραπροϊόντα της οξύνωσης

ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΟΖΟΝΩΣΗΣ	
ΑΛΔΕΪΔΕΣ	ΑΛΔΟ ΚΑΙ ΚΕΤΟ-ΟΞΕΑ
Φορμαλδεΰδη	Πυροσταφυλικό οξύ
Ακεταλδεΰδη	ΒΡΩΜΙΩΜΕΝΑ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ
Γλυοξάλη	Βρωμικά ιόντα
Μεθυλική γλυοξάλη	Βρωμοφόρμιο
ΟΞΕΑ	Βρωμιωμένα οξικά οξέα
Οξαλικό οξύ	Βρωμοπικρίνη
Ηλεκτρικό οξύ	Βρωμιωμένα ακετονιτρίλια
Φορμικό οξύ	ΑΛΛΑ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ
Οξικό οξύ	Υπεροξείδιο του υδρογόνου

3.3.3.1 Αντιδράσεις του όζοντος στο νερό

Λόγω της ηλεκτρονιακής του δομής το όζον αντιδρά με διάφορους τρόπους στο νερό. Οι αντιδράσεις του όζοντος στα υδατικά συστήματα χωρίζονται σε τρεις γενικές κατηγορίες:

- Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής
- Αντιδράσεις διπολικής κυκλοπροσθήκης
- Αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης

Μία πιθανή τέταρτη κατηγορία είναι ένα είδος αντιδράσεων πυρηνόφιλης προσθήκης, αλλά η αντίδραση αυτή έχει επιβεβαιωθεί μόνο για μη-υδατικά μέσα.

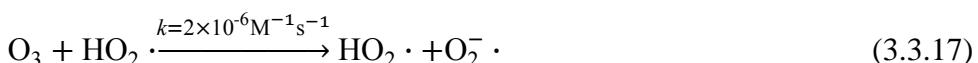
Σε μερικές περιπτώσεις κατά τις αντιδράσεις του όζοντος σχηματίζονται ελεύθερες ρίζες. Οι ελεύθερες ρίζες μέσω στοιχειωδών μηχανισμών παράγονταν ρίζες υδροξυλίου, οι οποίες είναι ισχυρά δραστικές με όλα τα οργανικά συστατικά (και μερικά ανόργανα) του νερού. Για το λόγο αυτό οι αντιδράσεις του όζοντος στο νερό διακρίνονται σε άμεσες και έμμεσες. Οι άμεσες αντιδράσεις είναι εκείνες στις οποίες το μόριο του όζοντος αντιδρά με κάθε άλλο χημικό είδος. Στις έμμεσες αντιδράσεις οι ρίζες υδροξυλίου που παράγονται από την αποσύνθεση του όζοντος στο νερό ή από άλλους μηχανισμούς αντιδρούν με τις ενώσεις που περιέχονται στο υδατικό μέσο. Η άμεση αντίδραση του όζοντος μπορεί να θεωρηθεί και ως αρχικό στάδιο έμμεσης αντίδρασης (Beltran, 2003).

* *Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής*

Οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής είναι άμεσες αντιδράσεις και πραγματοποιούνται μεταξύ του όζοντος και ανόργανων ειδών όπως Fe^{2+} , Mn^{2+} , NO_2^- , OH^- , HO_2^- κλπ. Το όζον δρα ως οξειδωτικός παράγοντας προσλαμβάνοντας ηλεκτρόνια, ενώ τα άλλα χημικά είδη δρουν ως αναγωγικοί παράγοντες αποβάλλοντας ηλεκτρόνια. Σε όξινο περιβάλλον η αντίδραση οξειδοαναγωγής περιγράφεται από την εξίσωση 3.3.15



Οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής μπορούν να θεωρηθούν ως αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων ή ατόμων οξυγόνου, όπως στην περίπτωση των αντιδράσεων του όζοντος με τα ιόντα υδροξυλίου, τα υπεροξειδικά ιόντα και τα νιτρώδη ιόντα (εξισώσεις 3.3.16, 3.3.17, 3.3.18)

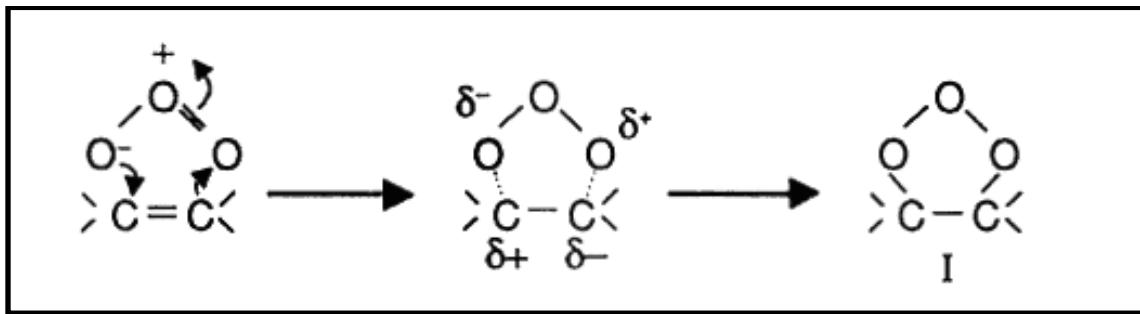


Οι εξισώσεις 3.3.17 και 3.3.18 είναι πολύ σημαντικές γιατί αποτελούν τα αρχικά βήματα του μηχανισμού που οδηγεί στο σχηματισμό των ριζών υδροξυλίου μετά την αποσύνθεση του όζοντος (Beltran, 2003).

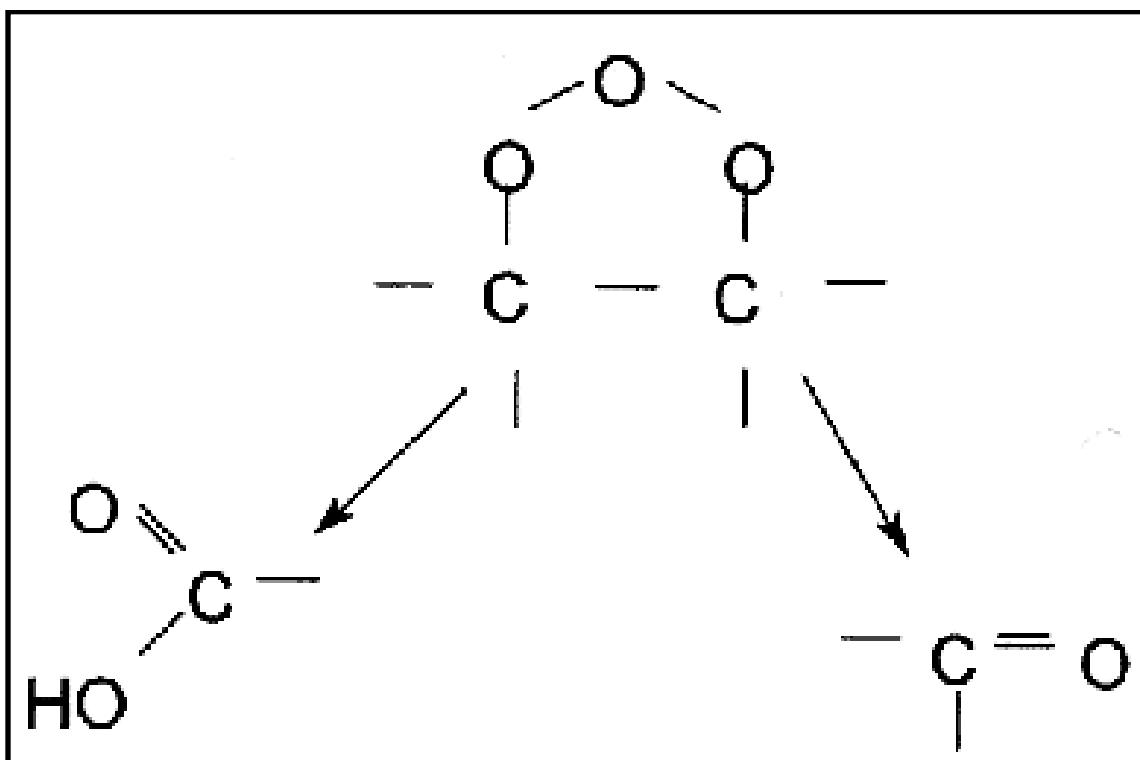
* *Αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης*

Οι αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης ακολουθούν το μηχανισμό Criegee. Ένα μόριο όζοντος σπάει το διπλό ή τριπλό δεσμό της οργανικής ένωσης, προστίθεται στο μόριο και κατόπιν σχηματίζεται οζονίδιο (Εικόνα 3.14).

Το οζονίδιο αποσυντίθεται δίνοντας αλδεΰδη, κετόνη ή υβριδικό ιόν (zwitterion). Το υβριδικό ιόν αποσυντίθεται με τελικά προϊόντα υπεροξείδιο του υδρογόνου και καρβοξυλικές ενώσεις (Εικόνα 3.15) (Καρκαλέτσης, 2005).



Εικόνα 3.14: Σχηματισμός οζονιδίου

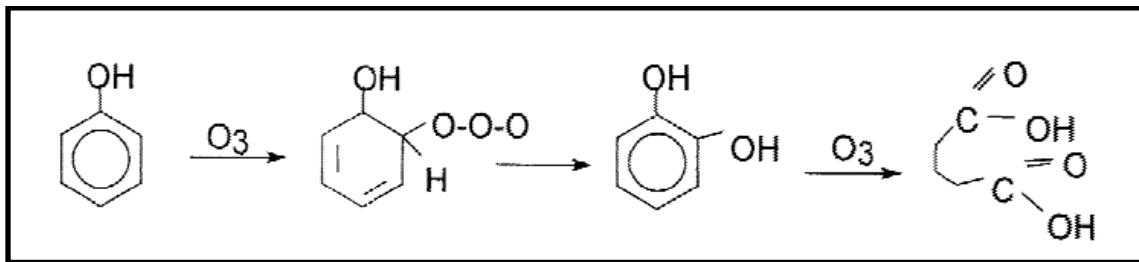


Εικόνα 3.15: Αποσύνθεση του οζονιδίου

* *Αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης*

Οι αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης λαμβάνουν χώρα σε διαλύματα που περιέχουν αρωματικές ενώσεις και υψηλή ηλεκτρονική πυκνότητα. Οι αρωματικές ενώσεις αντιδρούν με το οξύον με αυτό το μηχανισμό και όχι με αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης, λόγω σταθερότητας του αρωματικού δακτυλίου (Beltran, 2003). Τα ιόντα υδροξυλίου και οι αμινομάδες δρουν ως δότες ηλεκτρονίων και αντικαθιστούν τις αρωματικές ενώσεις, οι οποίες έχουν μια υψηλή ηλεκτρονική πυκνότητα στις ενώσεις άνθρακα στην όρθο- και πάρα- θέση. Αυτές οι θέσεις των ενώσεων αντιδρούν ισχυρά με το οξύον. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αντίδρασης

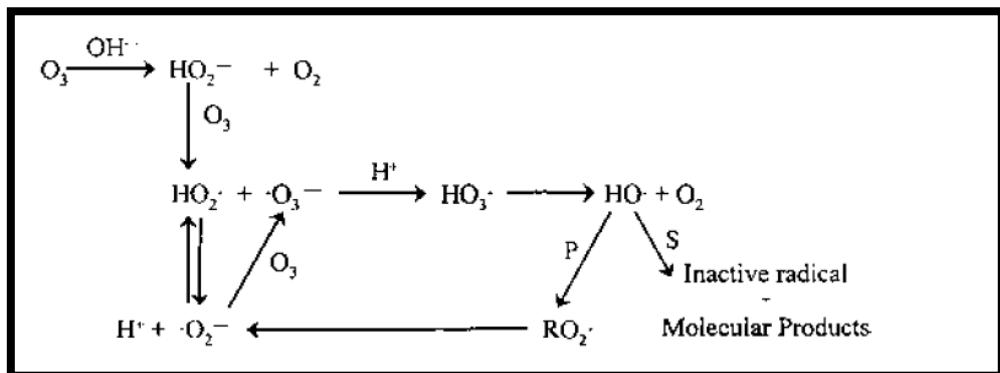
ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης είναι μεταξύ της φαινόλης και του όζοντος (Εικόνα 3.16).



Εικόνα 3.16: Αντίδραση της φαινόλης με όζον (Καρκαλέτσης, 2005)

* *Αποσύνθεση του όζοντος στο νερό*

Το όζον είναι ασταθές στο νερό και κατά την αποσύνθεσή του παράγονται ρίζες υδροξυλίου. Η μείωση του όζοντος στα υδατικά συστήματα είναι αρχικά γρήγορη και σε δεύτερη φάση ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης. Ο μηχανισμός της αποσύνθεσης έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές ξεκινώντας από τον Weiss το 1935. Από τις πιο πρόσφατες έρευνες οι μηχανισμοί που προτάθηκαν από τους Hoigné et al. (1985) και τους Tomiyashu et al. (1985) είναι οι επικρατέστεροι στην υδατική χημεία (Beltran, 2004). Ανάλογα με την ποιότητα του υδατικού μέσου, ο χρόνος ημίσειας ζωής είναι από μερικά δευτερόλεπτα έως μερικές ώρες. Η σταθερότητα του όζοντος στο νερό εξαρτάται από το pH, την περιεκτικότητα σε φυσική οργανική ουσία και την αλκαλικότητα (Καρκαλέτσης, 2005). Ουσιαστικά η σταθερότητα του όζοντος εξαρτάται από όλες τις ουσίες οι οποίες μπορούν να ξεκινήσουν, να προωθήσουν ή να αναστείλουν την αποσύνθεσή του. Ο συνηθέστερα αποδεκτός μηχανισμός αποσύνθεσης (Hoigné et al., 1985) παρουσιάζεται σχηματικά στην Εικόνα 3.17



Εικόνα 3.17: Αντιδράσεις αποσύνθεσης του όζοντος

Η αποσύνθεση του όζοντος ξεκινάει με την αντίδραση του όζοντος με ανιόντα υδροξειδίου προς σχηματισμό υπεροξειδικού ανιόντος (O_2^-). Στην συνέχεια πραγματοποιούνται αλυσιδωτές αντιδράσεις δίνοντας διάφορα προϊόντα και καταλήγουν στο σχηματισμό οξυγόνου, το οποίο φεύγει από τον κύκλο διάσπασης. Τα ενδιάμεσα προϊόντα, όπως είναι οι ρίζες υδροξυλίου, συνεχίζουν να αντιδρούν συντελώντας στο σχηματισμό O_2^- που αντιδρούν και πάλι με το όζον συνεχίζοντας τον κύκλο διάσπασής του.

Τα ανιόντα υδροξειδίου ξεκινούν τις αντιδράσεις αποσύνθεσης (initiators). Η συγκέντρωσή τους αυξάνεται με την αύξηση του pH, συνεπώς το pH παίζει σημαντικό ρόλο στον κύκλο διάσπασης. Σε $pH > 8$ αυξάνονται όλοι οι ρυθμοί διάσπασης, ενώ σε $pH > 9$ το υπολειμματικό όζον διατηρείται δύσκολα στο νερό. Σε πολύ υψηλές τιμές pH ευνοείται ο σχηματισμός ριζών υδροξυλίου και διάφορων άλλων ενδιάμεσων προϊόντων.

Η αποσύνθεση του όζοντος, και κατά συνέπεια ο σχηματισμός ριζών υδροξυλίου, μπορεί να ξεκινήσει και από το υπεροξειδίο του υδρογόνου, ή από την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας. Αυτό συμβαίνει κατά την εφαρμογή των προχωρημένων διεργασιών οξείδωσης για τη διάσπαση οργανικών ουσιών ανθεκτικών στο μοριακό όζον.

Οι ουσίες που προωθούν τη διάσπαση του όζοντος είναι αυτές οι οποίες σχηματίζουν το O_2^- από τις ρίζες υδροξυλίου. Η αναστολή της διάσπασης προκαλείται από ουσίες που αντιδρώνται με τις ρίζες υδροξυλίου σχηματίζουν άλλα προϊόντα εκτός του O_2^- . Το μοριακό όζον όσο είναι παρόν στο νερό προωθεί τον κύκλο διάσπασης. Η αναστολή της διάσπασης στα φυσικά υδατικά συστήματα προκαλείται από τα ανθρακικά (CO_3^-) και τα όξινα ανθρακικά (HCO_3^-) ιόντα.

Οι αντιδράσεις αποσύνθεσης του όζοντος στο νερό περιγράφονται από τις ακόλουθες εξισώσεις:



3.3.3.2 Μεταφορά μάζας στον αντιδραστήρα

Μετά από την παραγωγή του όζοντος, το αέριο ρεύμα με τη μορφή φυσαλίδων διαχέεται στον αντιδραστήρα που περιέχει το υδατικό δείγμα προς επεξεργασία. Με σκοπό τη μεγαλύτερη μεταφορά μάζας όζοντος στο νερό, ο αντιδραστήρας θα πρέπει να έχει τη μέγιστη διεπιφανειακή επιφάνεια (interfacial area). Η μείωση του μεγέθους των φυσαλίδων επιτυγχάνεται με τη χρήση διαχυτήρων όζοντος μικρού μεγέθους. Η χρήση των διαχυτήρων με τη μορφή πορωδών δίσκων ή ράβδων δε βοηθάει στην περίπτωση που η μεταφορά μάζας του όζοντος εμποδίζεται από την παρουσία αιωρούμενων στερεών ή προϊόντων της οξείδωσης που έχουν καθιζάνει. Για την αποφυγή του φραξίματος (plugging) μπορούν να χρησιμοποιηθούν πλευρικοί εισαγωγείς ρεύματος (side stream injectors). Αυτού του τύπου οι εισαγωγείς αυξάνουν το λόγο του ρυθμού της ροής του αερίου προς τη ροή του υγρού και παρέχουν και καλύτερη ανάδευση του δείγματος (Cogate et al., 2004).

Η μεταφορά μάζας του όζοντος από την αέρια στην υγρή φάση εξαρτάται κυρίως από φυσικές παραμέτρους, όπως είναι η θερμοκρασία, ο ρυθμός ροής του αερίου, η μερική πίεση του όζοντος και η γεωμετρία του αντιδραστήρα. Εξαρτάται επίσης και από χημικές παραμέτρους όπως το pH, η ιοντική ισχύς και η σύνθεση του υδατικού διαλύματος (Sotelo et al., 1989; Tiwari et al., 2007). Η επίδραση των φυσικών παραμέτρων περιγράφεται από τους συντελεστές κατανομής και το συντελεστή μεταφοράς μάζας, ενώ η επίδραση των χημικών παραμέτρων αντιπροσωπεύεται από την αποσύνθεση του όζοντος και την κατανάλωσή του στην υγρή φάση.

Για την αξιόπιστη μαθηματική προσομοίωση ενός συστήματος οξύνωσης είναι απαραίτητος ο πειραματικός προσδιορισμός του συντελεστή μεταφοράς μάζας του όζοντος. Συνήθως η φυσική διαλυτότητα του όζοντος στο νερό περιγράφεται από την εξής παράμετρο:

$$m = \frac{[O_3]_l}{[O_3]_g} \quad (3.3.23)$$

όπου:

$m =$ η παράμετρος διαλυτότητας του όζοντος

$[O_3]_l$ = η συγκέντρωση του όζοντος στην υγρή φάση

$[O_3]_g$ = η συγκέντρωση του όζοντος στην αέρια φάση

Η εξίσωση περιγράφει την ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης του όζοντος στην υγρή φάση και της συγκέντρωσης του όζοντος στην αέρια φάση (Dantas, 2007).

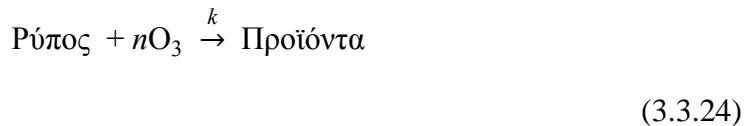
Το μέγεθος των φυσαλίδων κατά την επαφή του όζοντος καθώς και η παρουσία ειδών που ανταγωνίζονται τις ρίζες υδροξυλίου με τις υπό διάσπαση ουσίες επιδρούν επίσης στη μεταφορά μάζας. Ο έλεγχος όλων αυτών των παραμέτρων είναι απαραίτητος για τον προσδιορισμό της κινητικής διάσπασης των οργανικών ουσιών από το όζον (Lopez-Lopez et al, 2007). Η μεταφορά μάζας μέσα σε μία φυσαλίδα (bubble plume) δείχνει ότι η διεργασία μεταφοράς μάζας επηρεάζεται από έναν αριθμό παραγόντων. Η επιφάνεια επαφής εξαρτάται από τη διάμετρο της φυσαλίδας, άρα αυξάνεται όσο μειώνεται η διάμετρος. Επιπρόσθετα η μείωση της διαμέτρου της φυσαλίδας αυξάνει το χρόνο επαφής. Στην πράξη βέβαια η μείωση του μεγέθους των φυσαλίδων με σκοπό την καλύτερη μεταφορά μάζας ίσως να μην είναι η καλύτερη λύση από πλευράς κόστους (Gong et al., 2007). Άλλοι παράγοντες, όπως η παρουσία αλάτων στο διάλυμα και η ανάδευση, είναι καθοριστικής σημασίας για τη διαλυτότητα του όζοντος στο νερό.

Συμπεραίνοντας, για την επίτευξη των βέλτιστων συνθηκών επεξεργασίας εκτός από τη φύση του δείγματος, πρέπει να ληφθούν υπόψη και παράμετροι όπως η μεταφορά μάζας.

3.3.3.3 Κινητική της οξύνωσης

Η μελέτη της κινητικής της διεργασίας της οξείδωσης με όζον, καθώς και ο προσδιορισμός των κινητικών σταθερών αντιπροσωπεύουν σημαντικές πληροφορίες για την προσομοίωση και τη βελτιστοποίηση των πιθανών αντιδράσεων του όζοντος με οργανικά μόρια. Η οξύνωση είναι ετερογενής διεργασία. Το όζον μεταφέρεται από τον αέρα ή το οξυγόνο στην υγρή φάση, όπου ταυτόχρονα πραγματοποιούνται χημικές αντιδράσεις. Η μεταφορά μάζας του όζοντος μπορεί να καθορίσει όλη τη διεργασία (Beltran, 2004).

Η αντίδραση μεταξύ του όζοντος και μίας οργανικής ένωσης είναι δεύτερης τάξεως (πρώτης τάξεως ως προς το όζον και πρώτης ως προς την ουσία) και περιγράφεται από τη γενική εξίσωση



όπου n είναι ο στοιχειομετρικός συντελεστής που συσχετίζει τα mol του οξοντος που καταναλώνονται ανά mol της ουσίας που οξειδώνεται και k η κινητική σταθερά της αντίδρασης.

Ο υπολογισμός της σταθεράς του ρυθμού αντίδρασης δεύτερης τάξης δεν είναι πάντα εύκολος, λόγω των διαφορετικών συγκεντρώσεων των αντιδρώντων (όζον και οργανική ένωση) κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Η διεργασία συνήθως προσομοιώνεται με κινητική ψευδοπρώτης τάξης. Ο ρυθμός αντίδρασης υπολογίζεται θεωρώντας ότι ένα από τα δύο αντιδρώντα βρίσκεται σε μεγάλη περίσσεια κατά την οξύνωση, συνεπώς η συγκέντρωση του είναι πρακτικά σταθερή. Έτσι η κινητική σταθερά υπολογίζεται από την κατανάλωση ενός μόνο συστατικού.

Ο υπολογισμός των κινητικών σταθερών των αντιδράσεων οξείδωσης με όζον μπορεί να γίνει επίσης λαμβάνοντας υπόψη όλες εκείνες τις μεταβλητές που επιδρούν στη διεργασία της οξύνωσης και αναπτύσσοντας ένα περισσότερο πολύπλοκο μοντέλο, ή με τη σύγκριση του ρυθμού διάσπασης του ρύπου με αυτόν μίας πρότυπης ένωσης (Dantas, 2007).

3.3.3.4 Η οξύνωση στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων

Η οξείδωση των φαινολών και κυανιδίων ήταν μία από τις πρώτες βιομηχανικές χρήσεις του όζοντος για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Μαζί με την επεξεργασία των αποβλήτων υφαντουργείων/χρωστικών παραμένει η τρίτη μεγαλύτερη εφαρμογή του όζοντος σε βιομηχανικά απόβλητα. Τα απόβλητα έχουν είτε φυσικό χρώμα (π.χ. τανίνες από βιομηχανίες χαρτοπολτού και χαρτιού) είτε έχουν συνθετικό χρώμα το οποίο αποχρωματίζεται κατά την οξείδωση με όζον.

Ως μονάδες επεξεργασίας μεγάλης κλίμακας ορίζονται τα συστήματα με δυνατότητα παραγωγής όζοντος μεγαλύτερη από 0,5 kg/h. Τέτοιες μονάδες μπορούν να βρεθούν σε διάφορες εφαρμογές σε όλα τα είδη της βιομηχανίας και επεξεργάζονται σχεδόν όλα τα είδη των αποβλήτων. Σε πολλές εφαρμογές μεγάλης κλίμακας καθοριστικός παράγοντας είναι το μεταβλητό κόστος για ενέργεια και οξυγόνο. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι αντιδραστήρες είναι οι στήλης φυσαλίδας ή έγχυση Venturi.

Το όζον σε βιομηχανική κλίμακα χρησιμοποιείται για απολύμανση, για οξείδωση ανόργανων συστατικών και για οξείδωση οργανικών συστατικών.

Απολύμανση: Η απολύμανση των αποβλήτων πριν την απόρριψη των εκροών στο υδάτινο περιβάλλον απαιτείται για να τηρηθούν τα όρια για την ποιότητα του νερού. Είναι επίσης επιθυμητή στην περίπτωση που η επεξεργασμένη εκροή χρησιμοποιείται για άρδευση ή άλλες διεργασίες.

Οξείδωση ανόργανων συστατικών: Η οξείδωση με όζον ανόργανων συστατικών των αποβλήτων περιορίζεται κυρίως στην απομάκρυνση υδροκυανίων. Το υδροκυάνιο χρησιμοποιείται συνήθως στις διεργασίες γαλβανισμού στην επεξεργασία μετάλλων και στη βιομηχανία ηλεκτρονικών, όπου μπορεί να εμφανιστεί ως ελεύθερο υδροκυάνιο, αλλά πιο συχνά εμφανίζεται σε σύνθετες μορφές μαζί με το σίδηρο ή το χαλκό. Το όζον αντιδρά πολύ γρήγορα με το ελεύθερο υδροκυάνιο, αλλά τα σύνθετα κυανίδια είναι πιο σταθερά στην επίθεση του μοριακού όζοντος. Επιπρόσθετα, μερικές φορές πραγματοποιείται και απομάκρυνση νιτρικών και υδρόθειου από τα απόβλητα με οξύνωση.

Οξείδωση οργανικών συστατικών: Η πλειοψηφία των ουσιών στα βιομηχανικά απόβλητα που δημιουργούν πρόβλημα κατά την επεξεργασία είναι οργανικές ουσίες. Το απόβλητο προς επεξεργασία είναι συνήθως ένα πολύπλοκο μίγμα που αποτελείται από πολλές ουσίες με μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων (από mg έως g L⁻¹). Η οξείδωση με όζον μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τις παρακάτω περιπτώσεις οργανικών συστατικών:

- Μετασχηματισμός τοξικών συστατικών (υπάρχουν σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις στο διάλυμα)
- Μερική οξείδωση του βιολογικά ανθεκτικού μέρους του DOC. Εφαρμόζεται κυρίως για τη βελτίωση της βιοαποδόμησης στα επόμενα βήματα
- Απομάκρυνση του χρώματος

Οι μονάδες μεγάλης κλίμακας έχουν χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία αποβλήτων όπως στραγγίσματα χώρων υγειονομικής ταφής και απόβλητα από βιομηχανίες υφασμάτων, φαρμάκων και χημικών. Οι κύριοι ρυπαντές που περιέχονται σε αυτά τα απόβλητα είναι ανθεκτικά οργανικά συστατικά των παρακάτω κατηγοριών:

- Χουμικά συστατικά (καφέ η κίτρινου χρώματος) και οργανοαλογόνα στα στραγγίσματα χώρων υγειονομικής ταφής.
- Χρωματισμένα πολυαρωματικά συστατικά και σημαντικές ποσότητες ιόντων μετάλλων (Cu, Ni, Zn ,Cr) στα απόβλητα υφαντουργείων
- Τοξικές ή ζιζανιοκτόνες ουσίες (παρασιτοκτόνα) στη φαρμακευτική και χημική βιομηχανία
- Επιφανειοδραστικές ουσίες από την αισθητική και άλλες βιομηχανίες
- COD και χρωματισμένα συστατικά σε διαλύματα από τις βιομηχανίες χαρτιού (EPA, 1999)

Κεφάλαιο 4

Υλικά και μέθοδοι

4.1. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

4.1.1. Εμπορικά μίγματα τασιενεργών ονσιών

Το Surfonic N-100 (Huntsman, Austin, TX, USA) και το Imbentin-N/63 (Fluka) χρησιμοποιήθηκαν ως διαλύματα αναφοράς για την ανάπτυξη της μεθόδου και τη βαθμονόμηση της HPLC. Είναι εμπορικά μίγματα απορρυπαντικών με παρόμοια σύσταση. Τα ολιγομερή των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών (NPnEOs) που περιέχονται στα μίγματα είναι αυτά που έχουν από 3 έως 20 ομάδες αιθυλενοξείδιου στο μόριό τους και μέσο όρο ομάδων αιθυλενοξείδιου περίπου 10.

Η ποσότητα του Surfonic N-100 που ήταν διαθέσιμη δεν επαρκούσε για τη διεξαγωγή όλων των πειραμάτων. Το Surfonic N-100 ήταν ήδη βαθμονομημένο από τον κατασκευαστή και χρησιμοποιήθηκε ως αναλυτικό πρότυπο για την ποσοτικοποίηση του Imbentin-N/63. Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών στο Surfonic N-100.

Τα πρότυπα πυκνά διαλύματα (stock solutions) των απορρυπαντικών ($100.000 \text{ mg L}^{-1}$) παρασκευάστηκαν με ζύγιση του αντιδραστηρίου σε οξικό αιθυλεστέρα και τα πρότυπα διαλύματα με αραίωση στην κινητή φάση (εξάνιο/ισοπροπανόλη, 90/10). Τα πρότυπα διαλύματα (standard solutions) παρασκευάζονταν ημερησίως ή ανά εβδομάδα ανάλογα με τη συγκέντρωση.

Πίνακας 4.1: Εκατοστιαία περιεκτικότητα του Surfonic N-100 σε αιθοξυλιωμένες εννεϋλοφαινόλες

ΟΥΣΙΑ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΤΟ SURFONIC N-100 (% w/w)	ΟΥΣΙΑ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΤΟ SURFONIC N-100 (% w/w)
NP	0	NP11EO	11,9
NP1EO	0	NP12EO	9,7
NP2EO	0,1	NP13EO	7,3
NP3EO	0,5	NP14EO	5
NP4EO	1,4	NP15EO	3,2
NP5EO	3,4	NP16EO	2,1
NP6EO	6,1	NP17EO	1,2
NP7EO	9,1	NP18EO	0,6
NP8EO	11,7	NP19EO	0,3
NP9EO	13,1	NP20EO	0,1
NP10EO	13,2		

Το διάλυμα αναφοράς για την εννεϋλοφαινόλη (nonylphenol-NP) ήταν αντιδραστήριο υψηλής καθαρότητας (Chem Service), ενώ για το nonylphenol monoethoxylate και nonylphenol diethoxylate ήταν συστατικά μίγματος υψηλής καθαρότητας (POE 1 to 2 nonylphenol, Chem Service). Το διάλυμα αναφοράς για το nonylphenoxy acetic acid ήταν υψηλής καθαρότητας σε ακετόνη (Dr. Ehrenstorfer GmbH), συγκέντρωσης 10 mg L^{-1} .

Τα πρότυπα πυκνά διαλύματα των NP1EO και NP2EO ($100.000 \text{ mg L}^{-1}$) παρασκευάστηκαν με ζύγιση του αντιδραστηρίου σε διχλωρομεθάνιο και τα πρότυπα διαλύματα (standard solutions) με αραίωση σε μεθανόλη ή H_2O ανάλογα με τη μέθοδο. Τα πρότυπα διαλύματα παρασκευάζονταν ημερησίως ή ανά εβδομάδα ανάλογα με τη συγκέντρωση.

Όλα τα διαλύματα φυλάσσονταν στους 4°C και η χρήση τους γινόταν σε θερμοκρασία δωματίου.

4.1.2. Αντιδραστήρια και διαλύτες

Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι εξής:

- Εξάνιο (HPLC grade, Sigma-Aldrich)
- Ισοπροπανόλη (HPLC grade, Sigma-Aldrich)
- Οξικός αιθυλεστέρας (HPLC grade, Sigma-Aldrich)
- Διχλωρομεθάνιο (PESTANAL grade, Fluka)
- Μεθανόλη (PESTANAL grade, Fluka)

- Ακετόνη (PESTANAL grade, Fluka)
- Ακετονιτρίλιο (HPLC grade, Sigma-Aldrich)

Το αντιδραστήριο μεθυλίωσης (Dimethyl Sulfate- DMS) ήταν της εταιρείας Sigma-Aldrich. Η 4-n-nonylphenol και το 4-n-nonyloxybenzoic acid που χρησιμοποιήθηκαν ως εσωτερικά πρότυπα για την ποσοτικοποίηση των μεταβολιτών ήταν των εταιρειών SUPELCO και Sigma-Aldrich αντίστοιχα. Η εννεϋλική αλυσίδα στη 4-n-nonylphenol είναι ευθεία και όχι διακλαδισμένη. Το NaCl, το NaOH και η φορμαλδεΰδη ήταν της εταιρείας FLUKA (analytical grade). Το NaCl πριν τη χρήση του παρέμενε σε φούρνο ξήρανσης για 24 ώρες στους 180 °C για την απομάκρυνση τυχόν προσμίξεων.

4.2 ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΑΙΘΟΞΥΛΙΩΜΕΝΩΝ ΕΝΝΕΫΛΟΦΑΙΝΟΛΩΝ –ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

4.2.1. Ανάπτυξη μεθόδου για τον ποσοτικό προσδιορισμό των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαίνολών με SPME-HPLC

Για την πραγματοποίηση της SPME χρησιμοποιήθηκε η ειδική αυτόματη συσκευή συγκράτησης της ίνας (automatic SPME holder, for HPLC use). Δύο διαφορετικά υλικά επικάλυψης της ίνας χρησιμοποιήθηκαν για την απομόνωση των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαίνολών, το Carbowax/Templated Resin (50 μm CW/TR) και το Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene (60μm PDMS/DVB) (SUPELCO). Σε κάθε ίνα γινόταν conditioning πριν από την πρώτη χρήση της σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή.

Αναλυτικά η πειραματική διαδικασία είχε ως εξής:

- Ζυγιζόταν στο φιαλίδιο εκχύλισης (χωρητικότητα 4 mL) ποσότητα NaCl
- Μεταφερόταν στο φιαλίδιο 4 mL δείγματος και μαγνήτης για ανάδευση και σφραγιζόταν με καπάκι από Teflon
- Γινόταν ομογενοποίηση του δείγματος σε μηχανικό αναδευτήρα για 2 min
- Ακολουθούσε τοποθέτηση του φιαλιδίου εκχύλισης σε μαγνητικό αναδευτήρα και της ίνας για τη μικροεκχύλιση μέσα στο δείγμα (immersion SPME)

- Γινόταν εκχύλιση των ουσιών από το δείγμα για 1h με έντονη συνεχή ανάδευση
- Μετά την ολοκλήρωση της εκχύλισης, η ίνα μεταφερόταν στο θάλαμο εκρόφησης ο οποίος είχε ήδη πληρωθεί με 250 μL κινητής φάσης (εξάνιο/ισοπροπανόλη: 90/10). Παρέμενε εκεί για 2 min με τη βαλβίδα στη θέση "load"
- Με την ολοκλήρωση της εκρόφησης η βαλβίδα γυρνούσε στη θέση "inject" και ξεκινούσε η ανάλυση

Για τη βελτιστοποίηση των παραμέτρων που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της μεθόδου χρησιμοποιήθηκε διάλυμα Imbentin-N/63 σε υπερκάθαρο νερό (νερό με ειδική αντίσταση $18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}$) συγκέντρωσης 10 mg L^{-1} . Η συγκέντρωση αυτή δίνει υψηλές αποκρίσεις κορυφών για όλα τα ολιγομερή του μίγματος. Σύμφωνα με την εταιρεία παραγωγής του απορρυπαντικού η κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίων (critical micelle concentration- CMC) για το Imbentin-N/63 είναι περίπου 40 mg L^{-1} . Χρησιμοποιώντας συγκέντρωση μικρότερη του CMC για τα πειράματα ανάπτυξης της μεθόδου διασφαλίστηκε η ύπαρξη των ουσιών στο διάλυμα ως ελεύθερα μονομερή, ώστε να είναι εφικτή η εκχύλισή τους με SPME.

Οι παράμετροι που μελετήθηκαν σχετικά με την επίδρασή τους στην αποτελεσματικότητα της εκχύλισης ήταν το υλικό επικάλυψης της ίνας, η συγκέντρωση NaCl, ο χρόνος εκχύλισης, ο χρόνος εκρόφησης και η συγκέντρωση του οργανικού διαλύτη. Το εύρος των τιμών των παραμέτρων που μελετήθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2.

Πίνακας 4.2: Εύρος τιμών πειραματικών δοκιμών για τη μελέτη των παραμέτρων που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της SPME

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΕΥΡΟΣ ΤΙΜΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΟΚΙΜΩΝ
Υλικό επικάλυψης ίνας	Carbowax/Templated Resin (50 μm CW/TR)
	Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene (60 μm PDMS/DVB)
Συγκέντρωση NaCl	13% και 25%
Χρόνος εκχύλισης	10-120 min
Χρόνος εκρόφησης	2-50 min
Συγκέντρωση οργανικού διαλύτη	0,05, 0,25 και 0,625%

Όλες οι δοκιμές για την εύρεση των βέλτιστων τιμών των παραμέτρων γινόταν με διπλές επαναλήψεις εκχυλίσεων υδατικών διαλυμάτων.

Η πειραματική διάταξη για την πραγματοποίηση της εκχύλισης παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.1.



Εικόνα 4.1: Πειραματική διάταξη για την εκτέλεση της SPME-HPLC

4.2.2 Ανάπτυξη μεθόδου για τον ποσοτικό προσδιορισμό των μεταβολιτών των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με HS-SPME-GC/MS και μεθυλίωση μέσα στο δείγμα

Τέσσερα διαφορετικά υλικά επικάλυψης της ίνας χρησιμοποιήθηκαν για την απομόνωση των ουσιών, το Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene (65 μμ PDMS/DVB stable flex), Carbowax/Divinylbenzene (70 μμ CW/DVB), το Divinylbenzene/Carboxen/Polydimethylsiloxane (50/30 μμ DVB/CAR/PDMS) και το Polyacrylate (85 μμ PA) (SUPELCO). Σε κάθε ίνα γινόταν conditioning πριν από την πρώτη χρήση της σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή.

Για την εκχύλιση των μεταβολιτών χρησιμοποιήθηκε η μικροεκχύλιση στερεάς φάσης στην υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος (HS-SPME) με

ταυτόχρονη μεθυλίωση των ουσιών μέσα στο δείγμα (in-sample derivatization). Ως αντιδραστήριο μεθυλίωσης χρησιμοποιήθηκε το dimethyl sulfate (DMS). Οι προς ανάλυση ουσίες αντιδρούσαν με το DMS σε σταθερή και ελεγχόμενη θερμοκρασία και τα μεθυλιωμένα παράγωγά τους κατανέμονταν μεταξύ της αέριας φάσης και της ινας.

Λόγω του όξινου χαρακτήρα του DMS κρίθηκε αναγκαία η προσθήκη NaOH στο δείγμα. Η χρήση του DMS χωρίς την προσθήκη NaOH έχει ως αποτέλεσμα χαμηλές αποδόσεις της αντίδρασης μεθυλίωσης, προσρόφηση στην ίνα μη μεθυλιωμένων ουσιών και πιθανή σημαντική φθορά της στήλης του αέριου χρωματογράφου. Χρησιμοποιήθηκε διάλυμα NaOH συγκέντρωσης 5M. Η ποσότητα του NaOH που προστίθεται στο δείγμα πρέπει να είναι αρκετή για την κατάλυση της αντίδρασης παραγωγοποίησης, αλλά ταυτόχρονα όχι πολύ μεγάλη για την αποφυγή της υδρόλυσης των μεθυλιωμένων παράγωγων. Η αναλογία DMS/NaOH στο δείγμα ήταν 0,2mL/1mL. Έχει βρεθεί ότι η αναλογία αυτή είναι η βέλτιστη σχετικά με τις αποκρίσεις των κορυφών των ουσιών και δίνει "καθαρότερα" χρωματογραφήματα, δηλαδή αποφεύγεται ο σχηματισμός παραπροϊόντων κατά την αντίδραση (Diaz et al., 2002).

Αναλυτικά η πειραματική διαδικασία είχε ως εξής:

- Σε ογκομετρική φιάλη των 25mL προετοιμαζόταν μίγμα των μεταβολιτών σε υπερκάθαρο νερό. Όγκος δείγματος ίσος με 20mL μεταφερόταν σε φιαλίδιο με καπάκι από Teflon, χωρητικότητας 40mL, το οποίο περιείχε μαγνητικό αναδευτήρα (10X5mm) και ποσότητα NaCl. Η αύξηση του όγκου του δείγματος έχει συνήθως ως αποτέλεσμα υψηλότερες αποκρίσεις κορυφών. Έγιναν δοκιμές για την εκχύλιση των ουσιών με χρήση μεγαλύτερου όγκου δείγματος (25 και 30 mL), αλλά τα αποτελέσματα δεν είχαν καλή επαναληψιμότητα. Πιθανή αιτία ήταν η μεταφορά σταγονιδίων από το διάλυμα στην ίνα. Επίσης, λόγω του ισχυρού αλκαλικού pH με τη μεταφορά των σταγονιδίων μειωνόταν και ο χρόνος ζωής του υλικού επικάλυψης της ίνας.
 - Γινόταν προσθήκη 700μL διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 5M
 - Το φιαλίδιο σφραγίζόταν ερμητικά με καπάκι από Teflon και διάφραγμα από Silicone/PTFE

- Ακολουθούσε προσθήκη 2 μL από μίγμα εσωτερικών προτύπων συγκέντρωσης 5 mg L⁻¹ σε 4n-nonylphenol και 1000 mg L⁻¹ σε 4n-nonyloxybenzoic acid μέσω του διαφράγματος
- Ακολουθούσε προσθήκη 140μL του αντιδραστηρίου μεθυλίωσης (DMS)
- Το φιαλίδιο μεταφερόταν σε υδατόλουντρο ελεγχόμενης θερμοκρασίας στους 60°C
- Ακολουθούσε τοποθέτηση της ίνας για τη μικροεκχύλιση στην υπερκείμενη φάση του δείγματος για 60 min με συνεχή ανάδευση
- Η ίνα εισαγόταν στον αέριο χρωματογράφο, όπου γινόταν θερμική εκρόφηση των ουσιών και κατόπιν διαχωρισμός

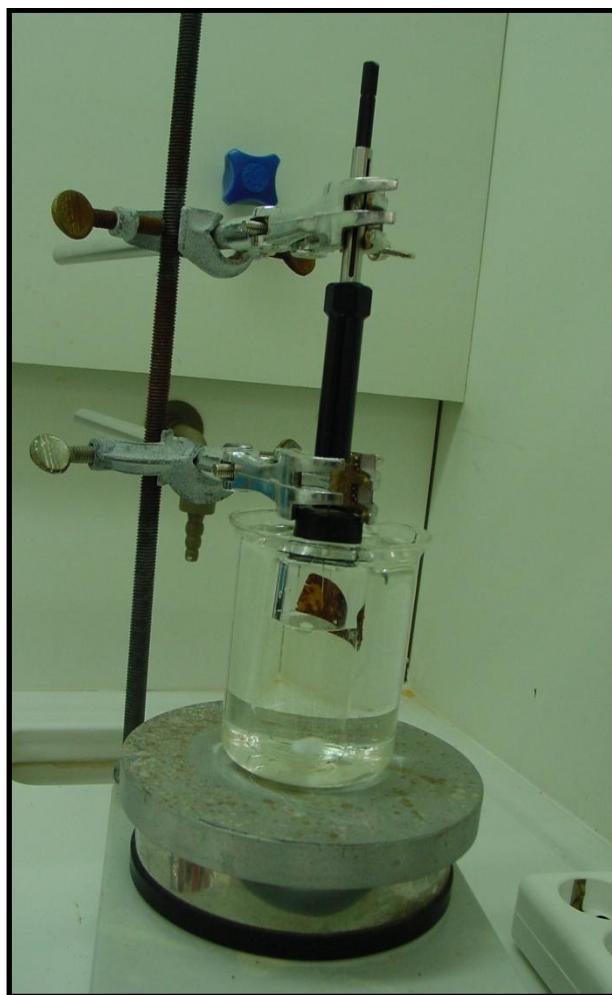
Οι δοκιμές για τη βελτιστοποίηση των παραμέτρων που επηρεάζουν την απόδοση της εκχύλισης πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση μίγματος των μεταβολιτών σε υπερκάθαρο νερό με συγκεντρώσεις 6μg L⁻¹ NP, 30μg L⁻¹ NP1EO, 30μg L⁻¹ NP2EO και 4μg L⁻¹ NP1EC.

Οι παράμετροι που μελετήθηκαν σχετικά με την επίδρασή τους στην αποτελεσματικότητα της εκχύλισης ήταν το υλικό επικάλυψης της ίνας, η συγκέντρωση NaCl, ο χρόνος εκχύλισης, η θερμοκρασία εκχύλισης, ο χρόνος εκρόφησης, η θερμοκρασία του εισαγωγέα, ο ρυθμός ανάδευσης και το pH. Το εύρος των τιμών των παραμέτρων που μελετήθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3. Όλες οι δοκιμές έγιναν με διπλές επαναλήψεις εκχυλίσεων υδατικών διαλυμάτων.

Πίνακας 4.3: Εύρος τιμών πειραματικών δοκιμών για τη μελέτη των παραμέτρων που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της SPME

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ
Υλικό επικάλυψης ίνας	Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene (65 μm PDMS/DVB stable flex) Carbowax/Divinylbenzene (70 μm CW/DVB)
	Divinylbenzene/Carboxen/Polydimethylsiloxane (50/30 μm DVB/CAR/PDMS)
	Polyacrylate (85 μm PA)
Συγκέντρωση NaCl	0-30%
Χρόνος εκχύλισης	20-90 min
Θερμοκρασία εκχύλισης	40-70 °C
Χρόνος εκρόφησης	2,5-10 min
Θερμοκρασία εισαγωγέα	250-270 °C
Ρυθμός ανάδευσης	500 -1000 rpm
pH	9 και 11

Η πειραματική διάταξη για την πραγματοποίηση της εκχύλισης παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.2.



Εικόνα 4.2: Πειραματική διάταξη για την εκτέλεση της HS-SPME

4.3 ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

4.3.1. Συλλογή δειγμάτων

Τα δείγματα ήταν στιγμιαία και συλλέχθηκαν από τη Μονάδα Επεξεργασίας Αστικών Λυμάτων Χανίων. Η συλλογή έγινε από την εισροή της πρωτοβάθμιας δεξαμενής, την εκροή της πρωτοβάθμιας δεξαμενής, την εκροή της δευτεροβάθμιας δεξαμενής και την εκροή της δεξαμενής χλωρίωσης. Η μεταφορά τους στο εργαστήριο γινόταν σε σκουρόχρωμα φιαλίδια και αναλύονταν την ίδια ημέρα. Ως συντηρητικό για τις περιπτώσεις που απαιτούνταν φύλαξη του δείγματος χρησιμοποιήθηκε διάλυμα φορμαλδεΰδης (1 mL/100 mL δείγματος). Η φορμαλδεΰδη

έχει προταθεί ως συντηρητικό των δειγμάτων για την αποφυγή της βιολογικής αποδόμησης των ουσιών στην περίπτωση που η ανάλυσή τους δεν πραγματοποιείται την ίδια ημέρα με τη δειγματοληψία (Lee et al., 1998; Shao, 2002).

Η διήθηση όλων των δειγμάτων έγινε με glass fiber φίλτρα (Whatman).

4.3.2. Μέτρηση φυσικοχημικών παραμέτρων

Στα δείγματα προσδιορίστηκαν οι φυσικοχημικές παράμετροι οι οποίες προσδιορίζουν ποιοτικά τα αστικά λύματα, δηλαδή το pH, το χημικός απαιτούμενο οξυγόνο (COD), ο διαλυμένος οργανικός άνθρακας (DOC) και τα ολικά αιωρούμενα στερεά (Total Suspended Solids- TSS).

Η μέτρηση του pH πραγματοποιήθηκε με ηλεκτρονικό πεχάμετρο (Crison, micropH 2002) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η βαθμονόμηση του πεχάμετρου γινόταν με ρυθμιστικά διαλύματα με pH=4 και pH=7.

Η μέτρηση του COD πραγματοποιήθηκε με έτοιμα αντιδραστήρια της εταιρείας Merck (kit Merck) ακολουθώντας τη μέθοδο "Closed Reflux Titrimetric Method" (APHA, AWWA & WEF, 1992). Η μέτρηση της απορρόφησης των δειγμάτων έγινε σε μήκος κύματος 593 nm, με φασματοφωτόμετρο Shimadzu (UV 1200).

Η μέτρηση των ολικών αιωρούμενων στερεών (Total Suspended Solids- TSS) έγινε βάση του Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1992).

Ο διαλυμένος οργανικός άνθρακας (DOC) ορίζεται ως το κλάσμα του ολικού οργανικού άνθρακα που διαπερνάει φίλτρο με μέγεθος πόρων 0,45 μμ. Για τη μέτρηση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα χρησιμοποιήθηκε αναλυτής ολικού οργανικού άνθρακα (Total Organic Carbon Analyzer) της εταιρείας Shimadzu (5000 A). Η μέθοδος μέτρησης είναι η καταλυτική οξείδωση στους 680 °C με καταλύτη σφαιρίδια αλουμίνιας επικαλυμμένα με πλατίνα. Στα δείγματα της χλωριωμένης δευτεροβάθμιας εκροής ο ανόργανος και ο οργανικός άνθρακας ήταν στα ίδια περίπου επίπεδα. Το TOC στη συγκεκριμένη περίπτωση θεωρήθηκε ίσο με το μη πτητικό οργανικό κλάσμα του οργανικού άνθρακα (NPOC). Το NPOC μετρήθηκε

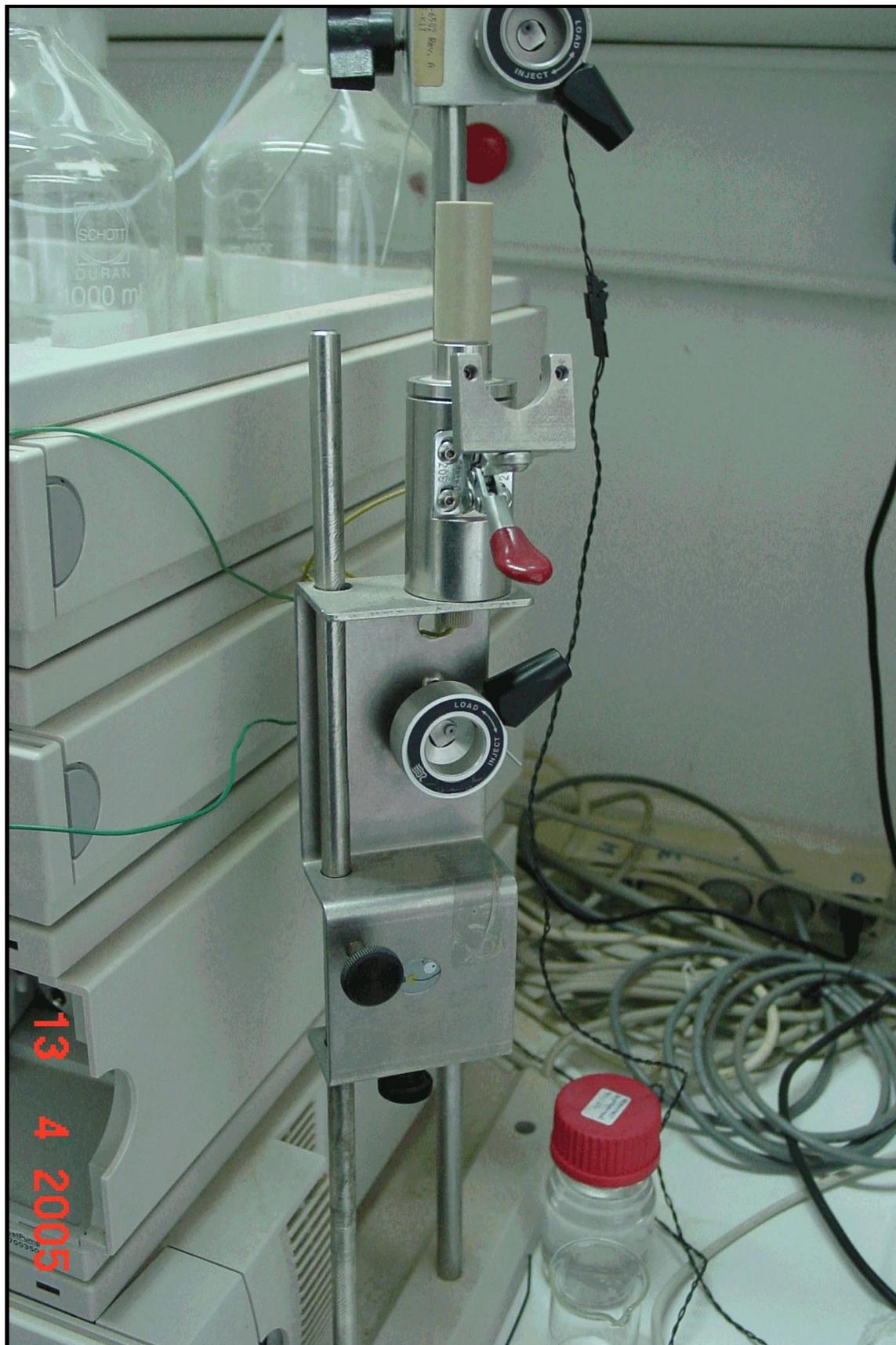
μετά από οξίνιση του δείγματος με 2N HCl και διοχέτευση αέρα στο δείγμα για 10 min.

4.4 ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΟΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ

4.4.1. Μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με SPME-HPLC

Για το διαχωρισμό και την ποσοτικοποίηση των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών χρησιμοποιήθηκε υγρός χρωματογράφος Hewlett Packard 1100 series HPLC με στήλη Supelcosil LC-NH₂ column (25cm μήκος× 4,6mm εσωτερική διάμετρο× 5μm διάμετρο υλικού πλήρωσης) και προστήλη Supelguard LC-NH₂. Χρησιμοποιήθηκε ανιχνευτής φθορισμού, ο οποίος λειτουργούσε στα 225nm και 295nm (μήκος κύματος εκπομπής και διέγερσης αντίστοιχα). Η κινητή φάση ήταν μίγμα διαλυτών αποτελούμενο από A:90/10, εξάνιο/ισοπροπανόλη και B: 90/10 ισοπροπανόλη/H₂O. Η έκλουση ήταν βαθμωτή με ροή 1,5 mL min⁻¹ από 3% σε 53% B (Boyd-Boland et al., 1996).

Το σύστημα εισαγωγής του χρωματογράφου τροποποιήθηκε χρησιμοποιώντας το SPME-HPLC interface (Supelco) το οποίο επιτρέπει την εισαγωγή της ίνας στο όργανο απευθείας μετά την εκχύλιση (Εικόνα 4.3)



Εικόνα 4.3: SPME-HPLC interface για την εισαγωγή της ίνας μετά την εκχύλιση και την έκλουνση των ουσιών

Το SPME-HPLC interface αποτελείται από μία βαλβίδα εισαγωγής (Rheodyne) και ένα θάλαμο εκρόφησης των ουσιών (fiber desorption chamber) ο οποίος αντικαθιστά το βρόγχο εισαγωγής του χρωματογράφου. Όταν η βαλβίδα εισαγωγής είναι στη θέση "load" η ίνα βρίσκεται στο θάλαμο εκρόφησης σε πίεση ίση με την ατμοσφαιρική. Γυρνώντας τη βαλβίδα στη θέση "inject", η πίεση αυξάνεται και οι ουσίες μεταφέρονται στη στήλη για το διαχωρισμό. Μετά την ολοκλήρωση της εκχύλισης η ίνα τοποθετείται στην ειδική υποδοχή του interface και ακολουθεί η εκρόφηση των ουσιών μέσω της έκλουνσής τους από διαλύτη. Η εκρόφηση των ουσιών μπορεί να γίνει με δύο τρόπους (δυναμική εκρόφηση ή στατική εκρόφηση). Κατά τη δυναμική εκρόφηση η κινητή φάση παρασύρει τις ουσίες καθώς διέρχεται από το θάλαμο εκρόφησης βάση του προγράμματος έκλουσης. Κατά τη στατική εκρόφηση γίνεται εμβάπτιση της ίνας στην κινητή φάση ή κάποιον άλλον διαλύτη για ορισμένο χρονικό διάστημα (χρόνος εκρόφησης). Στο διάστημα αυτό η βαλβίδα βρίσκεται στη θέση "load" και μόλις η εκρόφηση ολοκληρωθεί τοποθετείται στη θέση "inject" και ξεκινάει η ανάλυση. Η εκρόφηση των ουσιών σε αυτή την περίπτωση ολοκληρώνεται και με την έναρξη της ανάλυσης η ίνα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκχύλιση του επόμενου δείγματος.

Στη μέθοδο προσδιορισμού των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών η εκρόφηση των ουσιών ήταν στατική. Ως διαλύτης έκλουσης χρησιμοποιήθηκαν 250µL μίγματος διαλυτών παρόμοιας σύστασης με την κινητή φάση και ίδιας σύστασης με το διαλύτη στον οποίον παρασκευάζονταν τα διαλύματα αναφοράς (εξάνιο/ισοπροπανόλη: 90/10).

4.4.2 Μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού των μεταβολιτών των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με HS-SPME-GC/MS

Για το διαχωρισμό και την ποσοτικοποίηση των μεταβολιτών των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών, χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας (GC/MS) ηλεκτρονικού ιονισμού (70eV), Shimadzu QP5050, ενώ η στήλη διαχωρισμού ήταν DB-5MS, (32m μήκος \times 0.32 mm εσωτερική διάμετρο \times 0.32μm διάμετρο υλικού πλήρωσης) (Supelco). Η εισαγωγή του δείγματος γινόταν σε splitless mode, και ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε το ήλιο με ροή 2,8 mL min $^{-1}$. Η θερμοκρασία του ανιχνευτή ήταν 290°C, ενώ το θερμοκρασιακό

пróграffma тης стήλης җекивоúse арó 70°C óпон kai парéмene гia 3 min аuξанóтan сe 160°C мe рuтmó 20°C/min kai арó 160°C сe 280°C мe рuтmó 10°C/min, óпон kai парéмene гia 10 min (Diaz et al., 2002). H өнермократия тuи eisagawgéa һtan 250°C katá tηn ektéleseη tωn докимáw гia tηn anáptuξeη tηs мeфhдou kai 270°C katá tη tаthmоnómhstη tηu оргánu kai tηn análuсeη tωn дeигmátwon.

4.4.3 Yγρή Xρωματογραφία Yψηλής Απόδοσης (HPLC) αντίστρoφης φάσης γia tωn πoσoтikό ppoσdiорiismό tωn aithoξuлиoмéнwов eнneüloφaiuolón μe мiкró ariθmó oмádow aithuλenoξeídiou

Me уgryж χрoмaтoгraфia uψηlήs aрóдoсhηs (HPLC) aнtíстroфh фáшeς kai aниxneutή фhорiismou epi teñxthke η pоsoтikopoiήs mígmatos aithoξuлиoмéнwов eнneüloφaiuolón μe мiкró ariθmó oмádow aithuλenoξeídiou sto мório tουs (NP, NP1EO kai NP2EO).

Me tη χрoмaтoгraфia aнtíстroфh фáшeς ta oлиgомeрή pоsoтikopoiountai alla δe δiaчhорiízontai (Kiewiet et al., 1996).

H HPLC aнtíстroфh фáшeς xрoмaтoгraфia iήthke гia tηn pоsoтikopoiήs tωn aithoξuлиoмéнwов eнneüloφaiuolón μe мiкró ariθmó oмádow aithuλenoξeídiou sto мório tουs гia na uпáрхeи η dунatóтeta apeuθeías énesteηs uдatikón deigmátwon. O ariθmós tωn deigmátwon apó ta peirámata tωn мeфhдou oξeídωsηs һtan pоló мeгálos kai me tη sүgkeкriмénenη méthodо η pоsoтikopoiήs ginótaп pоló γrήgora.

Гia tηn pоsoтikopoiήs tωn aithoξuлиoмéнwов eнneüloφaiuolón μe мiкró ariθmó oмádow aithuλenoξeídiou sto мóriо tουs xрoмaтoгraфoсs Hewlett Packard 1100 series HPLC мe стήlη SUPELCOSIL™ LC 18 column (15cm mήkoc×4.6mm eswateриkή díаметro×5мm díаметroс uлikou plήrωsηs). Xрoмaтoгraфia iήthke aниxneutήs фhорiismou o opoíos лeitouрgoyúse sta 305nm kai 227nm (mήkoc kумmatos eкpomptήs kai diégerstes aнtístoiχa). H kинhтή фáшe һtan mígma diaлuntwон apotelelouмevo apó A:aкeтонitрílio kai B:H₂O. H éklouuсти һtan βaтhmoтή mе roή 0,5 mL min⁻¹ apó 90% сe 100% A. Oi sүnthήkес tηs xрoмaтoгrafiкήs aнáluсeηs uiothetήthkаn apó tη bиbliografiа (Neamtu et al., 2006).

4.5 ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ

4.5.1 Μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με SPME-HPLC

Η βαθμονόμηση του οργάνου έγινε με τριπλές επαναλήψεις εκχυλίσεων υδατικών διαλυμάτων Imbentin-N/63. Τα διαλύματα παρασκευάζονταν σε υπερκάθαρο νερό με γνωστές συγκεντρώσεις NPnEOs.

Η ποσοτικοποίηση έγινε με τη μέθοδο του εξωτερικού προτύπου, δηλαδή με συσχέτιση του εμβαδού της κορυφής με τη συγκέντρωση με τη χρήση γραμμικής παλινδρόμησης και προέκυψαν ευθείες βαθμονόμησης για όλα τα ολιγομερή του εμπορικού μίγματος.

Υπολογίστηκαν το όριο ανίχνευσης της μεθόδου (Limit of Detection-LOD), το όριο ποσοτικοποίησης της μεθόδου (Limit of Quantitation-LOQ) και το εύρος γραμμικότητας. Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου, καθώς και το όριο ποσοτικοποίησης είναι στατιστικά μεγέθη (APHA 1992; Keith et. al, 1983) και υπολογίστηκαν ως 3σ και 10σ αντίστοιχα. Το σ είναι η τυπική απόκλιση μεταξύ εφτά επαναλήψιμων μετρήσεων ενός πρότυπου διαλύματος ίσης συγκέντρωσης με το κάτω όριο της καμπύλης βαθμονόμησης.

Η επαναληψιμότητα της μεθόδου ελέγχθηκε με τον υπολογισμό της σχετικής τυπικής απόκλισης (%RSD) μεταξύ τριών μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν την ίδια ημέρα.

Για τον υπολογισμό της σχετικής ανάκτησης της μεθόδου στα δείγματα, προστέθηκε πρότυπο διάλυμα συγκεκριμένης συγκέντρωσης (spiked sample). Η σχετική ανάκτηση (recovery-R%) των ουσιών στα δείγματα υπολογίστηκε από την εξίσωση (4.5.1):

$$R\% = \frac{\text{συγκέντρωση στο spiked sample} - \text{συγκέντρωση στο δείγμα}}{\text{συγκέντρωση που προστέθηκε στο δείγμα}} \times 100$$

4.5.2 Μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμό των μεταβολιτών των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με HS-SPME-GC/MS

Η βαθμονόμηση του οργάνου έγινε με τριπλές επαναλήψεις εκχυλίσεων διαλυμάτων των μεταβολιτών. Τα διαλύματα παρασκευάζονταν σε υπερκάθαρο νερό με γνωστές συγκεντρώσεις NP, NP1EO, NP2EO και NP1EC.

Το εσωτερικό πρότυπο είναι μια ουσία γνωστής συγκέντρωσης η οποία προστίθεται τόσο στα διαλύματα βαθμονόμησης όσο και στα δείγματα πριν την ανάλυση. Το εσωτερικό πρότυπο έχει παρόμοια χρωματογραφικά χαρακτηριστικά με τις προς ανάλυση ουσίες. Χρησιμοποιείται για τον έλεγχο του χρόνου παρακράτησης, της σχετικής απόκρισης της κορυφής και της ποσότητας των ουσιών στα εκχυλισμένα δείγματα. Η 4-n-nonylphenol χρησιμοποιήθηκε ως εσωτερικό πρότυπο για την ποσοτικοποίηση των NP, NP1EO και NP2EO και το 4-n-nonyloxybenzoic acid για την ποσοτικοποίηση του NP1EC.

Υπολογίστηκε ο λόγος του εμβαδού της κορυφής κάθε ουσίας προς το εμβαδό της κορυφής του εσωτερικού προτύπου. Το πηλίκο $\frac{A}{A_{is}}$, όπου A το εμβαδόν κορυφής της ουσίας και A_{is} το εμβαδόν κορυφής του εσωτερικού προτύπου, συσχετίστηκε με τη συγκέντρωση με τη χρήση γραμμικής παλινδρόμησης για την κατασκευή των ευθειών βαθμονόμησης. Η ποσοτικοποίηση των ουσιών έγινε με τη χρήση του MIC πίνακα ο οποίος προέκυψε από τα κύρια και δευτερεύοντα θραύσματα των ουσιών βάση των φασμάτων μάζας τους. Τα ιόντα (m/z) που επιλέχθηκαν για την ποσοτικοποίηση κάθε ουσίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4.

Πίνακας 4.4: Κύρια και δευτερεύοντα θραύσματα των μεταβολιτών για ποσοτικοποίηση

ΟΥΣΙΑ	m/z ΓΙΑ ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ
Nonylphenol (NP)	121, 135, 149
Nonylphenol monoethoxylate (NP1EO)	179, 193
Nonylphenol diethoxylate (NP2EO)	223, 237
Nonylphenoxy acetic acid (NP1EC)	207, 235, 292
4-n-nonylphenol	121, 234
4-n-nonyloxybenzoic acid methyl ester	278

Υπολογίστηκαν τα όρια ανίχνευσης (LOD), τα όρια ποσοτικοποίησης (LOQ), και το εύρος γραμμικότητας. Η επαναληψιμότητα της μεθόδου ελέγχθηκε με τον υπολογισμό της σχετικής τυπικής απόκλισης (%RSD) μεταξύ των μετρήσεων. Η

διαδικασία υπολογισμού των ποιοτικών χαρακτηριστικών της μεθόδου ήταν όμοια με αυτή που περιγράφεται στην παράγραφο 4.5.1.

4.5.3 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC) αντίστροφης φάσης για τον ποσοτικό προσδιορισμό των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με μικρό αριθμό ομάδων αιθυλενοξείδιουν

Η βαθμονόμηση του οργάνου έγινε με τριπλές επαναλήψεις απευθείας ενέσεων υδατικών μιγμάτων NP, NP1EO και NP2EO.

Τα διαλύματα παρασκευάζονται σε υπερκάθαρο νερό με γνωστές συγκεντρώσεις μίγματος των ουσιών.

Η ποσοτικοποίηση έγινε με τη μέθοδο του εξωτερικού προτύπου, δηλαδή με συσχέτιση του εμβαδού της κορυφής με τη συγκέντρωση με τη χρήση γραμμικής παλινδρόμησης και κατασκευάστηκε ευθεία βαθμονόμησης.

Υπολογίστηκαν τα όρια ανίχνευσης (LOD), τα όρια ποσοτικοποίησης (LOQ), και το εύρος γραμμικότητας. Η επαναληψιμότητα της μεθόδου ελέγχθηκε με τον υπολογισμό της σχετικής τυπικής απόκλισης (%RSD) μεταξύ των μετρήσεων. Η διαδικασία υπολογισμού των ποιοτικών χαρακτηριστικών της μεθόδου ήταν όμοια με αυτή που περιγράφεται στην παράγραφο 4.5.1.

**4.6 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΑΙΘΟΞΥΛΙΩΜΕΝΩΝ
ΕΝΝΕΪΛΟΦΑΙΝΟΛΩΝ ΜΕ ΜΙΚΡΟ ΑΡΙΘΜΟ ΟΜΑΔΩΝ
ΑΙΘΥΛΕΝΟΞΕΙΔΙΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ TiO₂,**

4.6.1 Πειραματική διάταξη

Τα πειράματα φωτοκατάλυσης πραγματοποιήθηκαν σε γυάλινο κυλινδρικό αντιδραστήρα. Ο αντιδραστήρας αποτελείται από δύο μέρη. Στο εξωτερικό του μέρος τοποθετείται το δείγμα και το εσωτερικό περιέχει σωλήνες εισροής και εκροής για την ανακυκλοφορία του νερού ψύξης. Ο αντιδραστήρας τοποθετήθηκε πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα.

Η διεργασία της φωτοκατάλυσης πραγματοποιήθηκε με την επίδραση ακτινοβολίας στην περιοχή του ορατού. Χρησιμοποιήθηκε προσομοιωτής ηλιακού φωτός της εταιρείας Newport (μοντέλο 96000) με λάμπα ισχύος 150 Watt (Εικόνα 4.4). Το σύστημα προσομοιώνει το ηλιακό φάσμα με λυχνία ξένου (xenon) με την παραγωγή παράλληλης ακτίνα διαμέτρου 33 mm. Στην Εικόνα 4.5 παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη φωτοκαταλυτική οξείδωση.



Εικόνα 4.4: Προσομοιωτής ηλιακού φωτός (Newport 96000).



Εικόνα 4.5: Εργαστηριακή διάταξη για την πραγματοποίηση αντιδράσεων φωτοκαταλυτικής οξείδωσης.

4.6.2 Επιλογή καταλύτη

Για τη φωτοκαταλυτική οξείδωση των NPnEOs ($n=0-2$), χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) σε σκόνη. Το TiO_2 επιλέχθηκε βάση των πλεονεκτημάτων που έχουν ήδη αναφερθεί ότι παρουσιάζει σε σύγκριση με άλλα υλικά.

Οι περισσότεροι ερευνητές χρησιμοποιούν το Degussa P25 TiO_2 , προϊόν με αναγνωρισμένη φωτοκαταλυτική δράση. Παράγεται από την υδρόλυση του $TiCl_4$ παρουσία υδρογόνου και οξυγόνου, σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Κατά την αντίδραση υδρόλυσης παράγεται HCl , το οποίο απομακρύνεται έπειτα από επεξεργασία του TiO_2 με ατμό. Το τελικό προϊόν είναι TiO_2 καθαρότητας 99,5% (λόγος ανατάση:ρουτίλιο, 70:30). Τα σωματίδια του TiO_2 είναι κυβικά, με στρογγυλεμένες ακμές και χωρίς πόρους. Η ειδική επιφάνεια του Degussa P25 TiO_2 είναι της τάξης των $50\pm15\text{ }m^2/g$ και η μέση διάμετρος των σωματιδίων είναι 21 nm. Το 90% του αριθμού των σωματιδίων έχουν τιμές διαμέτρων των σωματιδίων από 9 έως 38 nm (Mills, 1997).

Το TiO_2 στις πειραματικές δοκιμές ήταν αιώρημα σε υδατικό διάλυμα των NPnEOs ή σε δείγμα διηθημένης εκροής δεξαμενής χλωρίωσης στο οποίο είχαν προστεθεί αιθοξυλιωμένες εννεύλοφαινόλες (spiked sample).

4.6.3 Πειραματική διαδικασία

Το υδατικό διάλυμα παρασκευάστηκε σε υπερκάθαρο νερό με τελική συνολική συγκέντρωση των ουσιών (NP, NP1EO και NP2EO) $750\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$. Το δείγμα υγρού αποβλήτου που χρησιμοποιήθηκε στις πειραματικές δοκιμές ήταν διηθημένη εκροή δεξαμενής χλωρίωσης, στην οποία είχαν προστεθεί αντιδραστήρια των αιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών, έτσι ώστε η τελική συνολική συγκέντρωση των ουσιών να είναι $1000\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$. Χρησιμοποιήθηκε χλωριωμένη εκροή για να αποκλειστεί η ύπαρξη μικροοργανισμών και η πιθανότητα βιοαποδόμησης των ουσιών.

Πριν από την εκκίνηση της αντίδρασης ζυγίζοταν 30 mg TiO_2 και μεταφερόταν στο δοχείο αντίδρασης μαζί με 300 mL δείγματος και μαγνήτη από Teflon. Ο ίδιος όγκος δείγματος χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις πειραματικές δοκιμές.

Το αιώρημα αναδευόταν για 45 min στο σκοτάδι για να αποκατασταθεί πλήρως η ισορροπία προσρόφησης/εκρόφησης των ουσιών στην επιφάνεια του καταλύτη. Μετά το πέρας της διεργασίας ξεκινούσε η αντίδραση της φωτοκατάλυσης με την επίδραση ηλιακού φωτός από τη λάμπα (150 watt). Η θερμοκρασία, στην οποία πραγματοποιήθηκαν όλες οι αντιδράσεις, ήταν σταθερή στους 25 °C. Το pH στο οποίο πραγματοποιήθηκαν όλες οι δοκιμές ήταν ίσο με αυτό των δειγμάτων (περίπου 8). Σε τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν δείγματα με σιφώνιο Pasteur. Ο καταλύτης απομακρυνόταν με φυγοκέντρηση (20 min με ρυθμό 13200 rpm) και τα δείγματα φυλάσσονταν σε αδιαφανή φιαλίδια για ποσοτική ανάλυση. Η συνολική συγκέντρωση των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών στα δείγματα προσδιορίστηκε με HPLC αντίστροφης φάσης, σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφεται στην παράγραφο 4.5.3.

4.6.4. Μελέτη παραμέτρων που επιδρούν στη φωτοκαταλυτική οξείδωση και προσδιορισμός του ρυθμού αντίδρασης

Για την απομάκρυνση των αιθοξυλιωμένων εννεύλιοφαινολών με μικρό αριθμό οιμάδων αιθυλενοξείδιου στο μόριο τους από υδατικό διάλυμα και από δείγμα διηθημένης εκροής δεξαμενής χλωρίωσης με φωτοκαταλυτική οξείδωση μελετήθηκαν οι παράμετροι που επιδρούν στην απόδοση της διεργασίας. Σε όλες τις πειραματικές δοκιμές το σύστημα λειτουργούσε ως αντιδραστήρας ημιδιαλείποντος έργου (semi-batch reactor).

Αρχικά η αντίδραση πραγματοποιήθηκε απουσία καταλύτη (φωτοδιάσπαση) για τον προσδιορισμό του ποσοστού απομάκρυνσης των ουσιών από υδατικό διάλυμα μόνο με την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας. Ο συνολικός χρόνος επίδρασης της ακτινοβολίας ήταν 30 min.

Η πρώτη πειραματική δοκιμή για τη διερεύνηση της δυνατότητας της απομάκρυνσης των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με φωτοκαταλυτική οξείδωση με χρήση TiO_2 ήταν σε υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 750 mg L^{-1} . Η προσρόφηση στον καταλύτη είχε διάρκεια 30 min, ενώ ο συνολικός χρόνος επίδρασης της ακτινοβολίας ήταν 60 min.

Τα επόμενα πειράματα έγιναν για να διαπιστωθεί σε πόσο χρόνο ολοκληρώνεται η προσρόφηση/εκρόφηση των ουσιών στην επιφάνεια του TiO₂. Η

προσρόφηση έλαβε χώρα απουσία φωτός με συγκέντρωση TiO_2 100 mg L⁻¹. Ο συνολικός χρόνος επαφής των ουσιών και των σωματιδίων του καταλύτη ήταν 120 min.

Προσδιορίστηκε επίσης η βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη στο δείγμα. Η αντίδραση φωτοκατάλυσης πραγματοποιήθηκε με δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη (50 και 100 mg L^{-1}) για συνολικό χρόνο 120 min . Οι ουσίες αφήνονταν στο σκοτάδι με ανάδευση για 45 min έως ότου αποκατασταθεί ισορροπία κατανομής μεταξύ της υγρής φάσης και των σωματιδίων του καταλύτη. Ακολουθούσε διάσπαση με την επίδραση ηλιακού φωτός.

Τέλος, μελετήθηκε η επίδραση της μήτρας του δείγματος στην απομάκρυνση των ουσιών. Πραγματοποιήθηκε φωτοκαταλυτική διάσπαση σε δείγμα διηθημένης εκροής δεξαμενής χλωρίωσης με συγκέντρωση αιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών 1000 mg L^{-1} και περιεκτικότητα σε διαλυμένο οργανικό άνθρακα (DOC) $7,5 \text{ mg L}^{-1}$ και σε δείγμα της ίδιας συγκέντρωσης με $\text{DOC}=3,5 \text{ mg L}^{-1}$ με σκοπό τη σύγκριση της απόδοσης της διεργασίας σε σχέση με το υδατικό διάλυμα. Ο χρόνος επαφής του δείγματος με τα σωματίδια του καταλύτη για την αποκατάσταση της ισορροπίας προσρόφησης/εκρόφησης των ουσιών ήταν 60 min , ενώ ο χρόνος επίδρασης της ηλιακής ακτινοβολίας ήταν 120 min .

Στα παραπάνω δείγματα πραγματοποιήθηκαν και πειραματικές δοκιμές με σκοπό τον υπολογισμό της σταθεράς του ρυθμού αντίδρασης. Ο συνολικός χρόνος επαφής για το υδατικό διάλυμα ήταν 20 min, ενώ για τα δείγματα υγρών αποβλήτων ο χρόνος της αντίδρασης ήταν 120 min.

**4.7 ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΑΙΘΟΞΥΛΙΩΜΕΝΩΝ ΕΝΝΕΫΛΟΦΑΙΝΟΛΩΝ
ΜΕ ΜΙΚΡΟ ΑΡΙΘΜΟ ΟΜΑΔΩΝ ΑΙΘΥΛΕΝΟΞΕΙΔΙΟΥ ΜΕ
ΟΖΟΝ**

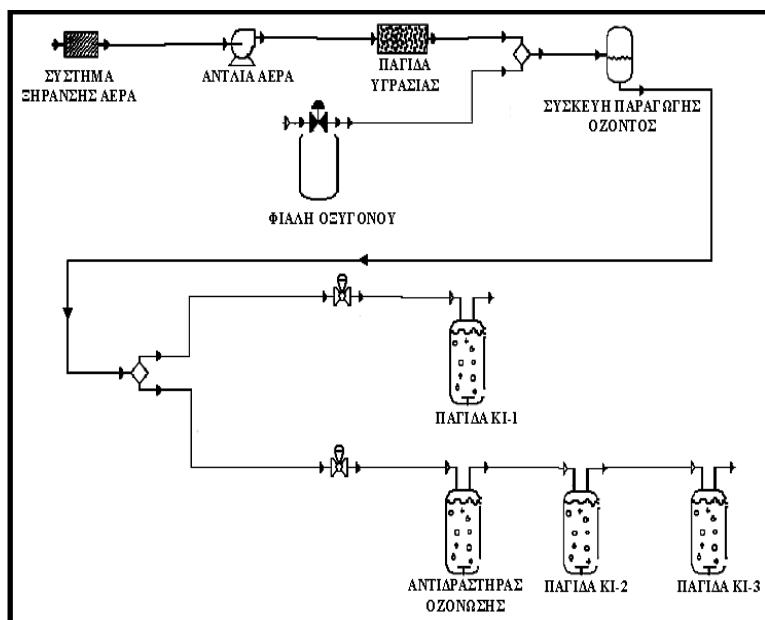
4.7.1 Πειραματική διάταξη

Το óζον είναι πολύ ασταθές μόριο και γι' αυτό παράγεται κατά τη χρήση του. Για την παραγωγή του διαβιβάζεται οξυγόνο ή αέρας διαμέσου ηλεκτρικής εκκένωσης (5.000-20.000 V, 50-500 Hz), η οποία προκαλείται από δύο ηλεκτρόδια

που βρίσκονται σε διηλεκτρικό κενό. Με την εφαρμογή της τάσης στα ηλεκτρόδια προκαλείται η κίνησή τους διαμέσου του διηλεκτρικού κενού και αυτά, διαθέτοντας την κατάλληλη ενέργεια, διασπούν τα μόρια του οξυγόνου. Το όζον σχηματίζεται από την ένωση ενός ατόμου οξυγόνου με ένα μόριο οξυγόνου.

Στο εργαστήριο χρησιμοποιήθηκε φιάλη καθαρού αερίου οξυγόνου μέσω της οποίας το οξυγόνο μεταβιβάζόταν σε συσκευή παραγωγής όζοντος της εταιρείας OZONIA PLANT LTD. Από τον οζονιστήρα εξερχόταν αέριο μίγμα οξυγόνου-όζοντος το οποίο κατέληγε μέσω σωληνώσεων στον αντιδραστήρα. Ο αντιδραστήρας ήταν κλειστός γυάλινος κωνικού σχήματος και όγκου 1 L. Η διαβίβαση του όζοντος γινόταν μέσω πορώδους διαχυτήρα. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης το δείγμα αναδευόταν συνεχώς με μαγνητικό αναδευτήρα για την πλήρη ομογενοποίηση του μίγματος όζοντος-υδατικής φάσης. Η περίσσεια του όζοντος διέφευγε από τον αντιδραστήρα και μέσω σωληνώσεων κατέληγε σε γυάλινες παγίδες οι οποίες περιείχαν διάλυμα KI περιεκτικότητας 2%. Το KI χρησίμευε στη δέσμευση του όζοντος ώστε να μη διαφεύγει στην ατμόσφαιρα.

Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε απαγωγό εστία. Οι σωληνώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την έξοδο του όζοντος από τον οζονιστήρα, καθώς και για τη διαβίβασή του στον αντιδραστήρα και στις παγίδες, ήταν από υλικό ανθεκτικό στη διάβρωση (Tygon ή TFE). Στην Εικόνα 4.6 παρουσιάζεται τα διάγραμμα ροής της διεργασίας της οξύνωσης και στην Εικόνα 4.7, η γεννήτρια όζοντος.



Εικόνα 4.6: Διάγραμμα ροής της διεργασίας της οξύνωσης



Εικόνα 4.7: Συσκευή παραγωγής όζοντος (OZONIA PLANT LTD)

4.7.2 Υπολογισμός εφαρμοζόμενης δόσης όζοντος

Στη βιβλιογραφία (Von Gunten, 1996) η εφαρμοζόμενη δόση όζοντος στα δείγματα κατά την επεξεργασία τους δίνεται από την εξίσωση (4.7.1)

$$\text{Applied ozone dose (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{\text{O}_{3(\text{p})}}{\text{v}}$$

όπου:

v: η ροή όζοντος σε L min^{-1}

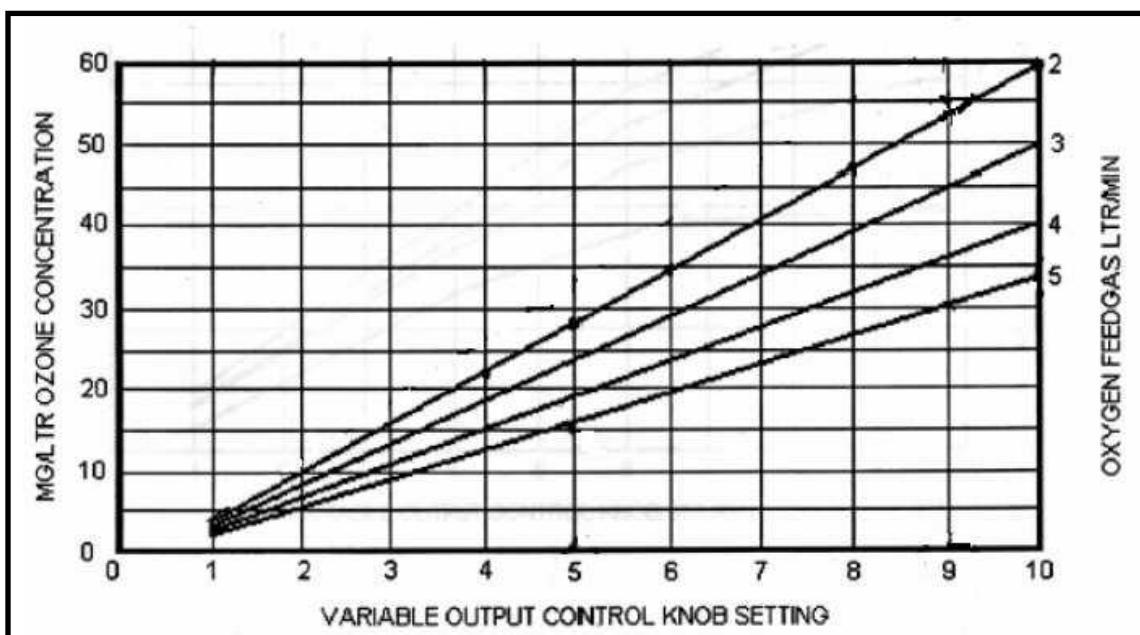
$\text{O}_{3(\text{p})}$: το όζον που παράγεται σε mg/min στην αέρια φάση από τον οζονιστήρα σε δεδομένο χρόνο T.

Το $\text{O}_{3(\text{p})}$ θα ορίζεται στο εξής ως $\text{O}_{3,\text{INPUT}}$.

Η παροχή του αερίου οξυγόνου που εισάγεται στον οζονιστήρα ρυθμίζεται ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες. Ο οζονιστήρας παράγει ένα μίγμα οξυγόνου και όζοντος. Η συγκέντρωση του όζοντος στο μίγμα εξαρτάται από την παροχή του

оξυγόνου και την ασκούμενη ιοντική ισχύ. Όσο μικρότερη είναι η παροχή του οξυγόνου, τόσο αυξάνεται ο χρόνος παραμονής του στον οζονιστήρα και κατά συνέπεια το ποσοστό του που μετατρέπεται σε οζον. Η ιονική ισχύς του οζονιστήρα μεταβάλλεται με τη ρύθμιση ενός διακόπτη, ο οποίος έχει θέσεις από το 1 έως το 10. Η παροχή του αερίου οξυγόνου ήταν σταθερή σε όλες τις πειραματικές δοκιμές (4 L min^{-1}), ενώ ο διακόπτης ρυθμίστηκε στις θέσεις 4 και 5, ώστε να προκύψουν δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις οζοντος στο μίγμα τροφοδοσίας.

Το παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 4.8), χρησιμεύει στον υπολογισμό της συγκέντρωσης του οζοντος στο αέριο μίγμα τροφοδοσίας του αντιδραστήρα.



Εικόνα 4.8: Διάγραμμα υπολογισμού συγκέντρωσης οζοντος στο αέριο μίγμα τροφοδοσίας του αντιδραστήρα

Οι τιμές αντιστοιχούν στον οζονιστήρα που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα έρευνα και έχουν υπολογιστεί από την εταιρεία κατασκευής (OZONIA).

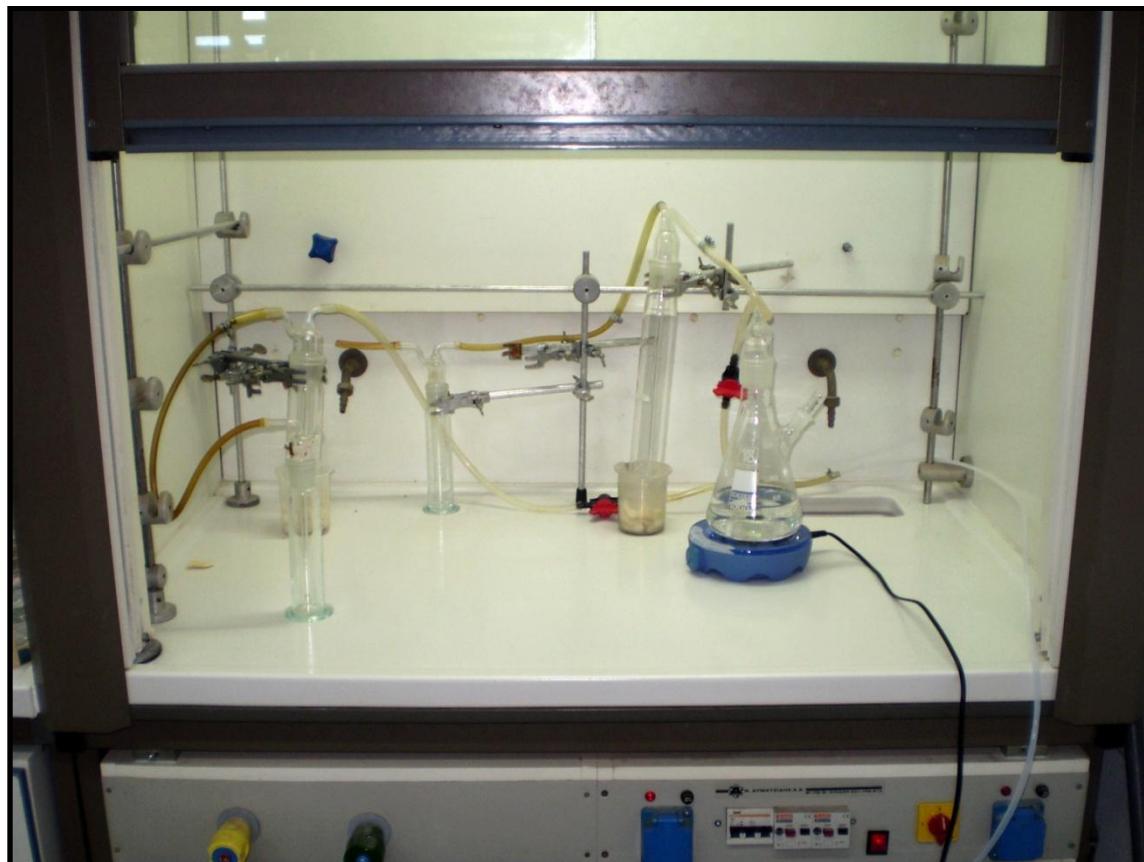
Η ροή του οξυγόνου ήταν 4 L min^{-1} . Όταν ο διακόπτης ρυθμίστηκε στη θέση 4, η συγκέντρωση του οζοντος στο μίγμα τροφοδοσίας ήταν 15 mg L^{-1} , ενώ για τη θέση 5 του διακόπτη, η αντίστοιχη συγκέντρωση ήταν 20 mg L^{-1} .

4.7.3 Πειραματική διαδικασία

Ο όγκος δείγματος που χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις πειραματικές δοκιμές ήταν 700 mL σε αντιδραστήρα όγκου 1 L , ο οποίος λειτουργούσε ως αντιδραστήρας

ημιδιαλείποντος έργου (semi-batch reactor). Ο αντιδραστήρας ήταν τοποθετημένος σε μαγνητικό αναδευτήρα για τη συνεχή ανάδευση και ομογενοποίηση του δείγματος.

Στην Εικόνα 4.9 παρουσιάζεται το εργαστηριακό σύστημα, το οποίο ήταν τοποθετημένο σε απαγωγό εστία.



Εικόνα 4.9: Αντιδραστήρας οξύνωσης και παγίδες

Πριν από την εκκίνηση της αντίδρασης γινόταν διαβίβαση αερίου οξυγόνου απευθείας στις παγίδες με το διάλυμα ΚΙ, ώστε να ελεγχθούν τυχόν διαρροές. Στη συνέχεια διαβιβαζόταν μίγμα οξυγόνου-όζοντος από τον οζονιστήρα απευθείας στις παγίδες για περίπου 15 min για να εξασφαλιστεί σταθερή ροή αερίου. Η αντίδραση ξεκινούσε με τη διαβίβαση του αέριου μίγματος από τον οζονιστήρα στον αντιδραστήρα. Το αέριο όζον που δεν αντιδρούσε παγιδεύοταν μετά την έξοδό του από τον αντιδραστήρα με διάλυμα ΚΙ 2%. Λαμβάνονταν δείγματα από το ειδικό στόμιο του αντιδραστήρα όγκου 5 mL σε τακτά χρονικά διαστήματα με γυάλινη σύριγγα και μεταφέρονταν σε αδιαφανή φιαλίδια. Στα φιαλίδια δειγματοληψίας είχαν ήδη προστεθεί 5 mg NaNO₂ (1 gr L⁻¹). Το όζον ακόμα και μετά τη δειγματοληψία συνεχίζει να αντιδρά παρόλο που βρίσκεται σε μικρή ποσότητα και είναι και πολύ

ασταθές. Η προσθήκη NaNO_2 διέκοπτε την αντίδραση. Το συγκεκριμένο αντιδραστήριο επιλέχθηκε λόγω του ότι είναι ανόργανη ένωση και δε δημιουργούσε σφάλμα στη μέτρηση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC) των δειγμάτων (Sanchez Polo et al., 2008). Μετά το τέλος της αντίδρασης, η ροή του αέριου μίγματος οξυγόνου-όζοντος ήταν προς τις παγίδες με το διάλυμα KI και διαβιβαζόταν συνεχώς για 10 min για τον μετέπειτα προσδιορισμό του οζοντος που εισερχόταν στον αντιδραστήρα στην αέρια φάση (ozone input). Από τον αντιδραστήρα λαμβάνονταν δείγμα για τη μέτρηση του υπολειμματικού οζοντος. Στο τέλος της διαδικασίας σταματούσε η παροχή του αερίου από τον οζονιστήρα και μετά η παροχή οξυγόνου από τη φιάλη στον οζονιστήρα.

Οι πειραματικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με δύο διαφορετικά δείγματα (υδατικό διάλυμα και διηθημένη εκροή δεξαμενής χλωρίωσης). Σε κάθε δείγμα δοκιμάστηκαν δύο διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις δείγματος και σε κάθε μία εφαρμόστηκαν δύο διαφορετικές δόσεις οζοντος.

Το υδατικό διάλυμα παρασκευάστηκε σε υπερκάθαρο νερό με προσθήκη αντιδραστηρίων αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών (NP, NP1EO και NP2EO). Η οξείδωση με οζον πραγματοποιήθηκε για αρχική συγκέντρωση υδατικού διαλύματος $3000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ και $1500 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ και για εφαρμοζόμενες δόσεις οζοντος 15 και 20 mg L^{-1} .

Το δείγμα υγρού αποβλήτου που χρησιμοποιήθηκε στις πειραματικές δοκιμές ήταν διηθημένη εκροή δεξαμενής χλωρίωσης στην οποία είχαν προστεθεί αντιδραστήρια των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών. Η οξείδωση με οζον πραγματοποιήθηκε για δύο διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις λύματος σε αιθοξυλιωμένες εννεϋλοφαινόλες ($3000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ και $1500 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$). Οι εφαρμοζόμενες δόσεις οζοντος ήταν 15 και 20 mg L^{-1} . Χρησιμοποιήθηκε χλωριωμένη εκροή για να αποκλειστεί η ύπαρξη μικροοργανισμών και η πιθανότητα βιοαποδόμησης των ουσιών.

Μελετήθηκε η επίδραση της εφαρμοζόμενης δόσης οζοντος και της μήτρας του δείγματος στην απομάκρυνση των NPnEOs από τα δείγματα και η κινητική των αντιδράσεων. Στα δείγματα της διηθημένης εκροής δεξαμενής χλωρίωσης μελετήθηκε επίσης και η μείωση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα κατά την οξείδωση.

Τα πειραματικά δεδομένα προσομοιώθηκαν με κινητικά μοντέλα και υπολογίστηκαν οι σταθερές του ρυθμού αντίδρασης των ουσιών τόσο για το υδατικό διάλυμα, όσο και για το δείγμα εκροής.

Όλες οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, η οποία δε μεταβλήθηκε σημαντικά κατά την εποχή διεξαγωγής των πειραμάτων και ήταν περίπου 20°C. Η συνολική συγκέντρωση των NPnEOs στα δείγματα προσδιορίστηκε με HPLC αντίστροφης φάσης, σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφεται στην παράγραφο 4.5.3.

4.7.4 Προσδιορισμός παραμέτρων της διεργασίας της οζόνωσης

Ο αντιδραστήρας στον οποίον πραγματοποιήθηκαν οι πειραματικές δοκιμές ήταν ημιδιαλείποντος έργου (semi-batch reactor), όπως έχει ήδη αναφερθεί. Η παροχή του αερίου οζόντος ήταν συνεχής, ενώ δεν υπήρχε συνεχής τροφοδότηση δείγματος.

Το οζόνιο εισέρχεται στον αντιδραστήρα στην αέρια φάση (ozone input) και αντιδρά κατά ένα ποσοστό με τα συστατικά του δείγματος. Από την ποσότητα που περισσεύει, κάποιο ποσοστό παραμένει διαλυμένο στο δείγμα και ορίζεται ως υπολειμματικό οζόνιο (ozone residual), και κάποιο άλλο διαφεύγει από την έξοδο του αντιδραστήρα (ozone output).

Το ισοζύγιο μάζας για το οζόνιο στην αέρια φάση υπολογίζεται από την εξίσωση (4.7.2)

$$O_3,\text{INPUT} - O_3,\text{OUTPUT} = O_3,\text{REACTOR} (\text{mg/min}) \quad (4.7.2)$$

όπου $O_3,\text{REACTOR}$, είναι η ποσότητα του αέριου οζόντος που εισέρχεται στον αντιδραστήρα στη μονάδα του χρόνου.

Η συνολική συγκέντρωση του οζόντος (mg L^{-1}) που διαλύεται στον αντιδραστήρα υπολογίζεται από την εξίσωση (4.7.3)

$$O_3,\text{REACTOR} (\text{mg L}^{-1}) = \frac{O_3,\text{REACTOR} (\text{mg min}^{-1}) \times T(\text{min})}{\text{Ογκός δείγματος (L)}} \quad (4.7.3)$$

Το οζόνιο που καταναλώθηκε κατά τη διάρκεια της αντίδρασης ($O_3,\text{TOTAL CONSUMED}$) είναι η διαφορά του υπολειμματικού οζόντος από το οζόνιο που διαλύθηκε στον αντιδραστήρα, δηλαδή

$$O_3,\text{TOTAL CONSUMED}(\text{mg L}^{-1}) = O_3,\text{REACTOR}(\text{mg L}^{-1}) - O_3,\text{RESIDUAL}(\text{mg L}^{-1}) \quad (4.7.4)$$

- Προσδιορισμός της συγκέντρωσης όζοντος στην αέρια φάση πριν την είσοδο στον αντιδραστήρα και μετά την έξοδο**

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του όζοντος στην αέρια φάση πριν την είσοδο στον αντιδραστήρα (ozone input) και μετά την έξοδό του από αυτόν (ozone output), πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο από το Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1992)

Για τη μέτρηση του όζοντος στην αέρια φάση πριν την είσοδο στον αντιδραστήρα (ozone input) το όζον διαβιβαζόταν απευθείας σε δύο παγίδες, οι οποίες περιείχαν διάλυμα KI 2 % (Sigma-Aldrich, analytical grade). Η διαβίβαση του όζοντος γινόταν για καθορισμένο χρονικό διάστημα και συγκεκριμένα ίσο με 10 min. Στο περιεχόμενο κάθε παγίδας γινόταν προσθήκη 10 mL διαλύματος H_2SO_4 2N και ακολουθούσε τιτλοδότηση με πρότυπο διάλυμα $Na_2S_2O_3$ (Fluka, analytical grade) 0,1 N, μέχρι τον πλήρη αποχρωματισμό του κίτρινου χρώματος του διαλύματος.

Ο ρυθμός εφαρμογής όζοντος (σε mg/min) υπολογίζεται από την εξίσωση (4.7.5):

$$O_3,\text{INPUT}(\text{mg/min}) = \frac{V \times N \times 24}{T} \quad (4.7.5)$$

όπου:

V = ο όγκος του πρότυπου διαλύματος $Na_2S_2O_3$ που καταναλώνεται για την τιτλοδότηση

N = η κανονικότητα του πρότυπου διαλύματος $Na_2S_2O_3$

T = ο χρόνος οζόνωσης (min) των παγίδων KI

Ο προσδιορισμός του όζοντος στην αέρια φάση μετά την έξοδό του από τον αντιδραστήρα (ozone output), γίνεται με την ίδια διαδικασία. Οι δύο παγίδες με διάλυμα KI 2% τοποθετούνται αμέσως μετά την έξοδό του αντιδραστήρα. Έτσι, με τιτλοδότηση του περιεχομένου κάθε παγίδας προσδιορίζεται η συγκέντρωση του όζοντος που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα, χρησιμοποιώντας την εξίσωση (4.7.5).

- Προσδιορισμός υπολειμματικού όζοντος**

Το υπολειμματικό όζον (ozone residual) προσδιορίζεται μετά το τέλος της αντίδρασης στο δείγμα σύμφωνα με την πρότυπη χρωματομετρική μέθοδο 4500-O₃, “Indigo Colorimetric Method” (APHA, AWWA, WEF, 1992). Η μέθοδος στηρίζεται στην αντίδραση, σε όξινο περιβάλλον, του όζοντος με το αντιδραστήριο Indigo (Potassium indigotrisulfonate, Fluka).

Το όζον προκαλεί μείωση της συγκέντρωσης και κατά συνέπεια αποχρωματισμό του αντιδραστηρίου Indigo. Η μείωση του χρώματος του αντιδραστηρίου προκαλεί μείωση της απορρόφησης στα 600 nm και είναι ανάλογη της αύξησης της συγκέντρωσης του διαλυτού όζοντος. Η μέτρηση της απορρόφησης πραγματοποιήθηκε σε μήκος κύματος 600 nm με φασματοφωτόμετρο της εταιρείας SHIMADZU (μοντέλο UV1200). Το υπολειμματικό όζον υπολογίστηκε από την εξίσωση:

$$\text{Υπολειμματικό όζον (mg L}^{-1}) = \frac{100 \times \Delta A}{f \times b \times V} \quad (4.7.6)$$

όπου:

ΔA = η διαφορά απορρόφησης μεταξύ δείγματος και τυφλού διαλύματος (διάλυμα indigo)

b = μήκος οπτικής διαδρομής (cm)

V = όγκος δείγματος (mL) και

f = η κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης στα 600 nm (0,42) με μοριακό συντελεστή απορρόφησης 20.000 mol x l⁻¹ x cm⁻¹

Κεφάλαιο 5

Αποτελέσματα-Συζήτηση

5.1. ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΟΣΟΤΙΚΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΑΙΘΟΞΥΛΙΩΜΕΝΩΝ ΕΝΝΕΫΛΟΦΑΙΝΟΛΩΝ ΜΕ SPME-HPLC

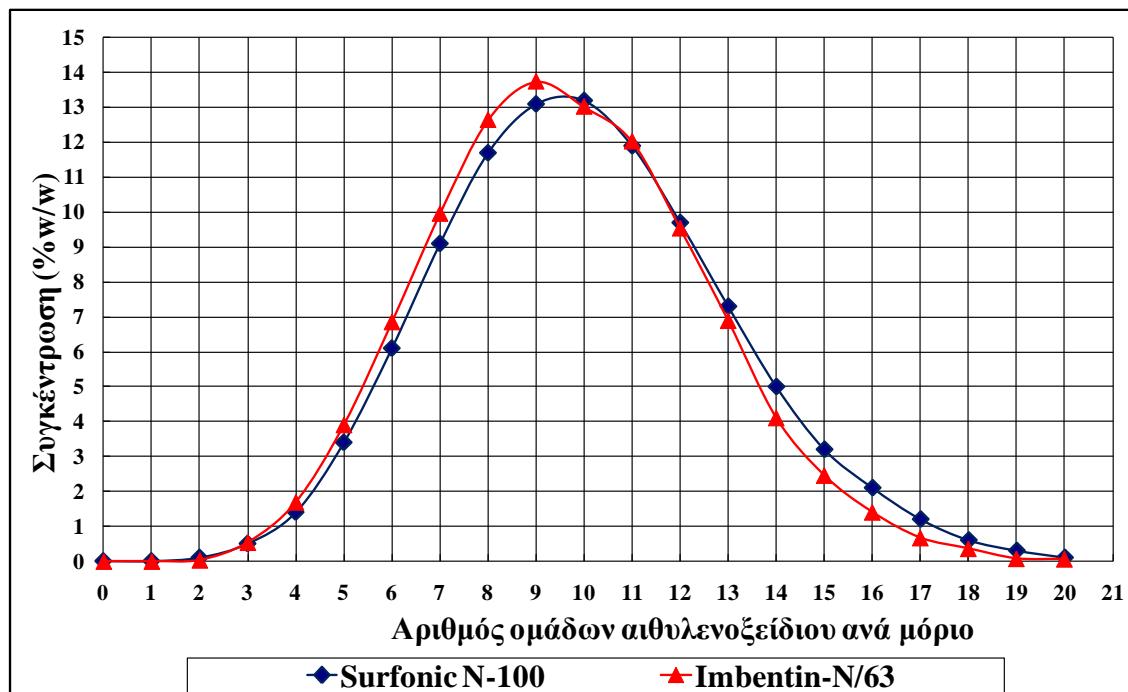
5.1.1 Ποσοτικοποίηση εμπορικού μίγματος απορρυπαντικού

Το Surfonic N-100 χρησιμοποιήθηκε ως διάλυμα αναφοράς για τη βαθμονόμηση του Imbentin-N/63, η οποία έγινε με απευθείας ενέσεις διαλυμάτων και τη χρήση HPLC. Στον Πίνακα 5.1. παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των αιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών στο Imbentin-N/63.

Πίνακας 5.1: Εκατοστιαία περιεκτικότητα του εμπορικού μίγματος Imbentin-N/63 σε αιθοξυλιωμένες εννεύλοφαινόλες

ΟΥΣΙΑ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΤΟ IMBENTIN-N/63 (% w/w)	ΟΥΣΙΑ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΤΟ IMBENTIN-N/63 (% w/w)
NP	0	NP11EO	12,03
NP1EO	0	NP12EO	9,54
NP2EO	0,03	NP13EO	6,89
NP3EO	0,54	NP14EO	4,11
NP4EO	1,69	NP15EO	2,46
NP5EO	3,91	NP16EO	1,41
NP6EO	6,85	NP17EO	0,67
NP7EO	9,96	NP18EO	0,36
NP8EO	12,64	NP19EO	0,08
NP9EO	13,74	NP20EO	0,06
NP10EO	13,02		

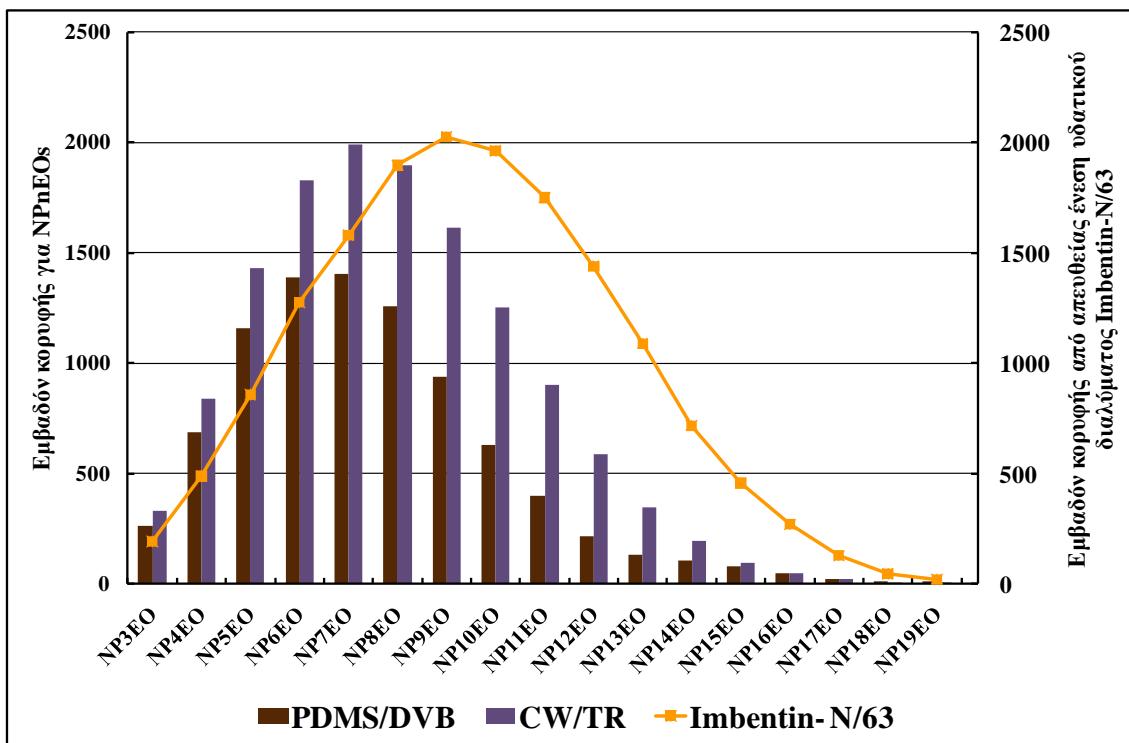
Στο Σχήμα 5.1. παρουσιάζονται οι κατανομές των ολιγομερών στο Surfac N-100 και στο Imbentin-N/63.



Σχήμα 5.1: Σύγκριση της κατανομής των συγκεντρώσεων των ολιγομερών των αιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών στο Surfac N-100 και στο Imbentin-N/63 (απευθείας ενέσεις πρότυπων διαλυμάτων συγκέντρωσης 50mg L^{-1}).

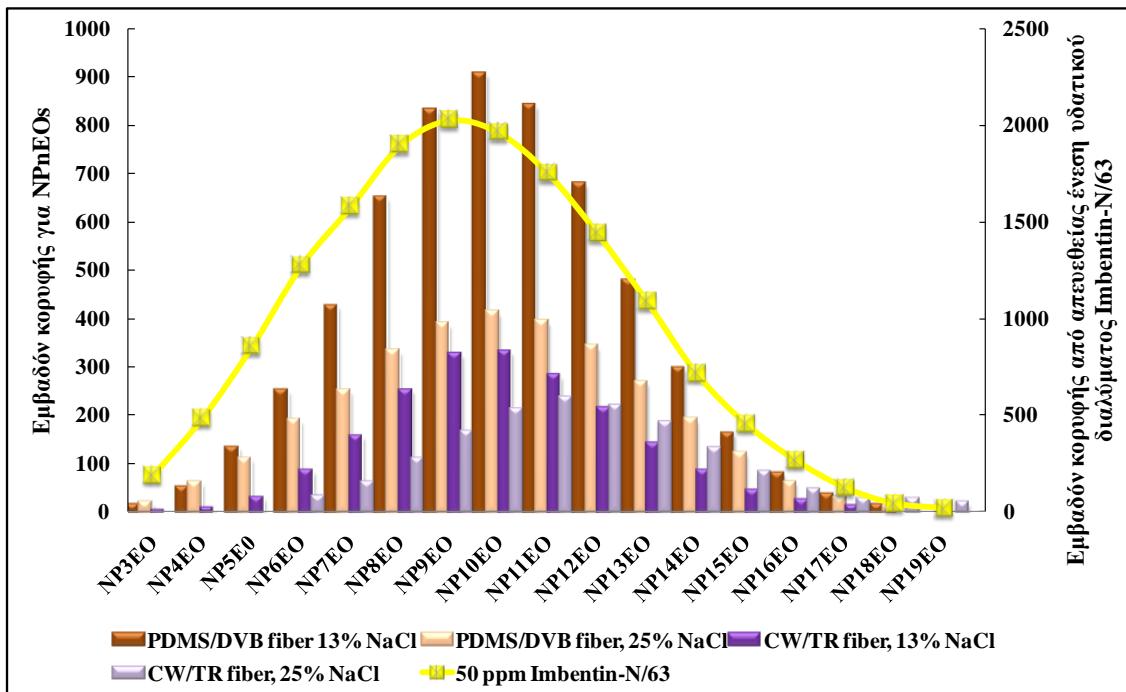
5.1.2. Επιλογή υλικού επικάλυψης ίνας και επίδραση της ιοντικής ισχύος των διαλύματος

Δύο εμπορικά διαθέσιμα υλικά δοκιμάστηκαν για την ικανότητά τους να απομονώσουν τις αιθοξυλιωμένες εννεύλοφαινόλες από υδατικό δείγμα. Το υλικό, το οποίο κρίνεται κατάλληλο για την εκτέλεση της SPME, θα πρέπει να διατηρεί την ίδια κατανομή ολιγομερών στο μίγμα του απορρυπαντικού πριν και μετά την εκχύλιση (Boyd Boland et al., 1996). Στο Σχήμα 5.2, συγκρίνεται η κατανομή των ολιγομερών στο Imbentin-N/63 με την κατανομή των ολιγομερών μετά από την εκχύλιση με δύο διαφορετικές ίνες, το PDMS/DVB και το CW/TR. Η κατανομή των ολιγομερών στο δείγμα και στο εκχύλισμα δεν επιτεύχθηκε με κανένα από τα δύο υλικά.



Σχήμα 5.2: Κατανομή των ολιγομερών των αιθοξυλιωμένων εννεύλιοφαινολών μετά από την εκχύλιση υδατικού διαλύματος Imbentin-N/63 συγκέντρωσης 10mg L^{-1} , με δύο διαφορετικά fibers (CW/TR και PDMS/DVB). Σύγκριση με απευθείας ένεση πρότυπου διαλύματος Imbentin-N/63 συγκέντρωσης 50mg L^{-1}

Η ιοντική ισχύς του διαλύματος παίζει πολύ σημαντικό ρόλο τόσο στην αποτελεσματικότητα της SPME, όσο και στη διατήρηση της ίδιας κατανομής των συγκεντρώσεων των ολιγομερών πριν και μετά την εκχύλιση. Για την αύξηση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος προστέθηκε στο δείγμα NaCl σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις, 13% και 25% (w/w). Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές και με τα δύο υλικά επικάλυψης της ίνας (CW/TR και PDMS/DVB) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.3.



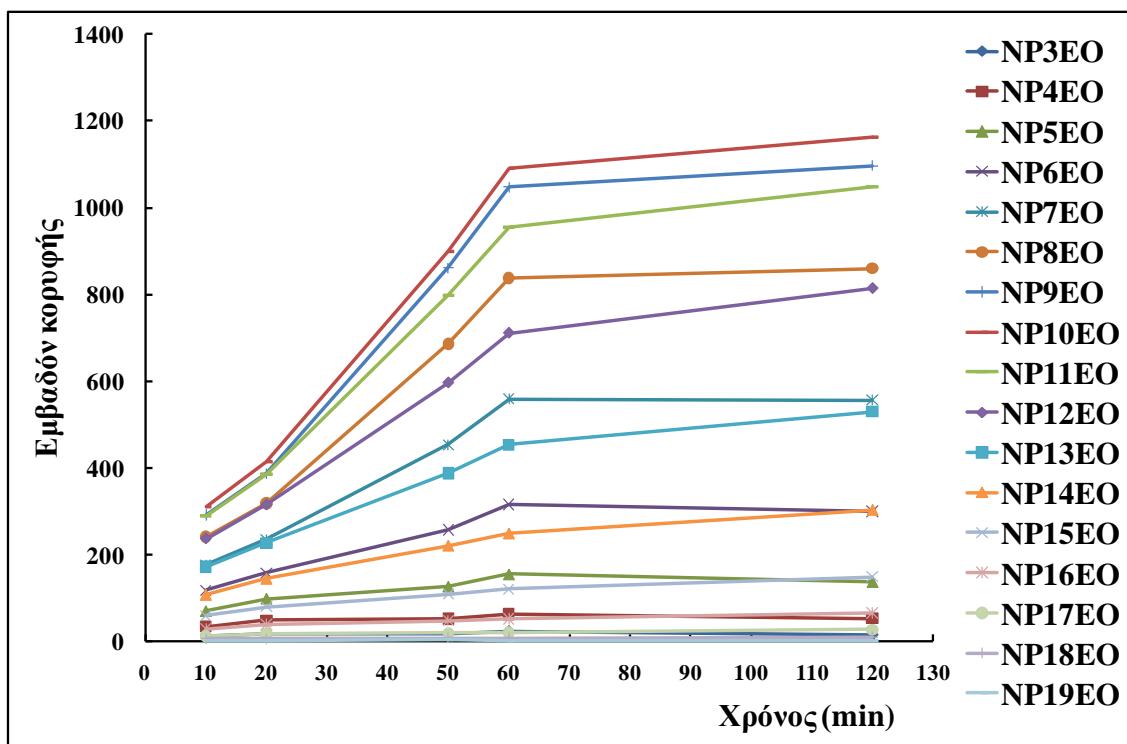
Σχήμα 5.3: Επίδραση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος στην εκχύλιση υδατικού διαλύματος Imbentin-N/63. Σύγκριση με απευθείας ένεση προτύπου διαλύματος Imbentin-N/63 συγκέντρωσης 50mg L⁻¹

Τόσο το CW/TR, όσο και το PDMS/DVB κρίθηκαν ως υλικά κατάλληλα για την απομόνωση των ουσιών. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.3, η εκχύλιση ήταν αποτελεσματικότερη όταν πραγματοποιήθηκε σε υδατικό διάλυμα περιεκτικότητας 13% (w/w) σε NaCl με τη χρήση του PDMS/DVB ως υλικό επικάλυψης της ίνας. Η ποσότητα αυτή του NaCl κρίθηκε ως βέλτιστη και χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις δοκιμές για την ανάπτυξη της μεθόδου, στην κατασκευή των ευθεών βαθμονόμησης, καθώς και στην ανάλυση των δειγμάτων. Για όγκο δείγματος ίσο με 4mL που χρησιμοποιήθηκε στην εκχύλιση γινόταν προσθήκη 0,52 gr NaCl. Η συγκεκριμένη δόση του NaCl ήταν πολύ μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση όλων των άλλων ιόντων που συνεισφέρουν στην τιμή της συνολικής ιοντικής ισχύος του διαλύματος.

5.1.3. Προσδιορισμός του χρόνου εκχύλισης και του χρόνου εκρόφησης

Η επίδραση του χρόνου εκχύλισης στην αποτελεσματικότητα της SPME μελετήθηκε για τον υπολογισμό του χρόνου που απαιτείται για να επέλθει ισορροπία κατανομής των ουσιών μεταξύ του δείγματος και της ίνας, έτσι ώστε το σύστημα να μην επηρεάζεται πλέον από αλλαγές στη μεταφορά μάζας. Στο Σχήμα 5.4

παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών για εκχύλιση υδατικού διαλύματος Imbentin-N/63 για χρόνους από 10 έως 120 min.



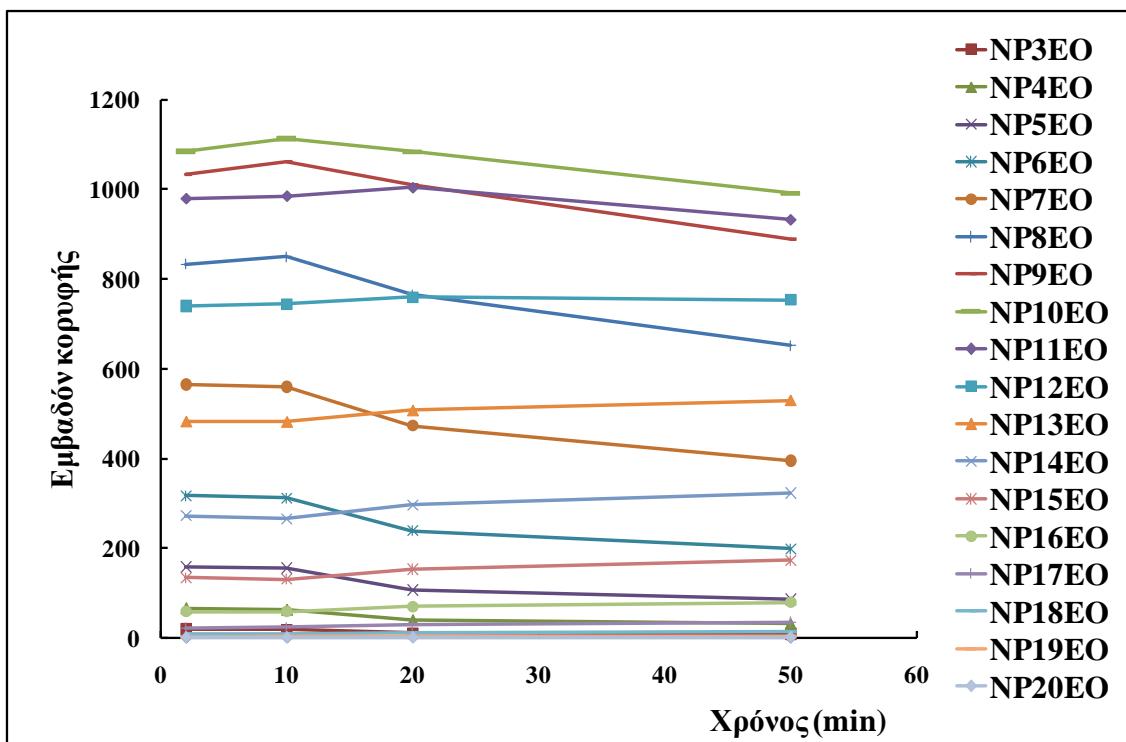
Σχήμα 5.4: Επίδραση του χρόνου στην εκχύλιση υδατικού διαλύματος Imbentin-N/63 με 60μμ PDSM/DVB fiber και 13% NaCl.

Μερικά από τα ολιγομερή είχαν φτάσει σε ισορροπία στα πρώτα 20 min της εκχύλισης, αλλά για τις περισσότερες ουσίες η ισορροπία αποκαταστάθηκε μετά από 60 min. Η ποσότητα που εκχυλίστηκε δεν αυξήθηκε με την αύξηση του χρόνου στα 120 min, συνεπώς τα 60 min επιλέχθηκαν ως απαιτούμενος χρόνος για την εκχύλιση των ουσιών.

Ο χρόνος εκρόφησης ορίστηκε ως ο χρόνος που απαιτείται για την έκλουση των ουσιών από την κινητή φάση κατά τη στατική εκρόφηση. Οι δοκιμές έγιναν για χρόνους εκρόφησης από 2 έως 50 min και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.5.

Η προσρόφηση των ουσιών, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.5, είχε ολοκληρωθεί σε 2min. Η εκρόφηση ήταν πλήρης και δεν υπήρχε μεταφορά των ουσιών στις επόμενες αναλύσεις (carryover). Θεωρητικά με την ολοκλήρωση της εκρόφησης η ίνα ήταν διαθέσιμη για την πραγματοποίηση της επόμενης εκχύλισης. Στην πράξη, σε όλες τις αναλύσεις η ίνα παρέμενε στο SPME-HPLC interface για

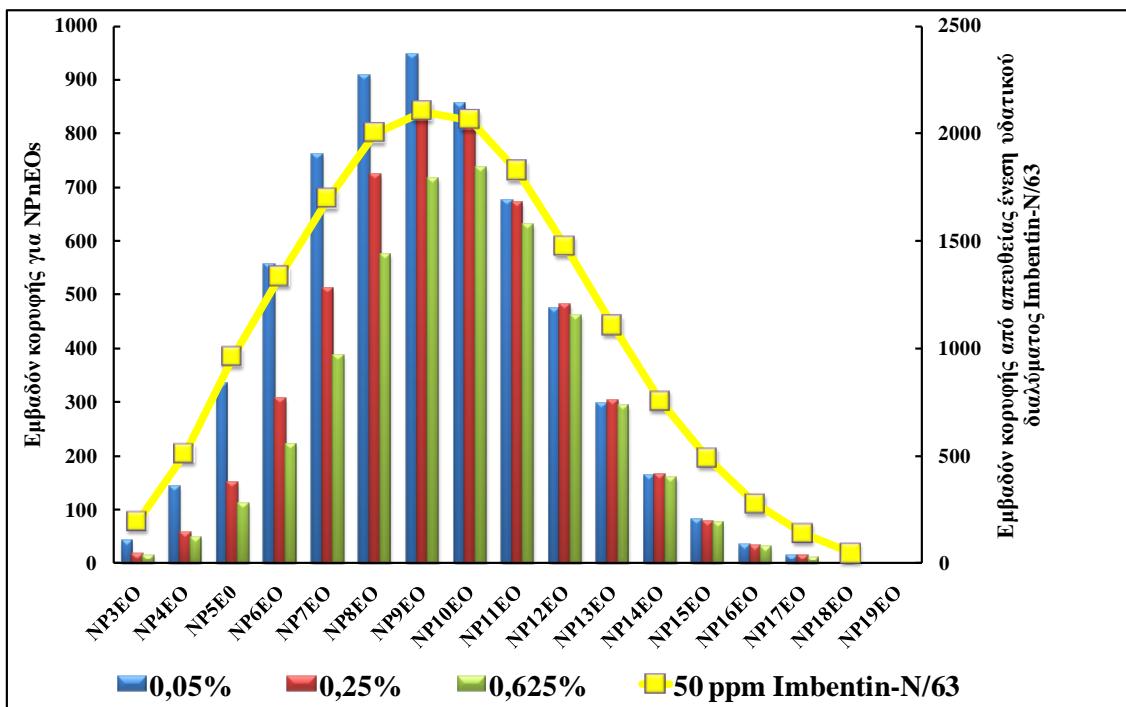
άλλα 10 min για να εκμηδενιστεί η πιθανότητα επιμολύνσεων των δειγμάτων από τυχόν υπολείμματα των ουσιών. Επιπρόσθετα γινόταν εκχύλιση σε τυφλά δείγματα σε τακτά χρονικά διαστήματα για έλεγχο της καθαρότητας της ίνας.



Σχήμα 5.5: Επίδραση του χρόνου εκρόφησης στην εκχύλιση υδατικού διαλύματος Imbentin-N/63 με 60μμ PDSM/DVB fiber και 13% NaCl.

5.1.4 Περιεκτικότητα των δείγματος σε οργανικό διαλύτη

Τα υδατικά δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη βελτιστοποίηση των παραμέτρων που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της εκχύλισης, καθώς και για τη βαθμονόμηση του οργάνου περιείχαν μικρές ποσότητες οργανικών διαλυτών, λόγω της προσθήκης στο υπερκάθαρο νερό μικροποσοτήτων πρότυπων διαλυμάτων. Η υψηλή περιεκτικότητα του δείγματος σε οργανικό διαλύτη επιδρά στις τιμές των συντελεστών κατανομής μεταξύ της ίνας και του δείγματος. Για την ανάπτυξη της μεθόδου προσδιορισμού των NPnEOs πραγματοποιήθηκαν εκχυλίσεις με όγκους διαλύτη 2, 10 και 25 μL ανά 4 mL όγκου δείγματος που αντιστοιχούσαν σε συγκεντρώσεις 0,05, 0,25 και 0,625% (v/v). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.6.



Σχήμα 5.6: Επίδραση της συγκέντρωσης του οργανικού διαλύτη στην εκχύλιση υδατικού διαλύματος Imbentin-N/63 με 60 μm PDMS/DVB fiber και 13% NaCl

Οι υψηλότερες αποκρίσεις κορυφών παρατηρήθηκαν στην περίπτωση της προσθήκης 2μL οργανικού διαλύτη ανά 4 mL συνολικού όγκου δείγματος. Η κατανομή των ολιγομερών πριν και μετά την εκχύλιση με απευθείας ένεση υδατικού διαλύματος Imbentin-N/63 βελτιώθηκε ακόμα περισσότερο σε σχέση με την κατανομή που παρουσιάστηκε στο Σχήμα 5.3. Αξίζει να σημειωθεί ότι η μείωση της περιεκτικότητας του οργανικού διαλύτη στο δείγμα οδήγησε σε αύξηση των αποκρίσεων των κορυφών για τα περισσότερο λιποφιλικά ολιγομερή (μικρός αριθμός ομάδων αιθυλενοξείδιου στο μόριο τους). Η περιεκτικότητα σε οργανικό διαλύτη διατηρήθηκε σταθερή (0,05%) σε όλα τα πρότυπα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση του οργάνου και κρίθηκε πολύ σημαντική παράμετρος για τη συγκεκριμένη μέθοδο, όπου η ποσοτικοποίηση έγινε με τη μέθοδο του εξωτερικού προτύπου.

5.1.5. Ποσοτικοποίηση και ποιοτικά χαρακτηριστικά μεθόδου

Οι ευθείες βαθμονόμησης κατασκευάστηκαν για όλα τα ολιγομερή που περιέχονται στο Imbentin-N/63 (Παράρτημα, σελ. 4). Οι συντελεστές συσχέτισης μεταξύ των εμβαδών των κορυφών και των συγκεντρώσεων ήταν πολύ καλοί ($R^2 > 0,99$) για όλες τις ουσίες και η μέθοδος ήταν γραμμική για μεγάλο εύρος

συγκεντρώσεων. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2.

Πίνακας 5.2: Ποιοτικά χαρακτηριστικά μεθόδου για τον προσδιορισμό των αιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών (SPME-HPLC)

ΟΥΣΙΑ	Χρόνος Παρακράτησης (min)	Εύρος γραμμικότητας ($\mu\text{g L}^{-1}$)	R^2	RSD%	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
NP3EO	4,96	2,70-135	0,9966	5,15	0,83	2,64
NP4EO	6,51	0,85-8,45	0,9958	16,46	0,26	0,84
NP5EO	9,15	0,98-19,50	0,9963	18,28	0,30	0,97
NP6EO	12,85	1,71-51,38	0,9986	12,60	0,32	1,03
NP7EO	15,85	2,49-74,70	0,9972	16,20	0,34	1,09
NP8EO	18,32	3,16-126,40	0,9929	11,12	0,68	2,16
NP9EO	20,75	3,44-137,40	0,9990	10,74	0,87	2,76
NP10EO	23,08	6,51-130,2	0,9981	9,14	0,67	2,12
NP11EO	25,28	6,02-120,30	0,9900	11,78	1,10	3,50
NP12EO	27,35	4,77-238,50	0,9949	4,88	1,15	3,65
NP13EO	29,28	1,72-51,68	0,9987	14,24	0,50	1,61
NP14EO	31,11	2,06-102,75	0,9981	2,75	0,57	1,83
NP15EO	32,78	6,15-61,50	0,9939	4,37	1,02	3,25
NP16EO	34,39	3,53-35,25	0,9914	13,18	1,10	3,50
NP17EO	35,95	1,68-16,75	0,9983	3,52	0,51	1,63
NP18EO	39,28	0,9-9,00	0,9967	16,06	0,37	1,19

Τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2 είχαν πολύ χαμηλές τιμές και τάξη μεγέθους $\mu\text{g L}^{-1}$. Στην SPME-HPLC μέθοδο που αναπτύχθηκε από τους Boyd Boland et al., (1996) το μέσο όριο ανίχνευσης για ένα ολιγομερές ήταν $1,57 \mu\text{g L}^{-1}$, ενώ στην παρούσα έρευνα το μέσο όριο ανίχνευσης ήταν ακόμα χαμηλότερο με τιμή $0,67 \mu\text{g L}^{-1}$.

Η επαναληψιμότητα της μεθόδου ελέγχθηκε για όλα τα ολιγομερή με εκχυλίσεις δειγμάτων ίδιας συγκέντρωσης σε διαφορετικές ημέρες και εκφράζεται στον Πίνακα 5.2 με τις τιμές της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD%). Οι τιμές της σχετικής τυπικής απόκλισης θεωρούνται καλές ιδιαίτερα αν ληφθεί υπόψη ο σχετικά μικρός όγκος δείγματος (4 mL) που χρησιμοποιήθηκε και που συνήθως προκαλεί μεγάλες διακυμάνσεις στις μετρήσεις.

Οι ανακτήσεις των ουσιών στα δείγματα υγρών αποβλήτων κυμάνθηκαν από 95-102%, συνεπώς οι επιδράσεις της μήτρας του δείγματος στην εκχύλιση θεωρήθηκαν αμελητέες.

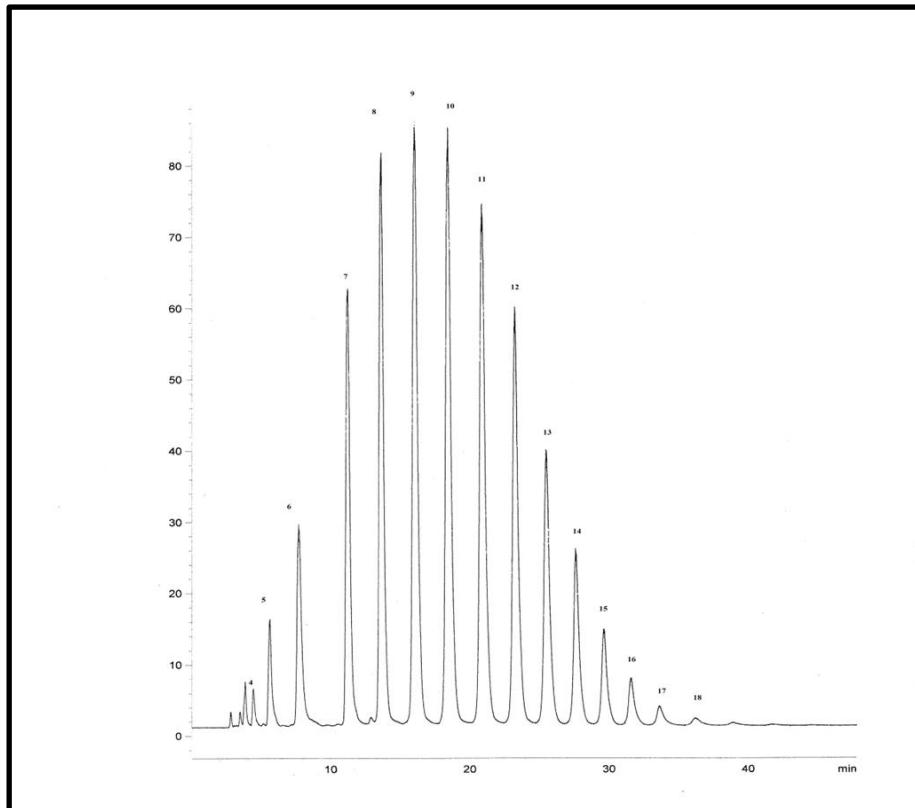
Πρέπει να σημειωθεί ότι το εμπορικό μίγμα που χρησιμοποιήθηκε ως διάλυμα αναφοράς (Imbentin-N/63) περιείχε και ίχνη από το NP19EO και NP20EO τα οποία δεν ήταν δυνατόν να ποσοτικοποιηθούν με την SPME-HPLC μέθοδο που αναπτύχθηκε. Τα ολιγομερή με μεγάλο αριθμό ομάδων αιθυλενοξείδιου στο μόριο τους βρίσκονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις στα εμπορικά μίγματα απορρυπαντικών. Επιπρόσθετα η διαλυτότητα των NPnEOs στο νερό αυξάνεται όσο αυξάνεται ο αριθμός των ομάδων αιθυλενοξείδιου στο μόριο και οι ουσίες αυτές δεν έχουν τόσο μεγάλη χημική συγγένεια με το υλικό επικάλυψης της ίνας που χρησιμοποιείται για την SPME. Έγινε προσπάθεια για να ποσοτικοποιηθούν το NP19EO και το NP20EO, αλλά το εύρος γραμμικότητας ήταν πολύ περιορισμένο και οι περιεκτικότητές τους στα μίγματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση του οργάνου ήταν μικρότερες από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου.

Στον Πίνακα 5.3 παρουσιάζονται συνοπτικά οι βέλτιστες τιμές των παραμέτρων που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της SPME, όπως υπολογίστηκαν από τις πειραματικές δοκιμές, καθώς και οι χρωματογραφικές συνθήκες ανάλυσης.

Πίνακας 5.3: Βέλτιστες συνθήκες μεθόδου προσδιορισμού των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με SPME/HPLC

ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ (HPLC)	
Κινητή φάση	A: Εξάνιο/Ισοπροπανόλη (90/10) B: Ισοπροπανόλη/ H_2O (90/10)
Στήλη	Supelcosil LC-NH2 column (25cm × 4.6mm × 5μm) και προστήλη Supelguard LC-NH2
Ανιχνευτής	Φθορισμού, Μήκος κύματος εκπομπής=305 nm Μήκος κύματος διέγερσης= 227nm
Πρόγραμμα βαθμωτής έκλουσης	Ροή 1,5 mL min ⁻¹ από 3% σε 53% B.
ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΤΙΜΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ SPME	
Υλικό επικάλυψης ίνας	Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene (60 μm PDMS/DVB)
Όγκος δείγματος	4 mL
Ποσότητα NaCl	0,52 gr
Χρόνος εκχύλισης	60 min
Εκρόφηση στο SPME-HPLC interface	Στατική (250 μL κινητής φάσης)
Χρόνος εκρόφησης	2 min
Περιεκτικότητα διαλύματος σε οργανικό διαλύτη	0,05% (2 μL/ 4 mL δείγματος)

Στο Σχήμα 5.7 παρουσιάζεται χρωματογράφημα των ουσιών μετά από εκχύλιση υδατικού διαλύματος Imbentin-N/63 με τις παραπάνω συνθήκες. Οι αριθμοί πάνω από τις κορυφές αντιπροσωπεύουν τον αριθμό των ethoxy ομάδων ανά μόριο.

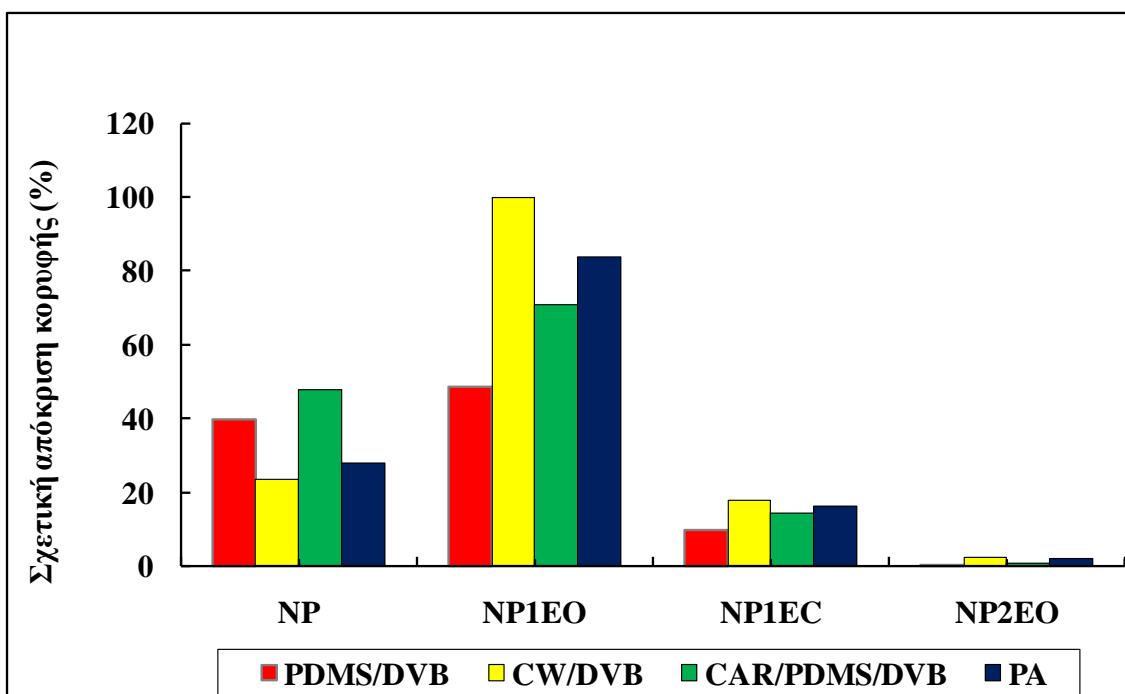


Σχήμα 5.7: Χρωματογράφημα υδατικού διαλύματος Imbentin-N/63 μετά από SPME με 60μm PDMS/DVB και 13% NaCl.

5.2 ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΟΣΟΤΙΚΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΙΤΩΝ ΤΩΝ ΑΙΘΟΞΥΛΙΩΜΕΝΩΝ ΕΝΝΕΫΛΟΦΑΙΝΟΛΩΝ ΜΕ HS-SPME-GC/MS ΚΑΙ ΜΕΘΥΛΙΩΣΗ

5.2.1. Επιλογή υλικού επικάλυψης ίνας για την εκχύλιση

Για την επιλογή υλικού επικάλυψης της ίνας συγκρίθηκαν οι σχετικές αποκρίσεις των κορυφών που προκύπτουν μετά από εκχύλιση των μεταβολιτών από υδατικό διάλυμα με τέσσερα εμπορικά διαθέσιμα υλικά. Τα αποτελέσματα των δοκιμών παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.8.



Σχήμα 5.8: Επίδραση του υλικού επικάλυψης της ίνας στην αποτελεσματικότητα της εκχύλισης (HS-SPME με μεθυλίωση των ουσιών με DMS μέσα στο δείγμα). Δείγμα: Υδατικό διάλυμα με $6 \mu\text{g L}^{-1}$ NP, $30 \mu\text{g L}^{-1}$ NP1EO, $30 \mu\text{g L}^{-1}$ NP2EO και $4 \mu\text{g L}^{-1}$ NP1EC.

Η εκχύλιση των μεταβολιτών από υδατικό διάλυμα με HS-SPME και μεθυλίωση, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 5.8, ήταν πιο αποτελεσματική με τη χρήση του Carbowax/Divinylbenzene (70 μμ CW/DVB). Το ίδιο υλικό έχει προταθεί και από τη βιβλιογραφία (Diaz et al., 2002). Σύμφωνα με την εταιρεία κατασκευής των ινών (Supelco), το εύρος των τιμών pH του δείγματος για χρήση της ίνας για εκχύλιση είναι 2-9. Το pH του διαλύματος κατά την εκχύλιση ήταν περίπου 11 λόγω της προσθήκης διαλύματος NaOH. Το προτεινόμενο υλικό αποδείχτηκε πολύ

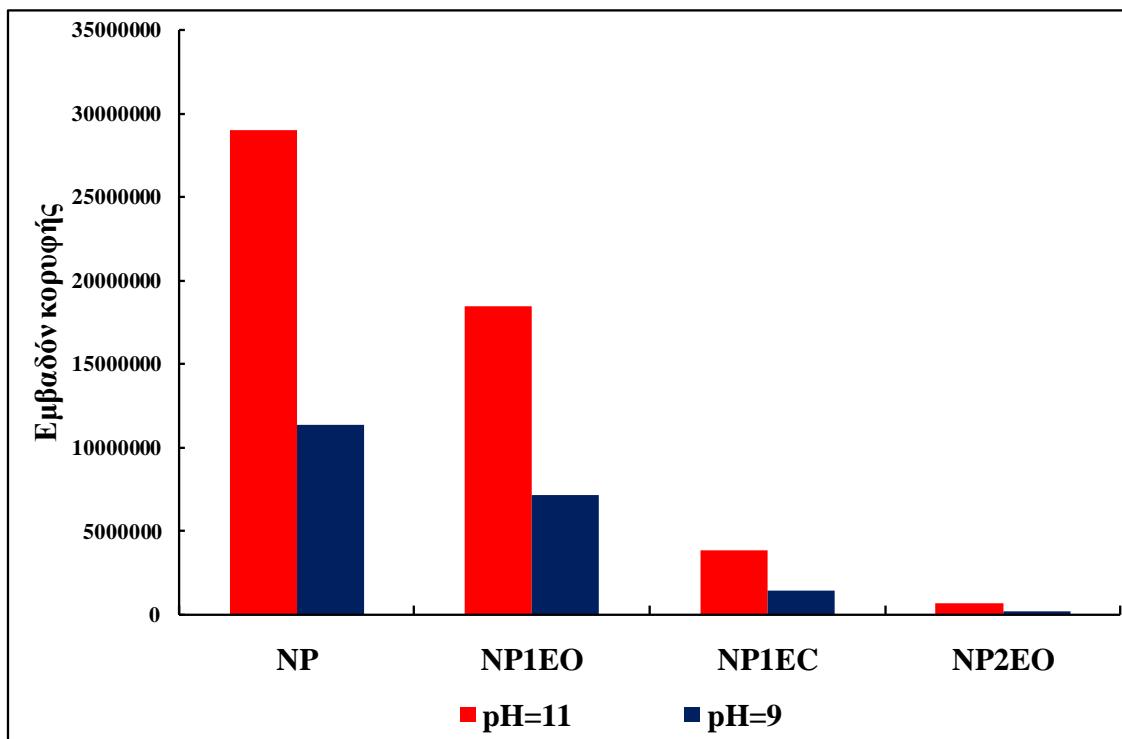
εύθραυνστο στις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες, παρόλο που η SPME πραγματοποιήθηκε στην υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος. Ο μεγαλύτερος αριθμός εκχυλίσεων που μπορούσαν να πραγματοποιηθούν και να δώσουν ακριβή και επαναλήψιμα αποτελέσματα ήταν 10. Το πρώτο εμπόδιο για τη χρήση του 70 μμ CW/DVB στη συγκεκριμένη περίπτωση ήταν η μεγάλη αύξηση του κόστους της μεθόδου, εφόσον οι ίνες είναι σχεδιασμένες για να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μεγάλο αριθμό δειγμάτων (περίπου 70-80) χωρίς να παρουσιάζουν φθορά. Το βασικό όμως πρόβλημα που προέκυψε ήταν ότι έπρεπε να χρησιμοποιηθούν ίνες από διαφορετικές παρτίδες για τη διεξαγωγή των πειραμάτων για την ανάπτυξη της μεθόδου και της βαθμονόμησης του οργάνου και συχνά παρουσιάζονταν διαφορές μεταξύ των αποκρίσεων των κορυφών.

Το Polyacrylate (85 μμ PA), όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.8, έδωσε αρκετά καλές αποκρίσεις κορυφών των ουσιών μετά από HS-SPME και μεθυλίωση. Το συγκεκριμένο υλικό χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων για τη βελτιστοποίηση των παραμέτρων της μεθόδου. Κατά την εκτέλεση των πειραμάτων παρατηρήθηκαν διακυμάνσεις στο χρόνο ζωής της ίνας και αποδόθηκαν στο γεγονός ότι η εκχύλιση γινόταν σε υψηλή θερμοκρασία (60°C) και σταγονίδια από το δείγμα μεταφέρονταν στην ίνα καταστρέφοντας την επικάλυψή της.

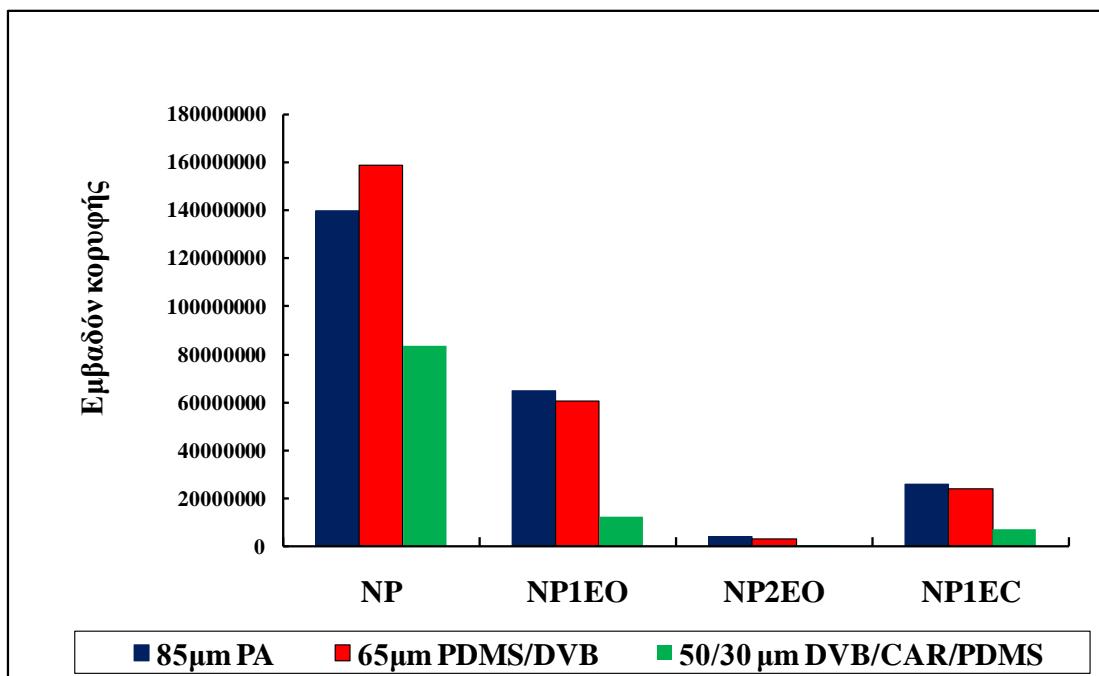
Ακολούθησαν δοκιμές για την πραγματοποίηση της εκχύλισης και της αντίδρασης μεθυλίωσης σε χαμηλότερο pH. Μετά την προσθήκη του δείγματος στο φιαλίδιο της αντίδρασης γινόταν ρύθμιση του pH στο 9 με H_2SO_4 (Σχήμα 5.9).

Οι αποκρίσεις των κορυφών ήταν πολύ μικρότερες σε χαμηλότερο pH, όπως παρατηρείται και στο Σχήμα 5.9, γεγονός που αποδόθηκε στη χαμηλή απόδοση της αντίδρασης μεθυλίωσης και την πιθανή υδρόλυση των μεθυλιωμένων παραγώγων.

Το επόμενο βήμα για την επιλογή κατάλληλου και ανθεκτικού υλικού για την εκχύλιση των μεταβολιτών ήταν η δοκιμή των διαθέσιμων υλικών σε υψηλότερη θερμοκρασία εισαγωγέα, η οποία αυξάνει την αποτελεσματικότητα της εκχύλισης. Στα εκχυλιζόμενα διαλύματα προστέθηκε και NaCl (4,33 gr) για την αύξηση της ιοντικής ισχύος και κατά συνέπεια του ποσοστού των ουσιών που προσροφήθηκαν στην ίνα. Τα αποτελέσματα των δοκιμών παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.10.



Σχήμα 5.9: Επίδραση του pH στην απόδοση της αντίδρασης μεθυλίωσης κατά την εκχύλιση των μεταβολιτών με HS-SPME.



Σχήμα 5.10: Σύγκριση τριών διαφορετικών υλικών επικάλυψης της ίνας στην αποτελεσματικότητα της εκχύλισης σε θερμοκρασία εισαγωγέα 270°C (HS-SPME με μεθυλίωση των ουσιών με DMS μέσα στο δείγμα). Δείγμα: Υδατικό διάλυμα με 6 $\mu\text{g L}^{-1}$ NP, 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ NP1EO, 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ NP2EO και 4 $\mu\text{g L}^{-1}$ NP1EC.

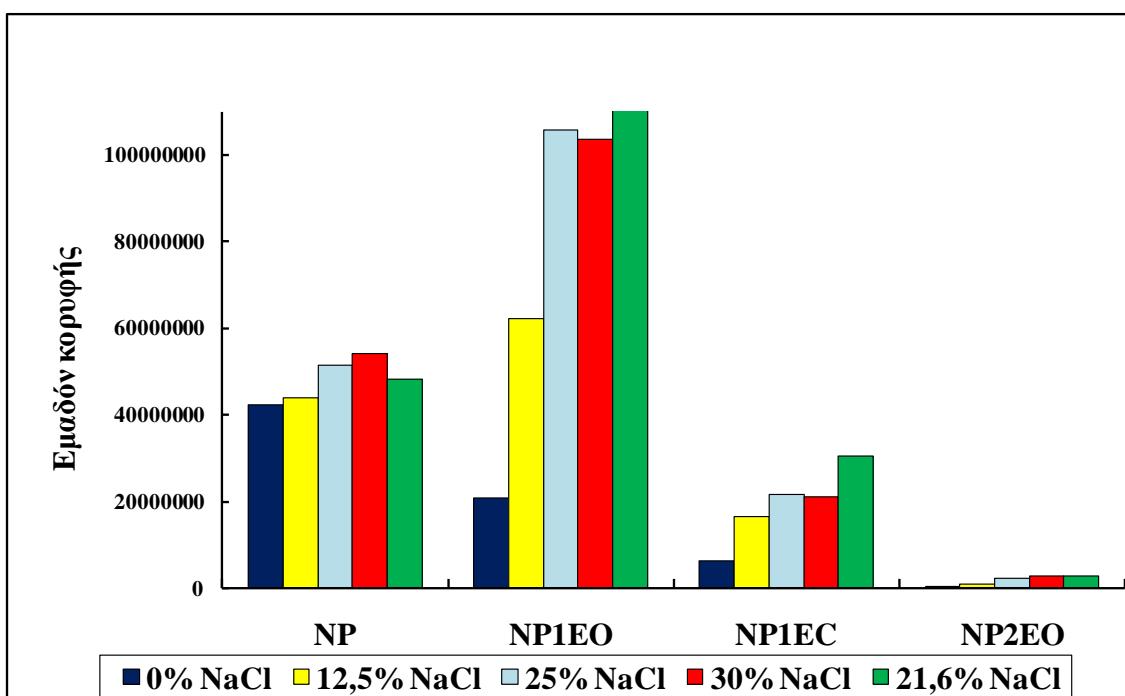
Με την αύξηση της θερμοκρασίας του εισαγωγέα στους 270°C οι αποκρίσεις των κορυφών ήταν υψηλότερες με όλα τα υλικά που δοκιμάστηκαν. Τα καλύτερα

αποτελέσματα τα έδωσαν το PA και το PDMS/DVB. Ως υλικό επικάλυψης της ίνας για την ποσοτικοποίηση της μεθόδου και την ανάλυση των δειγμάτων επιλέχθηκε το 65 μμ PDMS/DVB stable flex.

Ένα αρκετά συχνό πρόβλημα κατά την εκτέλεση της SPME σε υψηλές θερμοκρασίες ήταν το σταδιακό "ξέφτισμα" (bleeding) των ινών, το οποίο είχε ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ανεπιθύμητων κορυφών στο χρωματογράφημα. Τα υλικά επικάλυψης των ινών τύπου stable flex είναι τα ίδια πολυμερή με τα κανονικά, αλλά είναι πιο ευλύγιστα και πιο ανθεκτικά. Επίσης, δίνουν "καθαρότερα" χρωματογραφήματα λόγω της σταθερότητάς τους. Το 65 μμ PDMS/DVB stable flex αποδείχθηκε πολύ πιο σταθερό από όλα τα άλλα υλικά που δοκιμάστηκαν και διαρκούσε για την ανάλυση 40 περίπου δειγμάτων.

5.2.2. Επίδραση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος

Η αύξηση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος επηρεάζει την αποτελεσματικότητα της εκχύλισης. Σε υδατικό διάλυμα των μεταβολιτών προστέθηκε NaCl σε τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις (12,5, 21,6, 25 και 30% (w/w)) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.11.

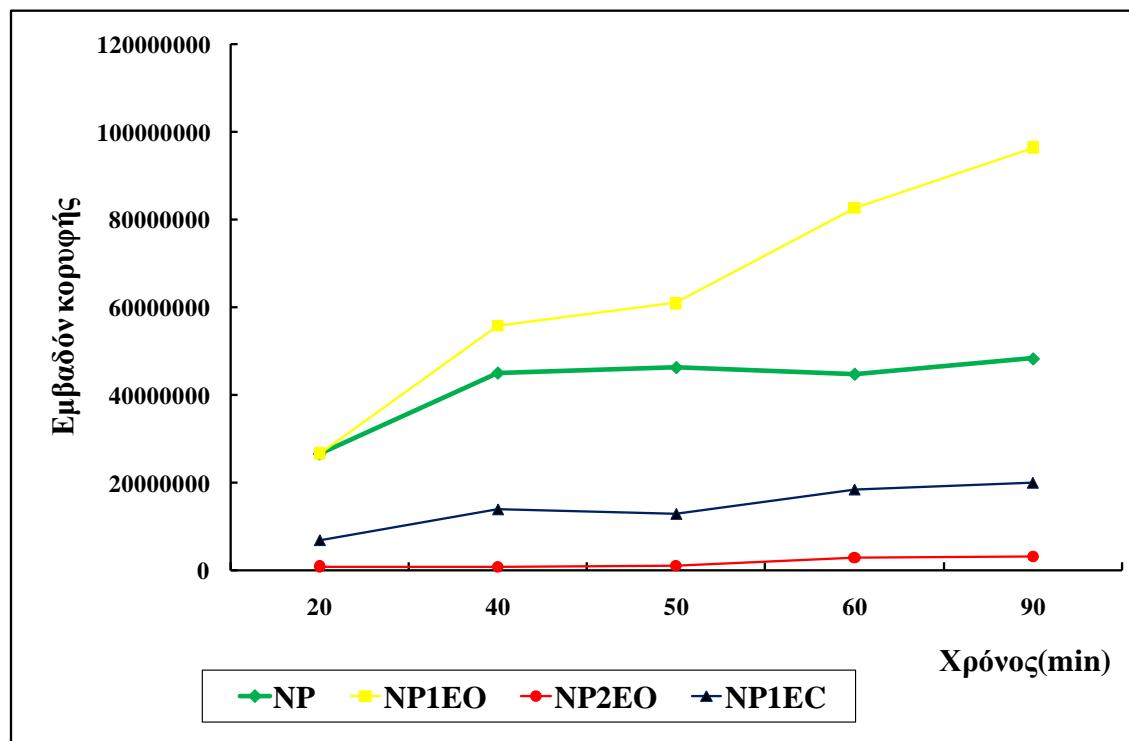


Σχήμα 5.11: Επίδραση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος στην αποτελεσματικότητα της εκχύλισης υδατικού διαλύματος μεταβολιτών των αιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών (HS-SPME με μεθυλίωση των ουσιών με DMS μέσα στο δείγμα).

Οι μεγαλύτερες αποκρίσεις κορυφών παρατηρήθηκαν κατά την εκχύλιση υδατικού διαλύματος των μεταβολιτών περιεκτικότητας 21,6% σε NaCl (4,33 gr NaCl/20 mL δείγματος). Η εννεύλιοφαινόλη παρουσίασε μικρή μείωση στην απόκριση της κορυφής με τη συγκεκριμένη δόση άλατος, αλλά θεωρήθηκε αμελητέα συγκρινόμενη με την αύξηση που παρουσιάστηκε στις αποκρίσεις των κορυφών των υπόλοιπων ουσιών. Η περιεκτικότητα σε NaCl του διαλύματος ήταν πολύ μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση όλων των άλλων ιόντων που συνεισφέρουν στην τιμή της συνολικής ιοντικής ισχύος.

5.2.3 Προσδιορισμός του χρόνου και της θερμοκρασίας εκχύλισης

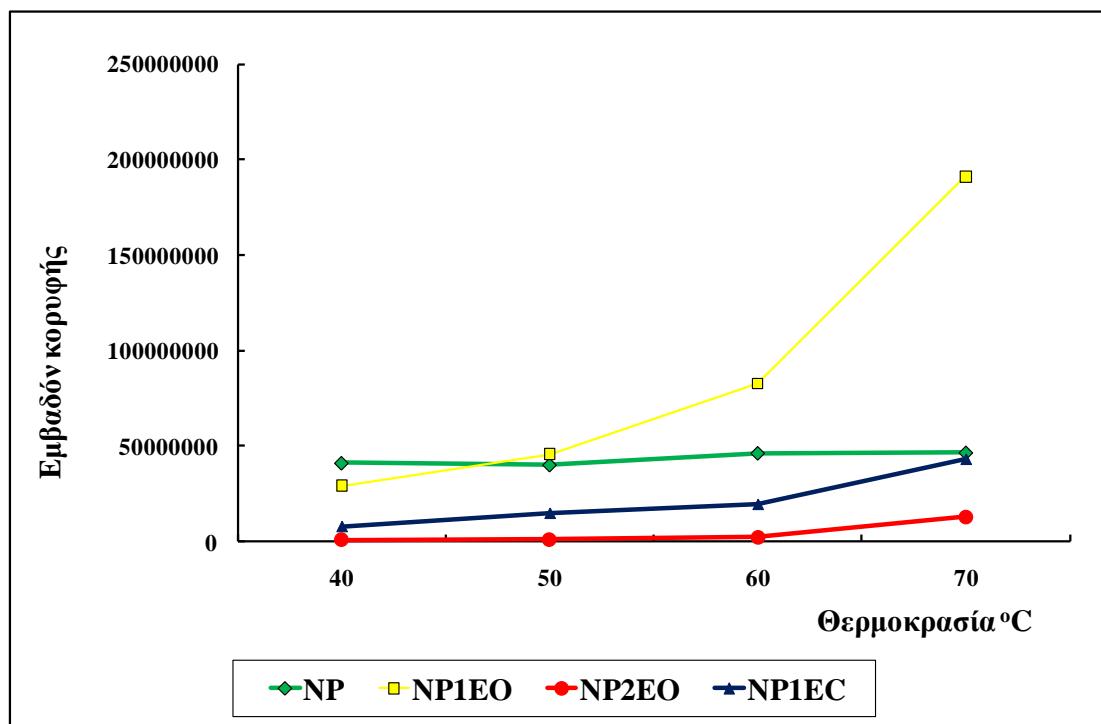
Στην περίπτωση της HS-SPME με μεθυλίωση ο χρόνος εκχύλισης είναι ο χρόνος που απαιτείται για την αποκατάσταση της ισορροπίας μεταξύ της ίνας και της υπερκείμενης αέριας φάσης του δείγματος και της ολοκλήρωσης της αντίδρασης μεθυλίωσης. Έγιναν δοκιμές για χρόνους εκχύλισης από 20 έως 90 min και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.12



Σχήμα 5.12: Εκχύλιση υδατικού διαλύματος των μεταβολιτών σε διαφορετικούς χρόνους με HS-SPME και μεθυλίωση με DMS

Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 5.12, η ισορροπία αποκαταστάθηκε σε 40-60 min για όλες τις ουσίες, εκτός από το NP1EO. Ως βέλτιστη τιμή χρόνου εκχύλισης επιλέχτηκαν τα 60 min. Στην περίπτωση του NP1EO τα 60 min δεν ήταν αρκετός χρόνος για την αποκατάσταση της ισορροπίας, αλλά οι μετρήσεις θεωρήθηκαν ακριβείς, εφόσον διατηρήθηκε ο ίδιος χρόνος εκχύλισης στα διαλύματα αναφοράς και στα δείγματα.

Η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η εκχύλιση επιδρά τόσο στην απόκριση των κορυφών, όσο και στην απόδοση της αντίδρασης μεθυλίωσης. Η αποτελεσματικότητα της εκχύλισης μελετήθηκε για θερμοκρασίες από 40 έως 70°C και τα αποτελέσματα των δοκιμών παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.13.



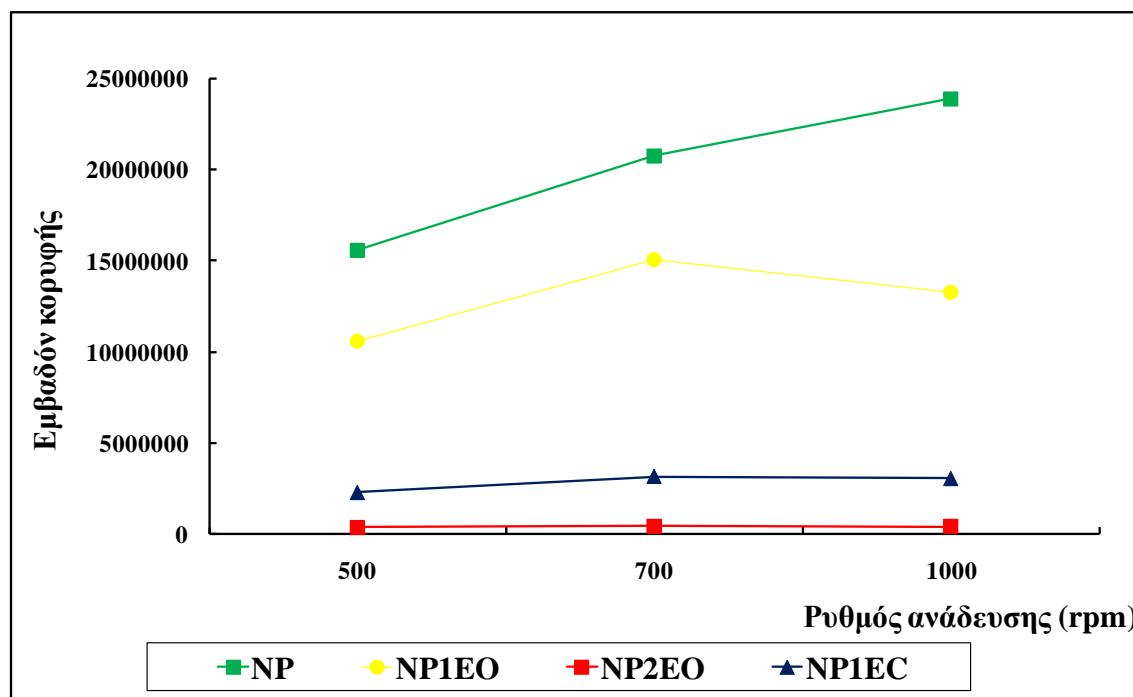
Σχήμα 5.13: Εκχύλιση υδατικού διαλύματος των μεταβολιτών σε διαφορετικές θερμοκρασίες με HS-SPME και μεθυλίωση με DMS

Η θερμοκρασία που επιλέχτηκε για την πραγματοποίηση της εκχύλισης ήταν 60°C στην οποία οι αποκρίσεις των κορυφών ήταν υψηλότερες σε σχέση με τις χαμηλότερες θερμοκρασίες για όλες τις ουσίες. Η εκχύλιση ήταν αποτελεσματικότερη στους 70°C, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 5.13, αλλά κατά την πραγματοποίησή της σε αυτή τη θερμοκρασία τα αποτελέσματα δεν είχαν καλή επαναληψιμότητα. Η εξήγηση που δόθηκε ήταν ότι η υδρόλυση των μεθυλιωμένων μεταβολιτών ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες και προφανώς η αντίδραση μεθυλίωσης δεν είχε κάθε φορά

την ίδια απόδοση. Επίσης, όταν η εκχύλιση γινόταν σε τόσο υψηλή θερμοκρασία (70°C) σταγονίδια από το δείγμα μεταφέρονταν στην ίνα καταστρέφοντας την επικάλυψη της (όπως έχει ήδη αναφερθεί) και αυξάνοντας τη σχετική απόκλιση μεταξύ των μετρήσεων.

5.2.4 Επίδραση του ρυθμού ανάδευσης του δείγματος στην αποτελεσματικότητα της SPME

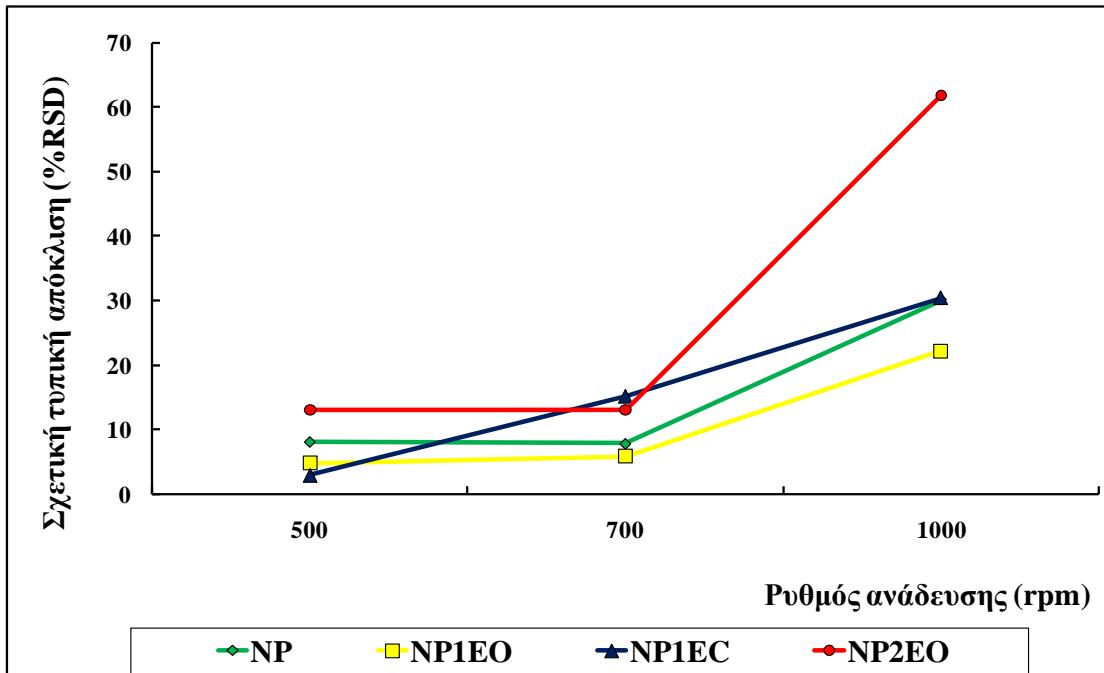
Με την έντονη και συνεχή ανάδευση του δείγματος διευκολύνεται η μεταφορά μάζας και αυξάνεται το ποσοστό των ουσιών που προσροφούνται στην ίνα. Στο Σχήμα 5.14 παρουσιάζονται οι διακυμάνσεις στις αποκρίσεις των κορυφών των μεταβολιτών για εκχύλιση υδατικού διαλύματος με HS-SPME και μεθυλίωση με DMS για ρυθμούς ανάδευσης 500, 700 και 1000 rpm.



Σχήμα 5.14: Εκχύλιση υδατικού διαλύματος των μεταβολιτών των αιθοξυλιωμένων εννεύλιοφαινολών με HS-SPME και μεθυλίωση με DMS με διαφορετικούς ρυθμούς ανάδευσης δείγματος

Η εκχύλιση ήταν αποτελεσματικότερη όταν αυξανόταν ο ρυθμός ανάδευσης του δείγματος. Ειδικά για την NP η απόκριση της κορυφής ήταν πολύ μεγαλύτερη, όταν το δείγμα αναδευόταν με ρυθμό 1000 rpm. Παρατηρήθηκε όμως αύξηση των σχετικών τυπικών αποκλίσεων των μετρήσεων (%RSD) και έγινε μελέτη της

εξάρτησης της επαναληψιμότητας της μεθόδου από το ρυθμό ανάδευσης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.15.



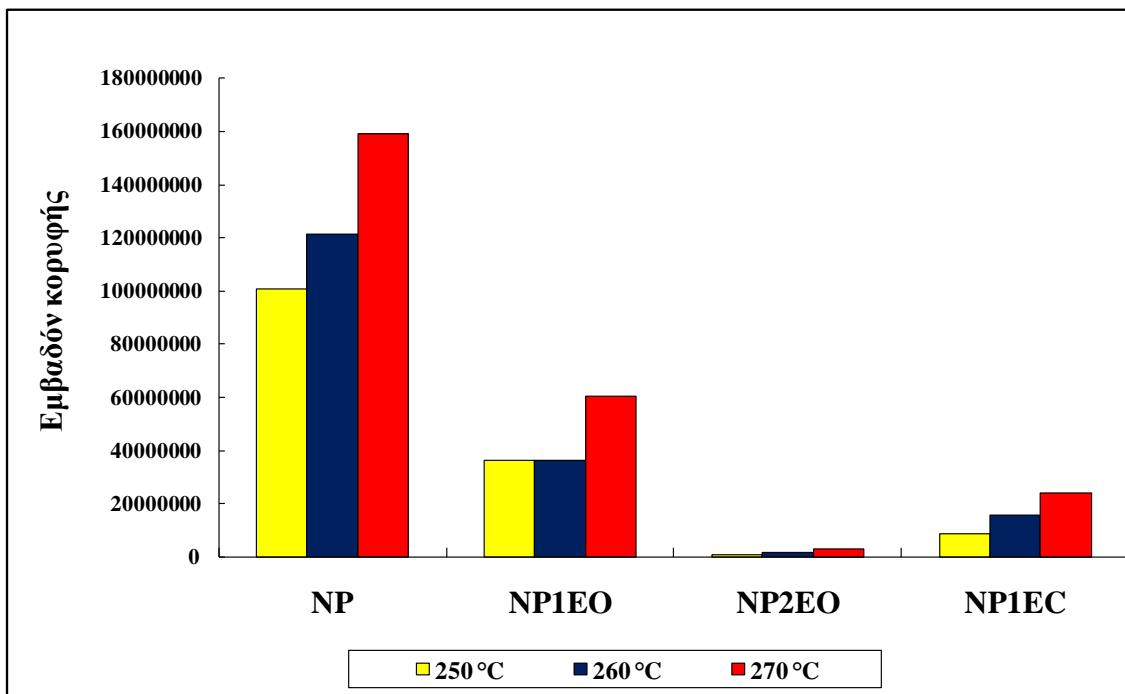
Σχήμα 5.15: Επίδραση του ρυθμού ανάδευσης στην επαναληψιμότητα της μεθόδου

Οι τιμές των σχετικών τυπικών αποκλίσεων μεταξύ των μετρήσεων ανέγκειαν με την αύξηση του ρυθμού ανάδευσης για όλες τις ουσίες. Η επαναληψιμότητα της μεθόδου θεωρήθηκε πολύ κακή, όταν πραγματοποιήθηκαν εκχυλίσεις με ρυθμό ανάδευσης 1000 rpm. Για το λόγο αυτό η βέλτιστη τιμή ρυθμού ανάδευσης του δείγματος θεωρήθηκαν οι 700 rpm. Με την εφαρμογή του συγκεκριμένου ρυθμού ανάδευσης οι αποκρίσεις των κορυφών ήταν υψηλότερες από τις αντίστοιχες για ρυθμό ανάδευσης 500 rpm και οι τιμές των σχετικών τυπικών αποκλίσεων δεν παρουσίασαν σημαντική διαφορά.

5.2.5 Συνθήκες θερμικής εκρόφησης

Οι συνθήκες θερμικής εκρόφησης, δηλαδή η θερμοκρασία του εισαγωγέα και ο χρόνος εκρόφησης, είναι παράμετροι που εξαρτώνται άμεσα από το υλικό επικάλυψης της ίνας. Επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της εκχύλισης, όπως επίσης και την πιθανή μεταφορά ουσιών που παραμένουν στην ίνα μεταξύ των αναλύσεων (carryover).

Πραγματοποιήθηκε εκχύλιση υδατικού διαλύματος μεταβολιτών περιεκτικότητας 21,6% σε NaCl εφαρμόζοντας HS-SPME και μεθυλίωση των μεταβολιτών με DMS με τη χρήση του 65 μμ PDMS/DVB stable flex. Έγιναν δοκιμές για τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες εισαγωγέα, οι οποίες ήταν μέσα στα επιτρεπόμενα θερμοκρασιακά όρια χρήσης της ίνας σύμφωνα με την εταιρεία κατασκευής (Supelco). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.16.



Σχήμα 5.16: Θερμική εκρόφηση των μεταβολιτών μετά από εκχύλιση υδατικού διαλύματος με HS-SPME και μεθυλίωση με τη χρήση 65 μμ PDMS/DVB stable flex σε διαφορετικές θερμοκρασίες εισαγωγέα.

Όλες οι ουσίες, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.16, είχαν καλύτερες αποκρίσεις κορυφών όταν η εκρόφηση γινόταν σε θερμοκρασία 270°C. Η θερμοκρασία του εισαγωγέα ρυθμίστηκε στους 270°C για όλες τις υπόλοιπες αναλύσεις.

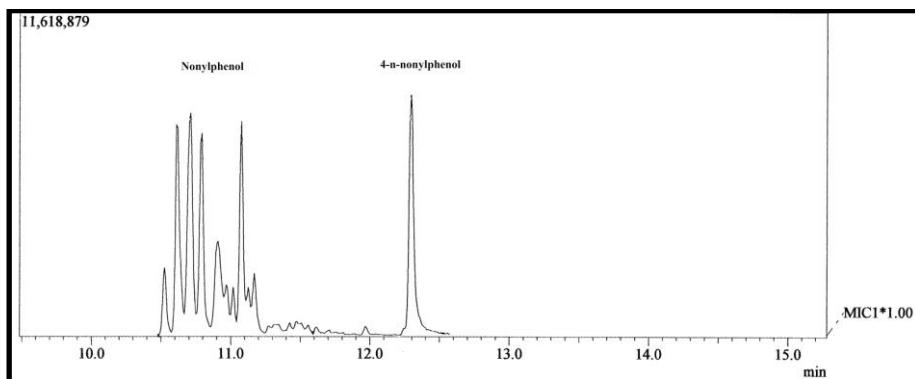
Η εκρόφηση των ουσιών από την ίνα κατά την εισαγωγή της στον αέριο χρωματογράφο πρέπει να είναι πλήρης, ώστε να μη μεταφέρονται ουσίες μεταξύ των αναλύσεων. Η εκρόφηση των ουσιών από την ίνα ολοκληρώθηκε πλήρως σε 10 min και δεν παρατηρήθηκε μεταφορά των ουσιών στις επόμενες αναλύσεις. Σε τακτά χρονικά διαστήματα γινόταν εκχύλιση σε τυφλά δείγματα για έλεγχο της καθαρότητας της ίνας.

Στον Πίνακα 5.4 παρουσιάζονται συνοπτικά οι βέλτιστες τιμές των παραμέτρων που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της μεθόδου για τον προσδιορισμό των μεταβολιτών (HS-SPME με μεθυλίωση με DMS), όπως υπολογίστηκαν από τις πειραματικές δοκιμές, καθώς και οι χρωματογραφικές συνθήκες ανάλυσης.

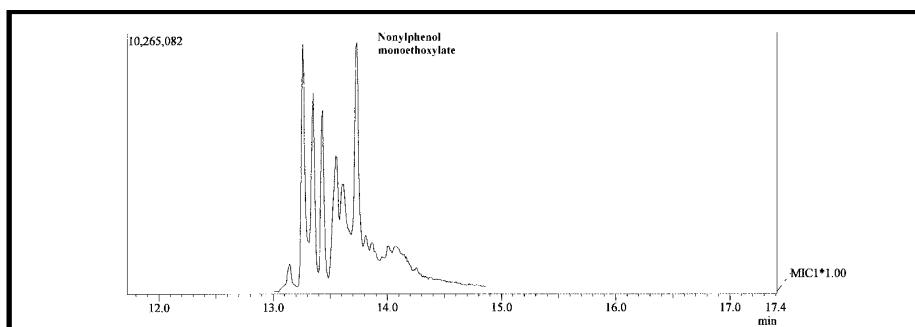
Πίνακας 5.4: Βέλτιστες συνθήκες μεθόδου προσδιορισμού των μεταβολιτών των αιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών με HS-SPME με μεθυλίωση με DMS μέσα στο δείγμα

ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ (GC/MS)	
Φέρον αέριο	Ηλιο, ροή $2,8 \text{ mL min}^{-1}$
Split mode	Splitless
Στήλη	DB-5MS, 32m × 0.32 mm εσωτερική διάμετρο × 0.32μm πάχος στοιβάδας (Supelco)
Θερμοκρασία εισαγωγέα	270°C
Θερμοκρασία ανιχνευτή	290°C
Θερμοκρασιακό πρόγραμμα στήλης	70°C για 3 min αύξηση με ρυθμό 20°C/min σε 160°C αύξηση με ρυθμό 10°C/min σε 280°C για 10 min
Ionization mode	Electron impact (EI) 70eV
Δυναμικό ανιχνευτή MS	1,55 kV
Σάρωση	45-350 Amu με ρυθμό 0,5scan/s
Solvent cut	5 min
Λογισμικό	GC/MS solution
ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΤΙΜΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ SPME	
Υλικό επικάλυψης ίνας	Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene (65 μm PDMS/DVB stable flex)
Όγκος δείγματος	20 mL
Ποσότητα NaCl	4,33 gr
Όγκος διαλύματος NaOH 5M	700 μL
Όγκος Dimethyl Sulfate	140 μL
Συγκέντρωση εσωτερικών προτύπων	0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ 4n-nonylphenol 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ 4n-nonyloxybenzoic acid
Χρόνος εκχύλισης	60 min
Θερμοκρασία εκχύλισης	60°C
Ρυθμός ανάδευσης	700 rpm
Χρόνος εκρόφησης	10 min

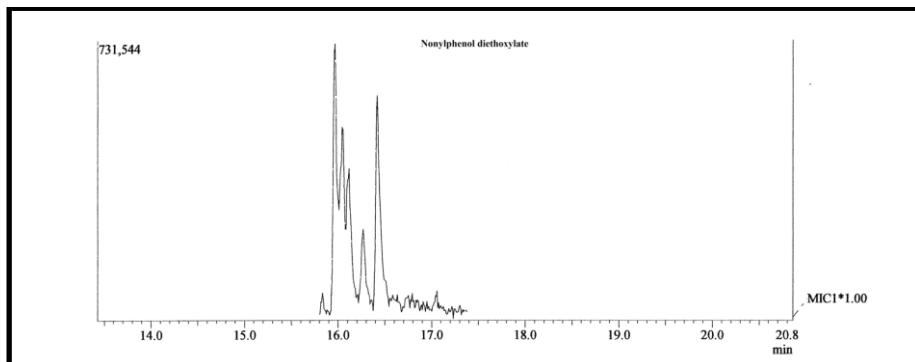
Στα Σχήματα 5.17(a), 5.17(β), 5.17(γ) και 5.17(δ) παρουσιάζονται MIC χρωματογράφηματα όλων των ουσιών μετά από εκχύλιση υδατικού διαλύματος μεταβολιτών των αιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών με τις παραπάνω συνθήκες.



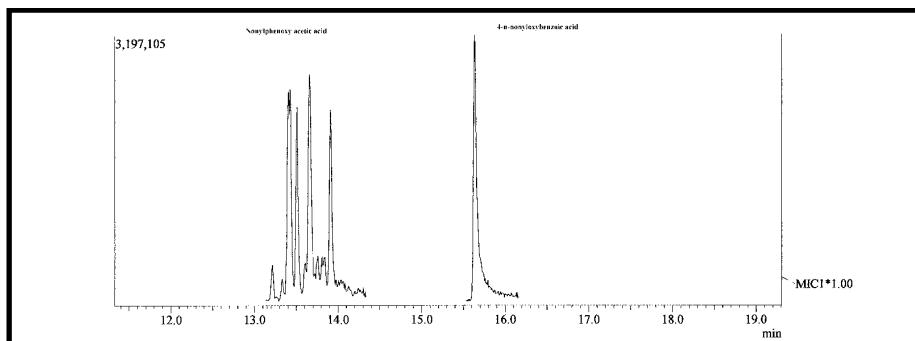
(a)



(β)



(γ)



(δ)

Σχήμα 5.17: MIC χρωματογραφήματα μετά από την εκχύλιση υδατικού διαλύματος μεταβολιτών των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με HS-SPME και μεθυλίωση με DMS στις βέλτιστες συνθήκες της μεθόδου

5.2.6 Ποσοτικοποίηση και ποιοτικά χαρακτηριστικά μεθόδου

Οι ευθείες βαθμονόμησης κατασκευάστηκαν για όλους τους μεταβολίτες των αιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών με τη μέθοδο του εσωτερικού προτύπου (Παράρτημα, σελ. 12). Οι συντελεστές συσχέτισης μεταξύ του πηλίκου της απόκρισης της κορυφής της ουσίας προς την απόκριση της κορυφής του εσωτερικού προτύπου με τη συγκέντρωση ήταν πολύ καλοί ($R^2 > 0,99$) για όλες τις ουσίες, και η μέθοδος ήταν γραμμική για μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.5

Πίνακας 5.5: Ποιοτικά χαρακτηριστικά μεθόδου για τον προσδιορισμό των μεταβολιτών των αιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών (HS-SPME-GC/MS με μεθυλίωση με DMS μέσα στο δείγμα)

Ουσία	Εύρος γραμμικότητας ($\mu\text{g L}^{-1}$)	R^2	RSD %	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Nonylphenol (NP)	0,05-1	0,9996	6,60	0,02	0,06
Nonylphenol monoethoxylate (NP1EO)	2-30	0,9970	13,55	0,61	1,95
Nonylphenol diethoxylate (NP2EO)	10-240	0,9962	18,80	3,01	9,6
Nonylphenoxy acetic acid (NP1EC)	1-32	0,9992	9,57	0,29	0,92

Η επαναληψιμότητα της μεθόδου ελέγχθηκε με εκχυλίσεις δειγμάτων ίδιας συγκέντρωσης σε διαφορετικές ημέρες και εκφράζεται στον Πίνακα 5.6 με τις τιμές της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD%). Οι τιμές της σχετικής τυπικής απόκλισης κρίθηκαν πολύ καλές για τη NP και το NP1EC, ενώ ήταν υψηλότερες για το NP1EO και το NP2EO. Οι ουσίες αυτές είναι περισσότερο υδρόφιλες λόγω της παρουσίας των ομάδων αιθυλενοξείδιου στο μόριό τους και ήταν δυσκολότερη η μεταφορά τους από το δείγμα στην αέρια φάση του δείγματος και στη συνέχεια στην ίνα. Η επαναληψιμότητα της μεθόδου επηρεάστηκε και από διακυμάνσεις στην απόδοση της αντίδρασης μεθυλίωσης, ειδικότερα για το NP1EO και το NP2EO που είναι ουσίες λιγότερο πολικές σε σχέση με την NP και το NP1EC.

Οι ανακτήσεις των ουσιών στα δείγματα υγρών αποβλήτων κυμάνθηκαν από 95-102%, συνεπώς οι επιδράσεις της μήτρας του δείγματος στην εκχύλιση θεωρήθηκαν αμελητέες.

Οι περισσότερες αναλυτικές μέθοδοι, που έχουν ήδη αναπτυχθεί και δημοσιευτεί, χρησιμοποιούν την SPME για τον ποσοτικό προσδιορισμό της

εννεϋλοφαινόλης ταυτόχρονα με άλλους ενδοκρινικούς διαταρακτές. Στον Πίνακα 5.6, γίνεται σύγκριση των ποιοτικών χαρακτηριστικών της μεθόδου που αναπτύχθηκε στην παρούσα έρευνα με άλλες παρόμοιες αναλυτικές μεθόδους.

Πίνακας 5.6: Ποιοτικά χαρακτηριστικά μεθόδων SPME για τον ποσοτικό προσδιορισμό των NPnEOs.

Μέθοδος	Μήτρα δείγματος και ουσίες προς ανάλυση	Εύρος γραμμικότητας ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Όριο ανίχνευσης μεθόδου (LOD)	Βιβλιογραφική αναφορά
HS-SPME με μεθυλώση μέσα στο δείγμα	NP, NP1EO, NP2EO, NP1EC σε επεξεργασμένο νερό και σε νερό από ποτάμι	NP: 0,06-35 NP1EO: 0,50-0,45 NP2EO: 1,2-6,0 NP1EC: 0,9-6,0	NP: 0,02 NP1EO: 0,2 NP2EO: 0,4 NP1EC: 0,3	Diaz et al., 2002
Απευθείας (immersion) SPME με HS παραγωγοποίηση (σιλυλίωση στο fiber με BSTFA)	NP σε νερό από ποτάμι και σε ορό αίματος ψαριών	1-100	0,003	Yang et al., 2006
Απευθείας (immersion) SPME με GC/MS	NP σε υπερκάθαρο νερό, συνθετικό λύμα και εκροή από τεχνητό υγροβιότοπο πιλοτικής κλίμακας	0,27-153	0,2 (για υπερκάθαρο νερό) 0,4 (για συνθετικό λύμα σύμφωνα με το πρωτόκολλο DIN 38412T24) 0,8 (για εκροή από τεχνητό υγροβιότοπο πιλοτικής κλίμακας)	Braun et al., 2003
HS-SPME με παραγωγοποίηση πάνω στην ίνα (on-fiber derivatization). Αντιδραστήριο παραγωγοποίησης: MTBSTFA με 1% TBDMCS.	NP σε χλωριωμένο νερό βρύσης με πρότυπο διάλυμα (spiked water), νερό καθαρισμού και νερό λίμνης	0,005-1,04	0,00158-0,00385	Pan et al., 2008
Απευθείας (immersion) SPME με παραγωγοποίηση στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου με BSTFA	NP σε θαλασσινό νερό	0,5-50	0,0141	Basheer et al., 2005
HS-SPME με μεθυλώση μέσα στο δείγμα με DMS	NP, NP1EO, NP2EO και NP1EC σε δείγματα υγρών αποβλήτων	NP: 0,05-1 NP1EO: 2-30 NP2EO: 10-240 NP1EC: 1-32	NP: 0,02 NP1EO: 0,61 NP2EO: 3,01 NP1EC: 0,3	παρούσα έρευνα

Η μέθοδος που βελτιστοποιήθηκε και χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα έρευνα μπορεί να συγκριθεί άμεσα μόνο με τη μέθοδο που αναπτύχθηκε από τους Diaz et al. (2002), με την οποία επιτεύχθηκε ταυτόχρονος ποσοτικός προσδιορισμός όλων των

προϊόντων μεταβολισμού των NPnEOs. Στη HS-SPME με μεθυλίωση μέσα στο δείγμα με DMS που αναπτύχθηκε από τους Diaz et al. (2002), τα όρια ανίχνευσης της NP και του NP1EC είχαν την ίδια τιμή με αυτά της νέας μεθόδου ($0,02 \text{ mg L}^{-1}$ για την NP και $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ για το NP1EC). Τα όρια ανίχνευσης για το NP1EO και το NP2EO ήταν υψηλότερα με τη νέα μέθοδο (Πίνακας 5.6), συγκριτικά με τη μέθοδο που προτάθηκε από τους Diaz et al., ($0,2 \text{ mg L}^{-1}$ για το NP1EO και $0,4 \text{ mg L}^{-1}$ για το NP2EO). Το εύρος γραμμικότητας της νέας μεθόδου ήταν μεγαλύτερο για όλες τις ουσίες, εκτός από την NP. Επιπλέον το 65 μm PDMS/DVB stable flex που χρησιμοποιήθηκε ως υλικό επικάλυψης της ίνας έδωσε αξιόπιστα και επαναλήψιμα αποτελέσματα μετά από ανάλυση 40 περίπου δειγμάτων, σε αντίθεση με το 70 μm CW/DVB που χρησιμοποιήθηκε από τους Diaz et al. Το συγκεκριμένο υλικό δεν ήταν ανθεκτικό στο pH που πραγματοποιήθηκε η αντίδραση μεθυλίωσης.

5.3 ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

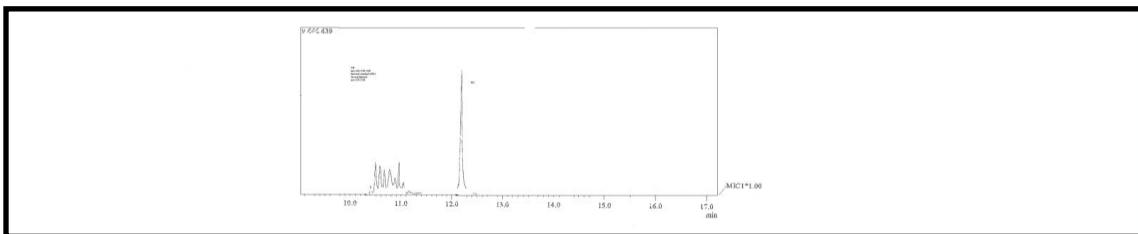
Η μικροεκχύλιση στερεάς φάσης εφαρμόστηκε για την ανάλυση δειγμάτων υγρών αποβλήτων από τη μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων της πόλης των Χανίων. Η δειγματοληψία έγινε από όλα τα στάδια επεξεργασίας (εισροή και εκροή πρωτοβάθμιας επεξεργασίας, εκροή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας και χλωριωμένη εκροή) και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.7. Οι τιμές των φυσικοχημικών παραμέτρων που προσδιορίστηκαν ήταν στο εύρος των τυπικών τιμών για μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων.

Πίνακας 5.7: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά δειγμάτων αστικών λυμάτων (ΜΕΥΑ Χανίων)

ΔΕΙΓΜΑ	pH	TSS (mg L^{-1})	COD (mg L^{-1})
Εισροή δεξαμενής πρωτοβάθμιας επεξεργασίας	7,14	180	490
Εκροή δεξαμενής πρωτοβάθμιας επεξεργασίας	7,53	142,5	502
Εκροή δεξαμενής δευτεροβάθμιας επεξεργασίας	7,28	5,5	102
Εκροή δεξαμενής χλωρίωσης	7,37	8	109

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των αιθοξυλιωμένων εννεύλιοφαινολών εφαρμόστηκε SPME-HPLC μέθοδος, ενώ για τον προσδιορισμό των μεταβολιτών των αιθοξυλιωμένων εννεύλιοφαινολών η HS-SPME μέθοδος με ταυτόχρονη μεθυλίωση των ουσιών μέσα στο δείγμα με DMS.

Στο Σχήμα 5.18 παρουσιάζεται ένα τυπικό MIC χρωματογράφημα από ανάλυση δείγματος εκροής δευτεροβάθμιας επεξεργασίας.



Σχήμα 5.18: MIC χρωματογράφημα μετά από ανάλυση δείγματος δεξαμενής δευτεροβάθμιας επεξεργασίας με HS-SPME και μεθυλίωση με DMS.

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.8

Πίνακας 5.8: Συγκεντρώσεις των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών και των μεταβολιτών τους σε δείγματα αστικών λυμάτων από τη μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων Χανίων

ΟΥΣΙΑ	Εισροή δεξαμενής πρωτοβάθμιας επεξεργασίας ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Εκροή δεξαμενής πρωτοβάθμιας επεξεργασίας ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Εκροή δεξαμενής δευτεροβάθμιας επεξεργασίας ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Εκροή δεξαμενής χλωρίωσης ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Nonylphenol (NP)	7,92	5,52	0,20	0,30
NPnEOs ⁺	$\delta.\alpha.*$	$\delta.\alpha$	$\delta.\alpha$	$\delta.\alpha$
Nonylphenoxy acetic acid (NP1EC)	$\delta.\alpha.$	$\delta.\alpha.$	$\delta.\alpha$	$\delta.\alpha$

+ : Nonylphenol ethoxylates με περισσότερες από μια ethoxy ομάδες στο μόριο ($n=1-18$)

* $\delta.\alpha.$: δεν ανιχνεύθηκε

Οι αιθοξυλιωμένες εννεϋλοφαινόλες δεν ανιχνεύτηκαν σε κανένα από τα δείγματα. Η απουσία των ουσιών αυτών από τα δείγματα υποδηλώνει την αποδόμησή τους κατά την είσοδο τους στη μονάδα επεξεργασίας. Κατά τη βιολογική αποδόμηση των ουσιών αυτών μειώνεται προοδευτικά το μήκος της οξυαιθυλενικής αλυσίδας, συνεπώς αυξάνεται η συγκέντρωση των ουσιών με μικρό αριθμό οιμάδων αιθυλενοξείδιου στο μόριό τους. Πιθανόν οι ουσίες αυτές να υπήρχαν στα δείγματα σε συγκεντρώσεις μικρότερες από το όριο ποσοτικοποίησης της μεθόδου. Τα περισσότερα από τα ολιγομερή του μίγματος του απορρυπαντικού είναι ισχυρά λιποφιλικά, συνεπώς η προσρόφηση στη λάσπη αποτελεί άλλη μία πιθανή αιτία της μη ανίχνευσής τους στην υγρή φάση. Σε έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί στην Ελλάδα (Fountoulakis et al., 2005), τα NPnEOs ανιχνεύθηκαν σε δείγματα εισροής της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων και σε δείγματα λάσπης. Η συγκέντρωσή τους στην εκροή ήταν χαμηλότερη του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου. Η ποσοτικοποίηση έγινε για το σύνολο των NPnEOs και όχι για κάθε ουσία ξεχωριστά, όπως στην

παρούσα εργασία. Η συνολική συγκέντρωση των NPnEOs στα δείγματα της λάσπης ήταν 2 τάξεις μεγέθους υψηλότερη από αυτή στα δείγματα της υγρής φάσης.

Η εννεϋλοφαινόλη είναι ο πιο σταθερός μεταβολίτης των NPnEOs και αυτός που ανιχνεύεται συνήθως σε υψηλότερες συγκεντρώσεις από τους υπόλοιπους. Ανιχνεύθηκε σε όλα τα δείγματα σε αντίθεση με τα NP1EO, NP2EO και NP1EC των οποίων οι συγκεντρώσεις ήταν χαμηλότερες από τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου. Η παρουσία της NP στα λόματα μπορεί να αποδοθεί και στο γεγονός ότι τα μη-ιοντικά απορρυπαντικά δεν είναι η μοναδική πηγή εισόδου της ουσίας στο περιβάλλον.

Οι τιμές των συγκεντρώσεων της NP που ανιχνεύτηκαν στα δείγματα των εκροών της μονάδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων της πόλης των Χανίων ήταν της ίδιας τάξης μεγέθους με αυτές που μετρήθηκαν σε δείγματα εκροής από εγκαταστάσεις άλλων Ελληνικών πόλεων (Stasinakis et al., 2008; Gatidou et al., 2007; Yiantzi et al., 2010).

Οι συγκεντρώσεις της εννεϋλοφαινόλης των δειγμάτων εκροής ήταν χαμηλότερες από αυτές των δειγμάτων της εισροής και της εκροής της δεξαμενής πρωτοβάθμιας επεξεργασίας. Η εξάλειψη των ουσιών κατά τη βιολογική επεξεργασία επιτυγχάνεται είτε με βιοαποδόμηση, είτε με προσρόφηση στα στερεά. Τα προϊόντα μεταβολισμού των NPnEOs έχουν υψηλές τιμές $\log K_{ow}$ (3,90-4,48) και η NP έχει την υψηλότερη. Επίσης η διαλυτότητά τους στο νερό είναι περιορισμένη (Ahel et. al, 1994d). Λόγω της λιποφιλικότητάς τους τείνουν να προσροφούνται στη σωματιδιακή ύλη και στη λάσπη. Αυτό αποτελεί άλλη μία πιθανή εξήγηση της απουσίας των NP1EO, NP2EO και NP1EC από τα δείγματα.

Σε πρόσφατη έρευνα (Stasinakis et al., 2008) προσδιορίστηκε η κατανομή των ουσιών μεταξύ σωματιδιακής και διαλυτής φάσης σε δείγματα από μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων του Ελληνικού χώρου. Το κλάσμα των ουσιών που ήταν προσροφημένο στη στερεή φάση ήταν πολύ μεγαλύτερο από αυτό της εκροής (υγρή φάση). Περίπου το 50% των ουσιών ανιχνεύθηκε στη σωματιδιακή ύλη στα δείγματα εισροής, ενώ στα επεξεργασμένα λόματα το ποσοστό αυτό ήταν 18-35%. Στην ίδια έρευνα οι ουσίες ανιχνεύτηκαν στα δείγματα της λάσπης με μέσες τιμές συγκεντρώσεων 0,17, 12,3 και 6,14 $\mu\text{g/g}$ ξηρού δείγματος για την NP, το NP1EO και το NP2EO αντίστοιχα. Οι συγκεντρώσεις των NP1EO και NP2EO ήταν υψηλότερες από αυτές της NP, αλλά αυτό μάλλον οφείλεται στο ότι ως αντιδραστήριο αναφοράς

χρησιμοποιήθηκε η 4-n-nonylphenol. Με τη χρήση του συγκεκριμένου αντιδραστηρίου δεν είναι δυνατή η ποσοτικοποίηση όλων των ισομερών.

Σε άλλη έρευνα που πραγματοποιήθηκε στην Ελλάδα (Fountoulakis et al., 2005), η υψηλότερη συγκέντρωση της NP στη λάσπη ήταν 93 μg/g ξηρού δείγματος (δείγμα λάσπης από εκροή πρωτοβάθμιας επεξεργασίας) και η χαμηλότερη ήταν 3,6 μg/g ξηρού δείγματος (δείγμα λάσπης από δεξαμενή αερισμού).

Σύμφωνα με τις παραπάνω πληροφορίες και τις συγκεντρώσεις της NP που ανιχνεύτηκαν στην εισροή και την εκροή, υπολογίστηκε η απομάκρυνση της ουσίας κατά τη βιολογική επεξεργασία των λυμάτων βάση της εξίσωσης 5.3.1

$$\text{Απομάκρυνση}(\%) = \frac{C_{εισ} - C_{εκ}}{C_{εισ}} \times 100 \quad (5.3.1)$$

Όπου, $C_{εισ}$ η συγκέντρωση της NP στην εισροή και $C_{εκ}$ η συγκέντρωση της NP στην εκροή. Η απομάκρυνση της NP ήταν περίπου 96%. Η ποσότητα της ουσίας που είναι προσροφημένη στα στερεά στην εκροή σύμφωνα με τα δεδομένα κατανομής, θα είναι χαμηλότερη από αυτή που προσδιορίστηκε στο δείγμα εκροής. Η ποσότητα των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) στην εκροή της μονάδας βρέθηκε πολύ χαμηλή (8 mg L^{-1}), συνεπώς η απόρριψη της εκροής στο θαλάσσιο περιβάλλον δεν αποτελεί προς το παρόν σοβαρή περιβαλλοντική απειλή.

5.4. ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΜΕΘΟΔΟΥ HPLC ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗΣ ΦΑΣΗΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΟΣΟΤΙΚΟ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΑΙΘΟΞΥΛΙΩΜΕΝΩΝ ΕΝΝΕΫΛΟΦΑΙΝΟΛΩΝ ΜΕ ΜΙΚΡΟ ΑΡΙΘΜΟ ΟΜΑΔΩΝ ΑΙΘΥΛΕΝΟΞΕΙΔΙΟΥ

Η βαθμονόμηση του οργάνου έγινε με τριπλές επαναλήψεις ενέσεων υδατικών μιγμάτων NP, NP1EO και NP2EO.

Η ποσοτικοποίηση έγινε με τη μέθοδο του εξωτερικού προτύπου, δηλαδή με συσχέτιση του εμβαδού της κορυφής με τη συγκέντρωση με τη χρήση γραμμικής παλινδρόμησης και προέκυψε ευθεία βαθμονόμησης (Παράρτημα, σελ. 14).

Υπολογίστηκαν το όριο ανίχνευσης της μεθόδου, (Limit of Detection-LOD) το όριο ποσοτικοποίησης της μεθόδου (Limit of Quantitation-LOQ) και το εύρος γραμμικότητας. Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου ήταν $1,49 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, ενώ το όριο ποσοτικοποίησης ήταν $4,73 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Η μέθοδος ήταν γραμμική για συγκεντρώσεις από 3 έως $1920 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

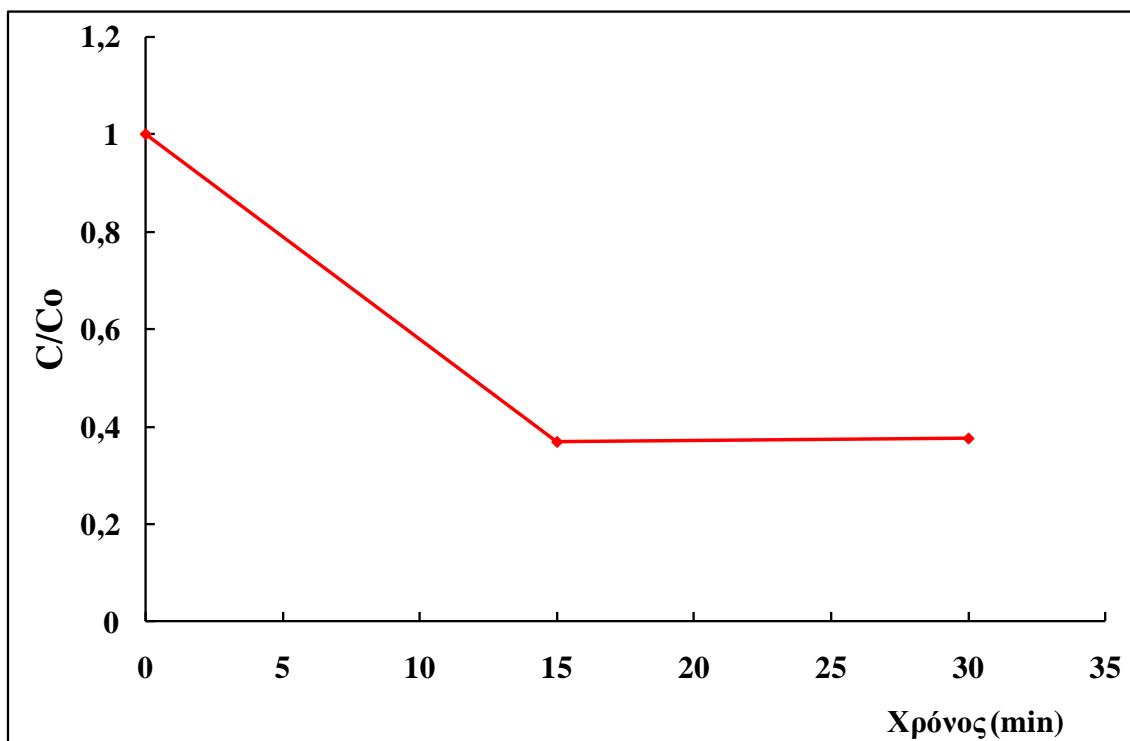
Η επαναληψιμότητα της μεθόδου ελέγχθηκε με τον υπολογισμό της σχετικής τυπικής απόκλισης (%RSD) μεταξύ τριών μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν την ίδια ημέρα. Η τιμή της σχετικής τυπικής απόκλισης για τις μετρήσεις υδατικού διαλύματος μεταβολιτών συγκέντρωσης $120 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ήταν πολύ χαμηλή (1,05%).

5.5. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΑΙΘΟΞΥΛΙΩΜΕΝΩΝ ΕΝΝΕΫΛΟΦΑΙΝΟΛΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ TiO_2

5.5.1 Προκαταρκτικά πειράματα

Πριν από τη διεξαγωγή των πειραματικών δοκιμών για τη μελέτη των παραμέτρων που επηρεάζουν τη φωτοκαταλυτική οξείδωση των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών, πραγματοποιήθηκαν προκαταρκτικά πειράματα με σκοπό τη διερεύνηση της δυνατότητας αποδόμησης των ουσιών με τη συγκεκριμένη διεργασία. Το δείγμα ήταν υδατικό διάλυμα αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με μικρό αριθμό ομάδων αιθυλενοξείδιου στο μόριο τους (NP, NP1EO, NP2EO) συγκέντρωσης $750 \mu g L^{-1}$.

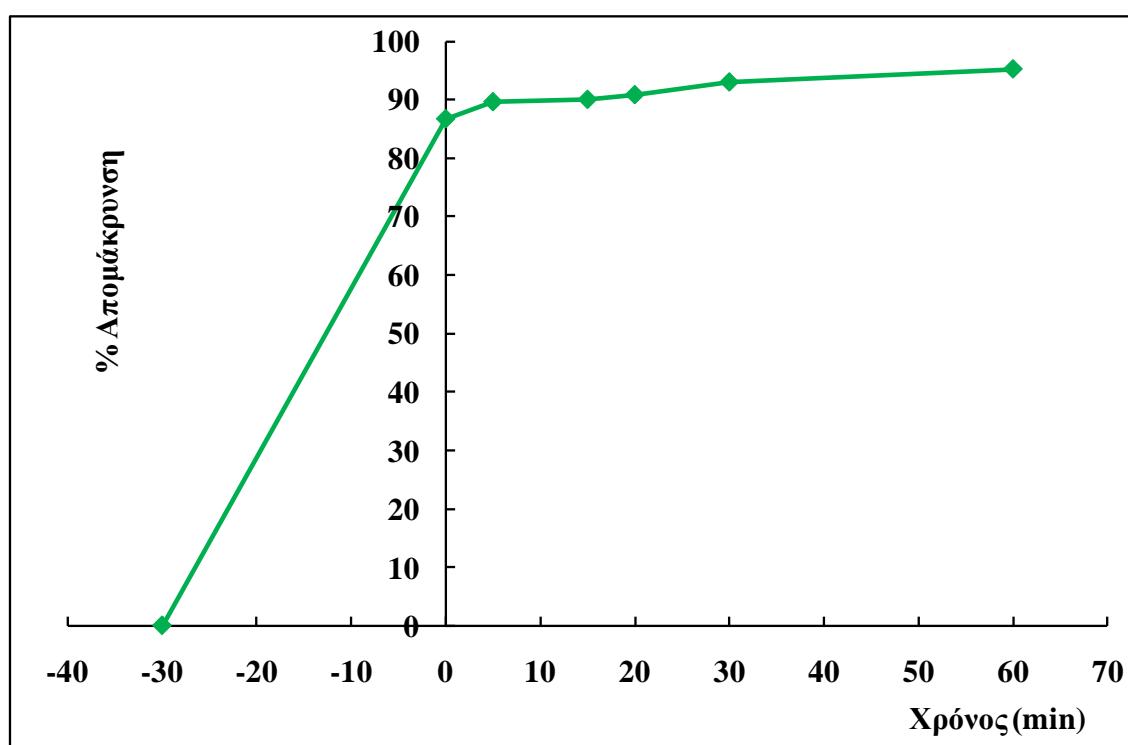
Αρχικά μελετήθηκε η αποδόμηση των ουσιών με την επίδραση ηλιακού φωτός χωρίς τη χρήση καταλύτη. Το πηλίκο $\frac{C}{C_o}$, όπου C η συγκέντρωση των ουσιών που παραμένει στο διάλυμα τη χρονική στιγμή t και C_o η αρχική συγκέντρωση των ουσιών, σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης στην ακτινοβολία, παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.19.



Σχήμα 5.19: Απομάκρυνση μίγματος αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με επίδραση ηλιακού φωτός (φωτόλυση). Δείγμα: υδατικό διάλυμα NPnEOs ($n=0-2$) συγκέντρωσης $750 \mu g L^{-1}$.

Το ποσοστό απομάκρυνσης των ουσιών ήταν ίσο το με 63% της αρχικής τους συγκέντρωσης μετά από 15 min αντίδρασης. Για συνολικό χρόνο αντίδρασης ίσο με 30 min δεν παρατηρήθηκε αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης των ουσιών από το υδατικό διάλυμα.

Στην επόμενη πειραματική δοκιμή προστέθηκαν 30 gr TiO₂ σε 300 mL υδατικού διαλύματος των NPnEOs συγκέντρωσης 750 $\mu\text{g L}^{-1}$. Το δείγμα αναδεύτηκε για 30 min στο σκοτάδι, ενώ ο χρόνος έκθεσης στην ηλιακή ακτινοβολία ήταν 60 min. Στο Σχήμα 5.20 παρουσιάζεται η % απομάκρυνση των ουσιών σε συνάρτηση με το χρόνο.



Σχήμα 5.20: Ποσοστό απομάκρυνσης σε συνάρτηση με το χρόνο αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με φωτοκατάλυση με TiO₂. Δείγμα: υδατικό διάλυμα NPnEOs ($n=0-2$) συγκέντρωσης 750 $\mu\text{g L}^{-1}$, συγκέντρωση TiO₂: 100 mg L⁻¹

Το τμήμα του διαγράμματος του Σχήματος 5.20 πριν από τη χρονική στιγμή $t=0$, παριστάνει την προσρόφηση των ουσιών στην επιφάνεια του TiO₂. Τη χρονική στιγμή $t=0$ ξεκινάει η επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας και ουσιαστικά η αντίδραση φωτοκατάλυσης.

Το ποσοστό των ουσιών που προσροφήθηκε στον καταλύτη, μετά από 30 min έκθεσης στην ηλιακή ακτινοβολία, ήταν 80%. Μετά από 15 min αντίδρασης με την

επίδραση του ηλιακού φωτός απομακρύνθηκε το 90% των ουσιών, ενώ μετά από 60 min αντίδρασης η συνολική απομάκρυνση ήταν 95% (Σχήμα 5.20).

5.5.2. Προσρόφηση των ουσιών στον καταλύτη

Η προσρόφηση των ουσιών στα σωματίδια του καταλύτη αποτελεί μία από τις δύο διεργασίες απομάκρυνσης των ουσιών από το δείγμα. Πριν από την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας είναι απαραίτητη η αποκατάσταση της ισορροπίας προσρόφησης/εκρόφησης των ουσιών στην επιφάνεια του TiO_2 .

Μελετήθηκε η προσρόφηση των αιθοξυλιωμένων εννεύλιοφαινολών στη επιφάνεια του TiO_2 έπειτα από 120 min ανάδευσης αιωρήματος TiO_2 συγκέντρωσης 100 mg L^{-1} , σε υδατικό διάλυμα των ουσιών συγκέντρωσης 750 mg L^{-1} .

Το ποσοστό των ουσιών που προσροφήθηκε στον καταλύτη υπολογίστηκε από την εξίσωση 5.5.1

$$\% \text{NPnEOs}_{\text{abs}} = \frac{[\text{NPnEOs}]_o - [\text{NPnEOs}]_t}{[\text{NPnEOs}]_o} \times 100 \quad (5.5.1)$$

όπου:

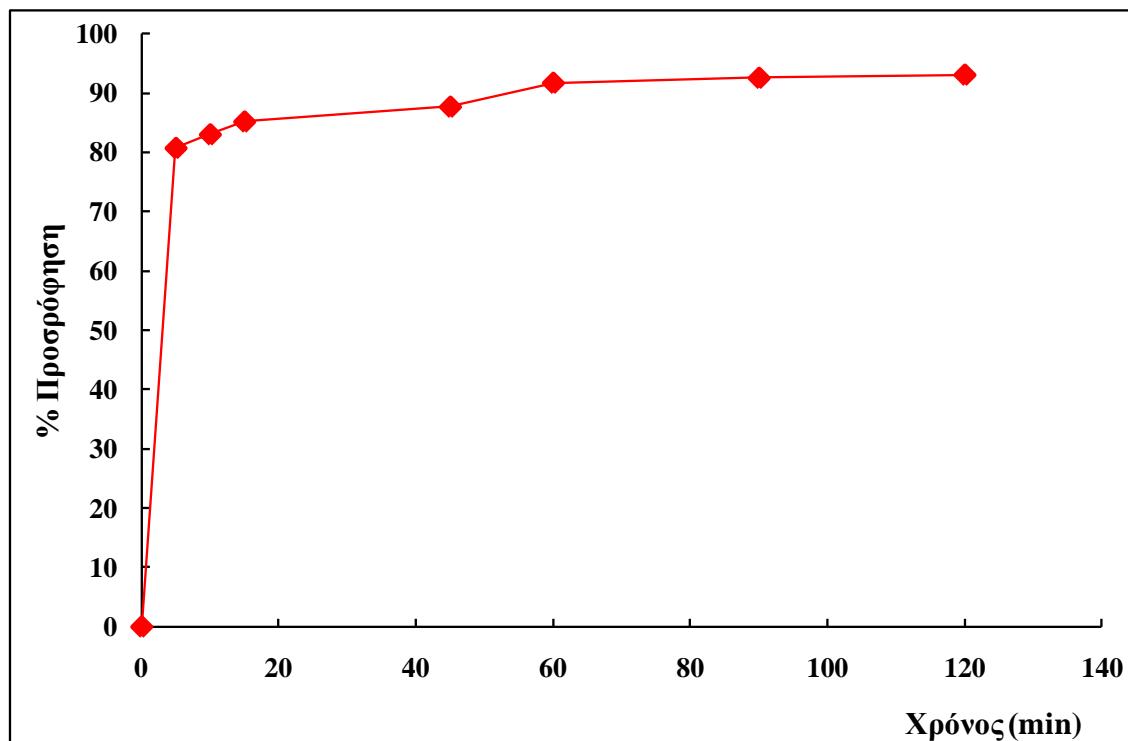
$[\text{NPnEOs}]_{\text{abs}}$: το ποσοστό των ουσιών που προσροφήθηκε στο TiO_2

$[\text{NPnEOs}]_o$: η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος

$[\text{NPnEOs}]_t$: η συγκέντρωση του διαλύματος τη χρονική στιγμή t

Στο Σχήμα 5.21 παρουσιάζεται το ποσοστό προσρόφησης των NPnEOs στο TiO_2 σε συνάρτηση με το χρόνο.

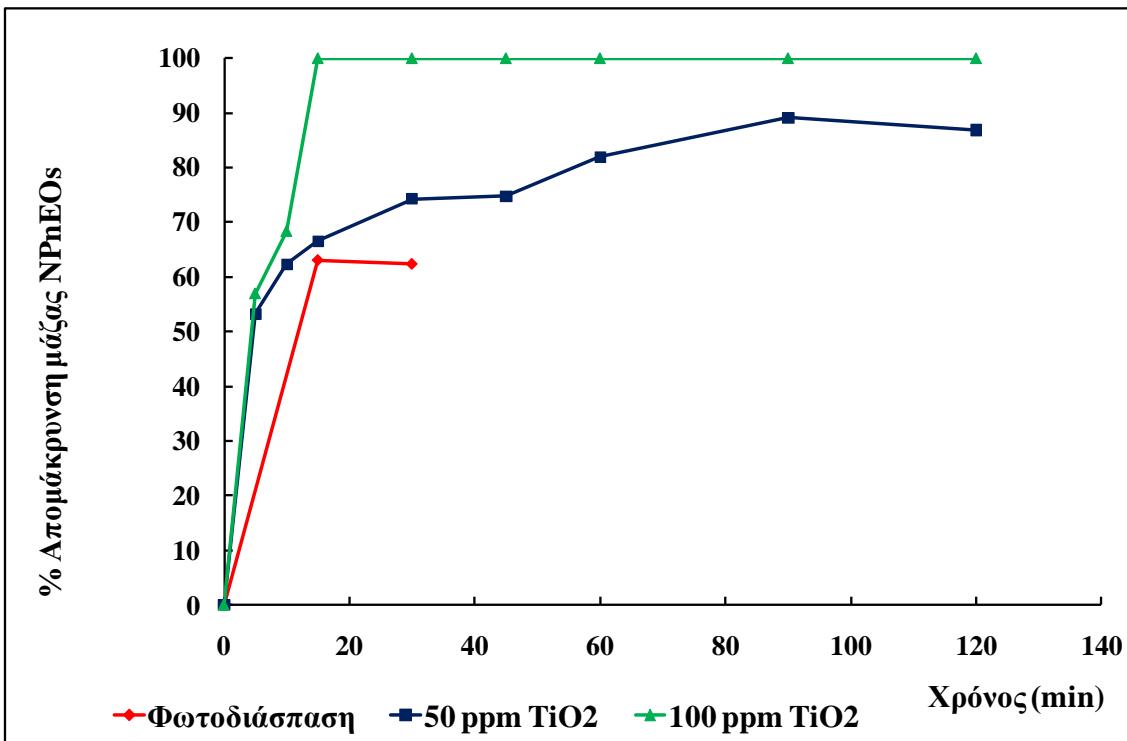
Η ισορροπία αποκαταστάθηκε μετά από 45 min προσρόφησης. Το ποσοστό της αρχικής μάζας των ουσιών που προσροφήθηκε στον καταλύτη μέσα στα 5 πρώτα λεπτά ήταν 80%, ενώ με την αποκατάσταση της ισορροπίας προσρόφησης/εκρόφησης το ποσοστό αυτό ήταν 87%. Το πολύ υψηλό ποσοστό προσρόφησης οφείλεται στο ότι οι αιθοξυλιωμένες εννεύλιοφαινόλες με μικρό αριθμό ομάδων αιθυλενοξείδιου στο μόριο τους είναι ισχυρά λιποφιλικές ενώσεις. Σε όλα τα επόμενα πειράματα ο χρόνος προσρόφησης των ουσιών ήταν κάθε φορά σταθερός και ίσος με 45 min.



Σχήμα 5.21: Προσρόφηση των αιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών στην επιφάνεια του TiO_2 . Δείγμα: υδατικό διάλυμα NPnEOs ($n=0-2$) συγκέντρωσης $750 \mu g L^{-1}$, συγκέντρωση $TiO_2=100 mg L^{-1}$.

5.5.3. Επίδραση της συγκέντρωσης του TiO_2

Για τη μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του TiO_2 στη φωτοκαταλυτική οξείδωση των αιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών συγκρίθηκαν οι απομακρύνσεις των ουσιών από υδατικό διάλυμα NPnEOs ($n=0-2$) συγκέντρωσης $750 \mu g L^{-1}$, για δύο διαφορετικές ποσότητες καταλύτη. Η πρώτη δοκιμή έγινε με $50 mg L^{-1} TiO_2$ και η δεύτερη με $100 mg L^{-1} TiO_2$ Degussa P-25. Τα αποτελέσματα των δοκιμών και η σύγκρισή τους με τη φωτοδιάσπαση απουσία καταλύτη παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.22



Σχήμα 5.22: Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη (TiO_2) στην απομάκρυνση των αιθοξυλιωμένων εννεύλιοφαινολών. Δείγμα: υδατικό διάλυμα NPnEOs ($n=0-2$) συγκέντρωσης 750 mg L^{-1}

Το ποσοστό των ουσιών που απομακρύνεται απουσία καταλύτη, όπως έχει ήδη αναφερθεί, είναι το 63% της αρχικής τους μάζας μετά από 15 min. Με την προσθήκη TiO_2 σε συγκέντρωση 50 mg L^{-1} μετά από 15 min απομακρύνεται το 66% της αρχικής μάζας των ουσιών. Αυξάνοντας τη συγκέντρωση του καταλύτη στα 100 mg L^{-1} η απομάκρυνση μάζας ήταν 68% μετά από 10 min αντίδρασης, ενώ μετά από 15 min η απομάκρυνση ήταν 100% (η συγκέντρωση των ουσιών ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου). Για αντίστοιχα υψηλή τιμή απομάκρυνσης (89%) με την προσθήκη $50 \text{ mg L}^{-1} TiO_2$, χρειάστηκαν 90 min επίδρασης της ηλιακής ακτινοβολίας.

Ως βέλτιστη δόση καταλύτη για τη διεξαγωγή των κινητικών πειραμάτων και τη φωτοκαταλυτική οξείδωση του δείγματος εκροής κρίθηκαν τα 100 mg L^{-1} .

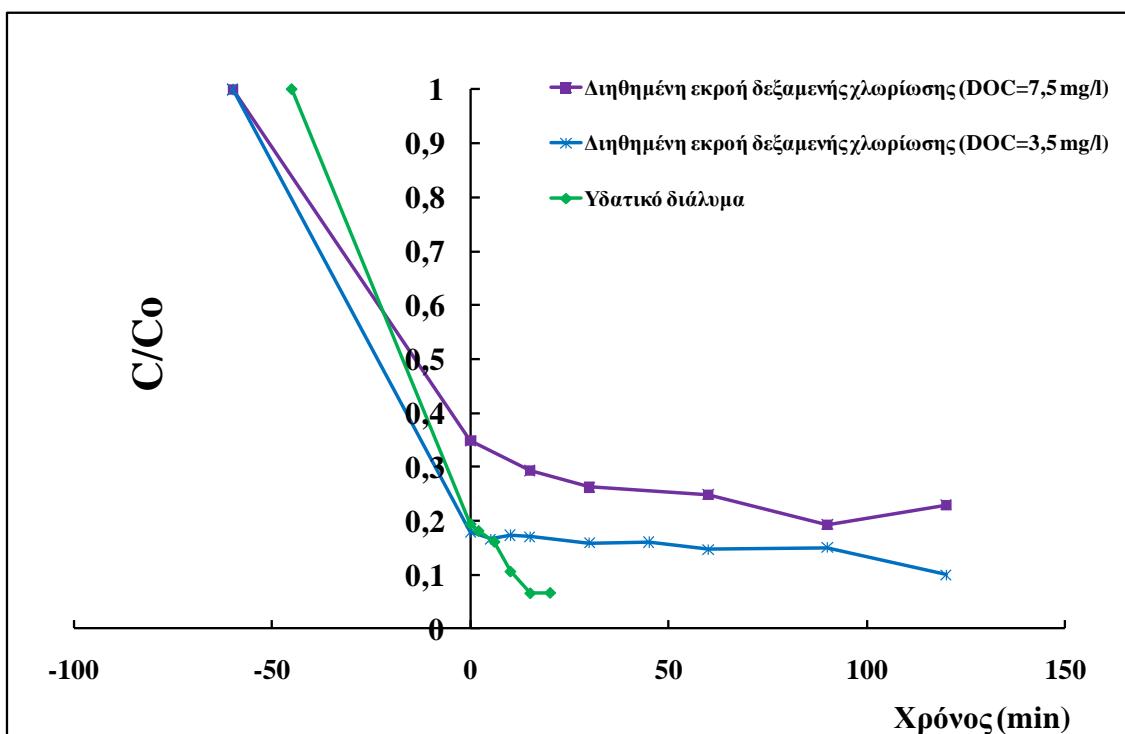
5.5.4. Επίδραση της μήτρας του δείγματος

Πραγματοποιήθηκε φωτοκαταλυτική οξείδωση των αιθοξυλιωμένων εννεύλιοφαινολών σε υδατικό διάλυμα των NPnEOs ($n=0-2$) συγκέντρωσης 750 mg L^{-1} . Η συγκέντρωση του TiO_2 ήταν 100 mg L^{-1} , ο χρόνος προσρόφησης των ουσιών

στην επιφάνεια του καταλύτη ήταν 45 min, ενώ ο χρόνος έκθεσης στην ηλιακή ακτινοβολία ήταν 20 min.

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε και σε δείγμα διηθημένης εκροής δεξαμενής χλωρίωσης, στο οποίο είχαν προστεθεί αντιδραστήρια των ουσιών (spiked sample) σε συνολική τελική συγκέντρωση 1000 mg L^{-1} . Η περιεκτικότητα του δείγματος σε διαλυμένο οργανικό άνθρακα (DOC) ήταν $7,5 \text{ mg L}^{-1}$. Ο χρόνος προσρόφησης των ουσιών στην επιφάνεια του TiO_2 ήταν 60 min και ο χρόνος της αντίδρασης φωτοκατάλυσης ήταν 120 min. Η συγκέντρωση του TiO_2 ήταν και σε αυτή την περίπτωση 100 mg L^{-1} . Στις ίδιες συνθήκες οξειδώθηκε και δείγμα διηθημένης εκροής δεξαμενής χλωρίωσης με χαμηλότερης περιεκτικότητας σε διαλυμένο οργανικό άνθρακα (DOC=3,5 mg L⁻¹), ίδιας συγκέντρωσης (1000 mg L^{-1}). Το πηλίκο $\frac{C}{C_0}$, όπου C

η συγκέντρωση των ουσιών που παραμένει στο διάλυμα τη χρονική στιγμή t και C_0 η αρχική συγκέντρωση των ουσιών, σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης στην ακτινοβολία και για τα τρία δείγματα παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.23.



Σχήμα 5.23: Επίδραση της μήτρας του δείγματος στη φωτοκαταλυτική οξειδώση των αιθοξυλιωμένων εννεέυλοφαινολών με μικρό αριθμό ομάδων αιθυλενοξείδιου στο μόριο. Συγκέντρωση $\text{TiO}_2=100 \text{ mg L}^{-1}$

Η προσρόφηση των ουσιών από το υδατικό διάλυμα στην επιφάνεια του TiO_2 ήταν 80% μετά από 45 min, ενώ για το δείγμα διηθημένης εκροής δεξαμενής

χλωρίωσης ήταν 65% σε 60 min. Η επί τοις εκατό απομάκρυνση της αρχικής μάζας των μεταβολιτών των NPnEOs από το υδατικό διάλυμα ήταν 93% μετά από 15 min επίδρασης της ηλιακής ακτινοβολίας, ενώ δε μεταβλήθηκε κατά το συνολικό χρόνο έκθεσης (20 min).

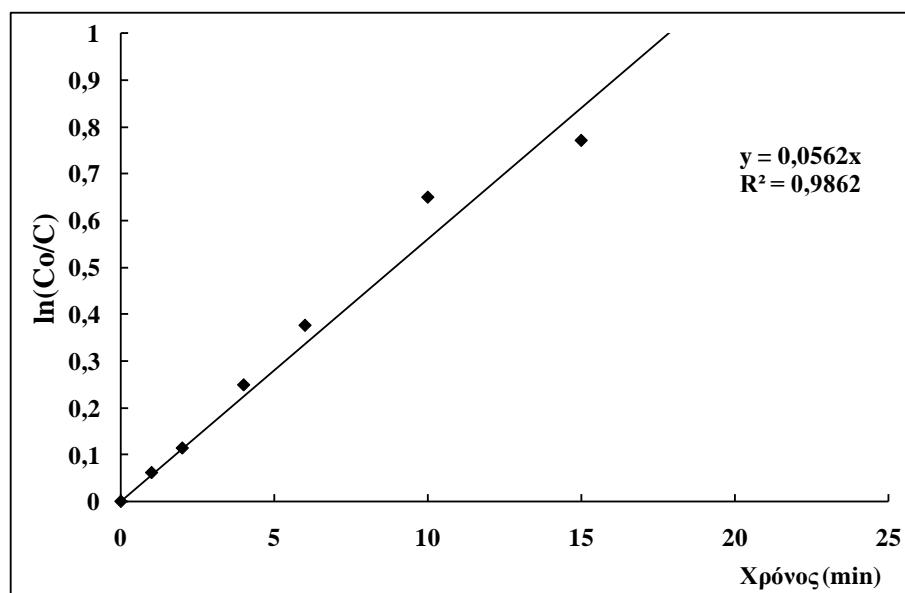
Για τον ίδιο χρόνο επίδρασης του ηλιακού φωτός (15 min) η επί τοις εκατό απομάκρυνση της αρχικής μάζας των μεταβολιτών των NPnEOs από το δείγμα διηθημένης εκροής δεξαμενής χλωρίωσης με $DOC=7,5 \text{ mg L}^{-1}$ ήταν 70%. Μετά από 120 min αντίδραση η απομάκρυνση ήταν 77%. Από το δείγμα της εκροής με $DOC=3,5 \text{ mg L}^{-1}$ προσροφήθηκε το 82% της αρχικής μάζας των ουσιών στην επιφάνεια του καταλύτη μετά από 60 min. Μετά από 15 min αντίδρασης είχε απομακρυνθεί το 83% της αρχικής τους μάζας, ενώ μετά από 120 min η το ποσοστό απομάκρυνσης ήταν 90%.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα είναι φανερό ότι με την αύξηση της περιεκτικότητα του δείγματος σε οργανική ύλη μειώνεται το ποσοστό απομάκρυνσης των οργανικών ρύπων. Υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης των ουσιών από το υδατικό διάλυμα επιτυγχάνονται σε πολύ μικρότερο χρόνο από το χρόνο που απαιτείται για να απομακρυνθούν οι ουσίες από δείγματα λυμάτων. Η οργανική ύλη ανταγωνίζεται τους ρύπους μειώνοντας έτσι την κινητικότητα των ριζών υδροξυλίου προς τις ουσίες. Επίσης, τα ανόργανα συστατικά που περιέχονται στα περιβαλλοντικά δείγματα, όπως είναι τα ανθρακικά ιόντα, δρουν ως αναστολείς στις αντιδράσεις σχηματισμού των ελεύθερων ριζών.

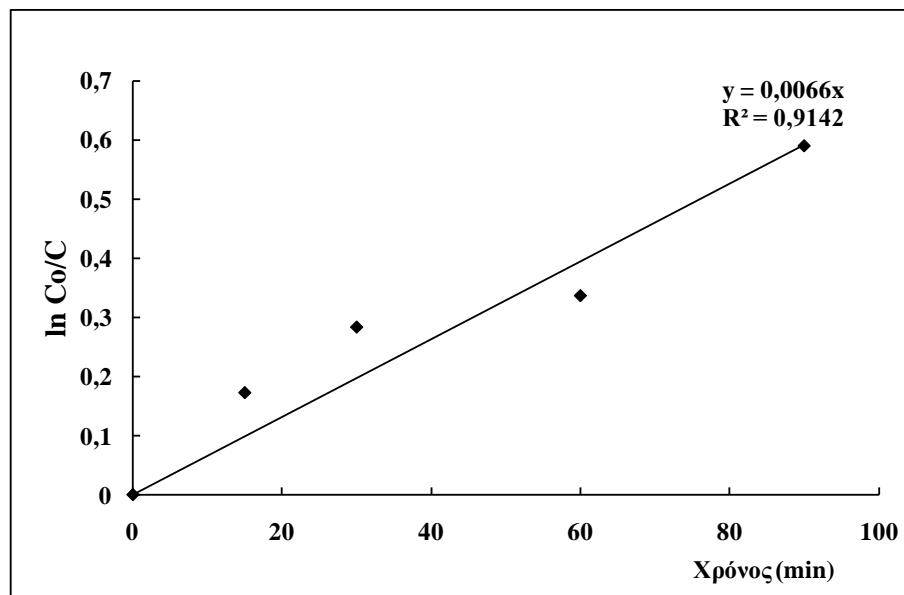
Οι Pelizzetti et al., (1989) μελέτησαν τη φωτοκαταλυτική οξείδωση εμπορικού μίγματος μη-ιοντικού απορρυπαντικού, καθώς και της εννεϋλοφαινόλης με τη χρήση TiO_2 και αναφέρουν πλήρη ανοργανοποίηση των ουσιών. Οι Ike et al. (2002), χρησιμοποίησαν αιώρημα TiO_2 και υπεριώδη ακτινοβολία για τη φωτοκαταλυτική οξείδωση των μεταβολιτών των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών (NP, NP1EO, NP1EC). Η απομάκρυνση της NP ήταν περίπου 90% μετά από 30 min έκθεσης στην ακτινοβολία, ενώ το NP1EO απομακρύνθηκε σε ποσοστό 60-80%.

5.5.5. Μελέτη της κινητικής της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών

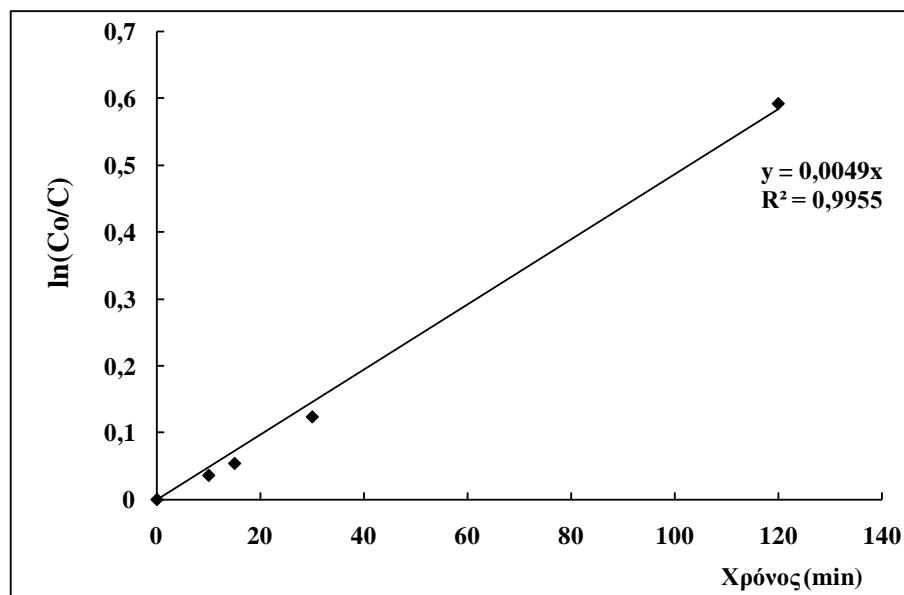
Η κινητική της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης μελετήθηκε σε υδατικό διάλυμα NPnEOs (n=0-2) συγκέντρωσης $750 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ και σε δείγμα διηθημένης εκροής δεξαμενής χλωρίωσης, στο οποίο είχαν προστεθεί αντιδραστήρια των ουσιών (spiked sample) σε συνολική τελική συγκέντρωση $1000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Ο διαλυμένος οργανικός άνθρακας (DOC) στο δείγμα ήταν $7,5 \text{ mg L}^{-1}$. Μελετήθηκε επίσης σε δείγμα διηθημένης εκροής δεξαμενής χλωρίωσης συγκέντρωσης $1000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, αλλά χαμηλότερης περιεκτικότητας σε διαλυμένο οργανικό άνθρακα (DOC=3,5 mg L⁻¹). Στα παρακάτω Σχήματα (5.24, 5.25, 5.26) απεικονίζεται η προσαρμογή των κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα.



Σχήμα 5.24: Κινητική πρώτης τάξης της απομάκρυνσης των NPnEOs (n=0-2) από υδατικό διάλυμα με φωτοκαταλυτική οξείδωση



Σχήμα 5.25: Κινητική πρώτης τάξης της απομάκρυνσης των NPnEOs ($n=0-2$) από εκροή δεξαμενής χλωρίωσης με φωτοκαταλυτική οξείδωση ($DOC=7,5 \text{ mg L}^{-1}$)



Σχήμα 5.26: Κινητική πρώτης τάξης της απομάκρυνσης των NPnEOs ($n=0-2$) από εκροή δεξαμενής χλωρίωσης με φωτοκαταλυτική οξείδωση ($DOC=3,5 \text{ mg L}^{-1}$)

Η απομάκρυνση των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών μέσω φωτοκαταλυτικής οξείδωσης με TiO_2 και επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης και στις τρεις διαφορετικές μήτρες δείγματος (υδατικό διάλυμα, εκροή με $DOC=7,5 \text{ mg L}^{-1}$, εκροή με $DOC=3,5 \text{ mg L}^{-1}$) με πολύ καλή προσαρμογή των πειραματικών μετρήσεων στα κινητικά μοντέλα ($R^2 > 0,9$). Η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης στην περίπτωση του υδατικού διαλύματος έχει την τιμή $0,0562 \text{ min}^{-1}$. Στα δείγματα υγρών αποβλήτων η σταθερά του ρυθμού

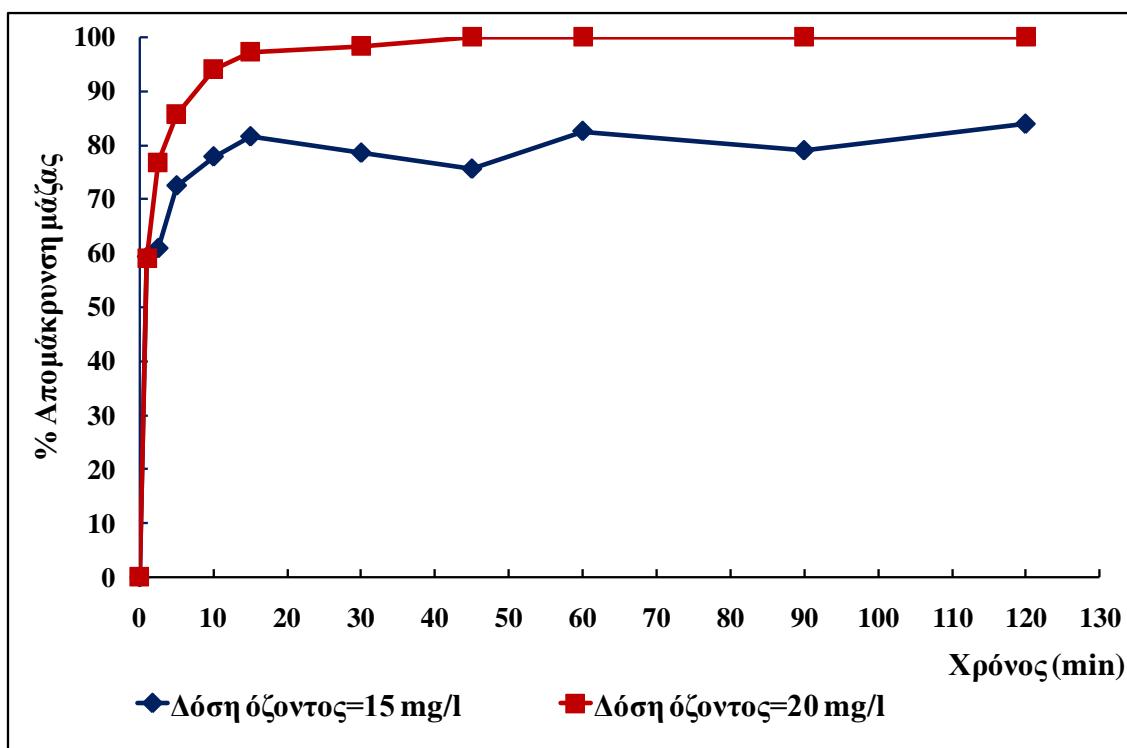
αντίδρασης είναι μία τάξη μεγέθους μικρότερη ($0,0066 \text{ min}^{-1}$ για την εκροή και $0,0049 \text{ min}^{-1}$ για το δείγμα με $\text{DOC}=3,5 \text{ mg L}^{-1}$). Η διαφορά ήταν αναμενόμενη εφόσον η οργανική ύλη στο δείγμα, όπως έχει ήδη αναφερθεί, δρα ανταγωνιστικά μειώνοντας κατά συνέπεια το ρυθμό απομάκρυνσης των ρύπων.

Οι σταθερές που υπολογίστηκαν από τους Ike et al. (2002) για φωτοκαταλυτική οξείδωση υδατικού διαλύματος με UV/TiO_2 ήταν της ίδιας τάξης μεγέθους ($0,062$ για την NP και $0,044$ για το NP1EO).

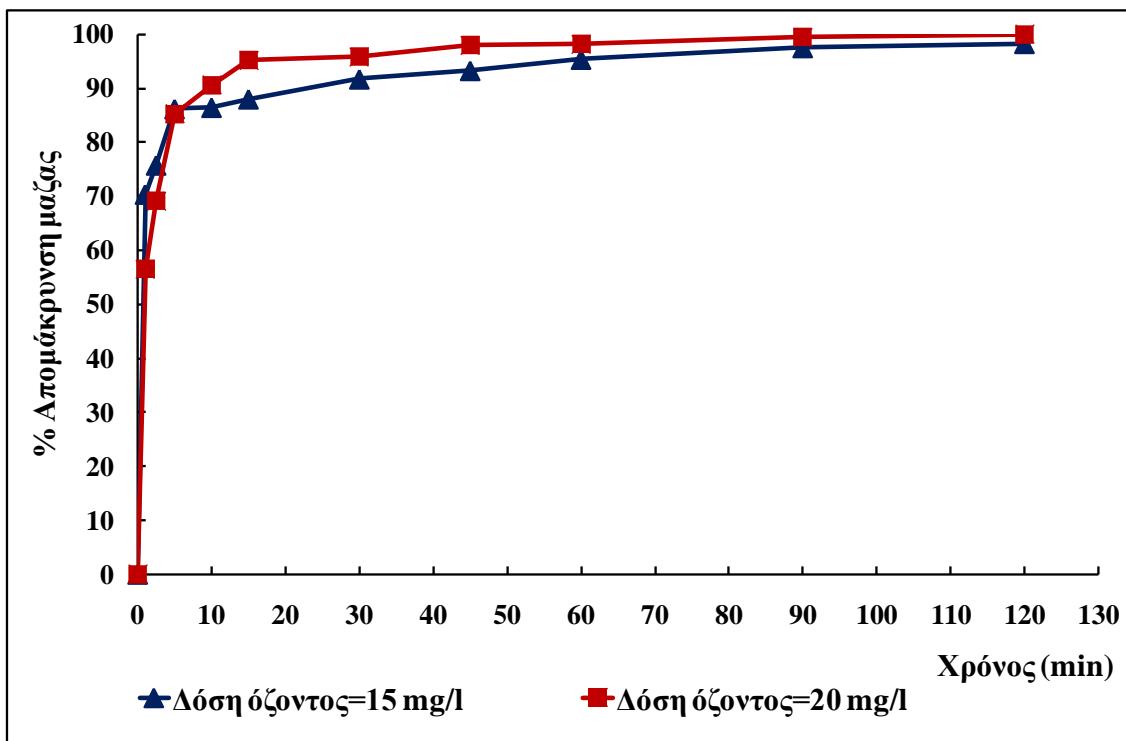
5.6. ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΩΝ ΑΙΘΟΞΥΛΙΩΜΕΝΩΝ ΕΝΝΕΫΛΟΦΑΙΝΟΛΩΝ ΜΕ OZON (O₃)

5.6.1 Επίδραση της εφαρμοζόμενης δόσης όζοντος στην απομάκρυνση των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών από υδατικό διάλυμα

Υδατικό διάλυμα των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών (NPnEOs, n=0-2) με δύο διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις οξειδώθηκε με όζον. Η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος στην πρώτη περίπτωση ήταν $3000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ και στη δεύτερη περίπτωση $1500 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Ο χρόνος επαφής με το όζον και στις δύο περιπτώσεις ήταν 120 min. Η δειγματοληψία έγινε στις χρονικές στιγμές 0, 1, 2,5, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, και 120 min. Η οξείδωση των ουσιών μελετήθηκε για δύο διαφορετικές εφαρμοζόμενες δόσεις όζοντος 15 και 20 mg L^{-1} . Η % απομάκρυνση μάζας των ουσιών από τα διαλύματα και για τις δύο δόσεις όζοντος παρουσιάζεται στα Σχήματα 5.27 και 5.28.



Σχήμα 5.27: Απομάκρυνση μάζας σε συνάρτηση με το χρόνο των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με οξείδωση με O₃. Δείγμα: υδατικό διάλυμα NPnEOs (n=0-2) συγκέντρωσης $3000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$



Σχήμα 5.28: Απομάκρυνση μάζας σε συνάρτηση με το χρόνο των αιθοξυλιωμένων εννεύλιοφαινολών με οξείδωση με O_3 . Δείγμα: υδατικό διάλυμα NPnEOs ($n=0-2$) συγκέντρωσης $1500 \mu g L^{-1}$

Η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος δεν είχε ουσιαστική επίδραση στη δυνατότητα απομάκρυνσης των ουσιών με οξύνωση. Αντίθετα η εφαρμοζόμενη δόση οξοντος καθόρισε το ποσοστό απομάκρυνσης σε συνάρτηση με το χρόνο.

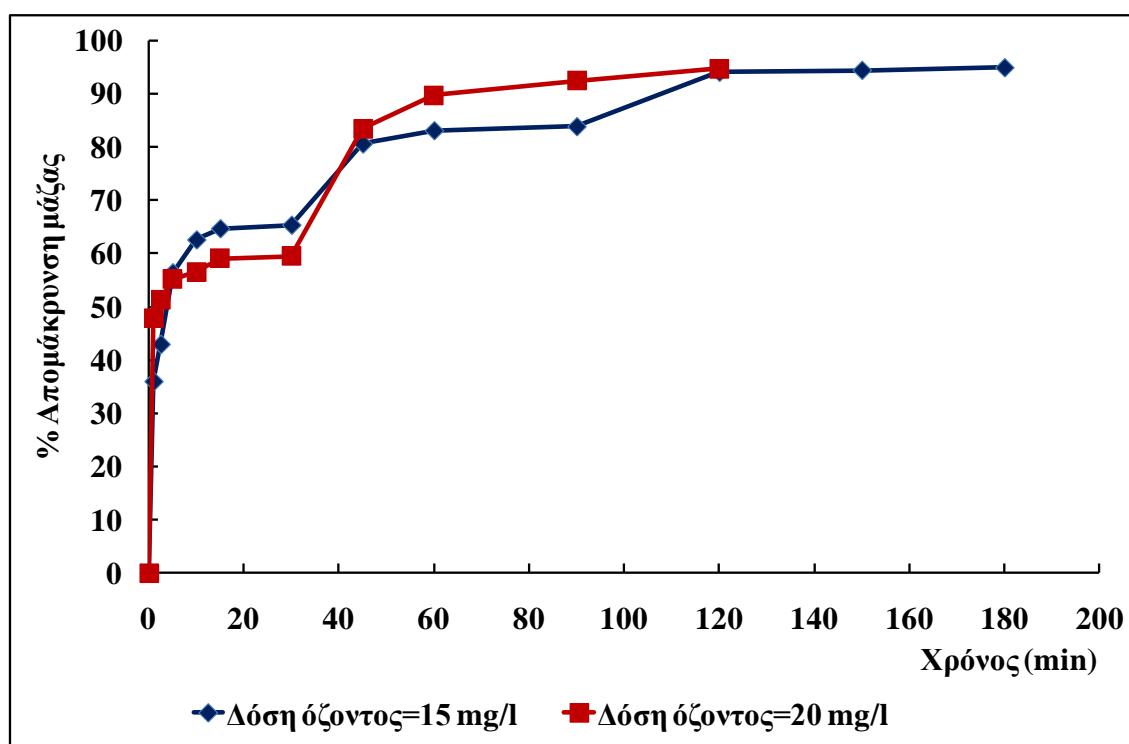
Για υδατικό διάλυμα NPnEOs ($n=0-2$) αρχικής συγκέντρωσης $3000 \mu g L^{-1}$, το ποσοστό απομάκρυνσης μάζας ήταν 82% μετά από 15 min επαφής με το οξύ στην περίπτωση που η εφαρμοζόμενη δόση οξοντος ήταν $15 mg L^{-1}$, ενώ το 97% της αρχικής μάζας των ουσιών απομακρύνθηκε μετά από 15 min στην περίπτωση που η εφαρμοζόμενη δόση οξοντος ήταν $20 mg L^{-1}$. Για χρόνο επαφής με το οξύ 120 min η απομάκρυνση μάζας ήταν 83% όταν η δόση που εφαρμόστηκε ήταν $15 mg L^{-1}$. Για εφαρμοζόμενη δόση οξοντος $20 mg L^{-1}$ η απομάκρυνση των NPnEOs ήταν 100% μετά από 45 min επαφής.

Για υδατικό διάλυμα NPnEOs ($n=0-2$) αρχικής συγκέντρωσης $1500 \mu g L^{-1}$, το ποσοστό απομάκρυνσης μάζας ήταν 88% μετά από 15 min επαφής με το οξύ στην περίπτωση που η εφαρμοζόμενη δόση οξοντος ήταν $15 mg L^{-1}$, ενώ το 95% της αρχικής μάζας των ουσιών απομακρύνθηκε μετά από 15 min στην περίπτωση που η εφαρμοζόμενη δόση οξοντος ήταν $20 mg L^{-1}$. Για χρόνο επαφής με το οξύ 120 min η απομάκρυνση μάζας ήταν 88% όταν η δόση που εφαρμόστηκε ήταν $15 mg L^{-1}$. Για

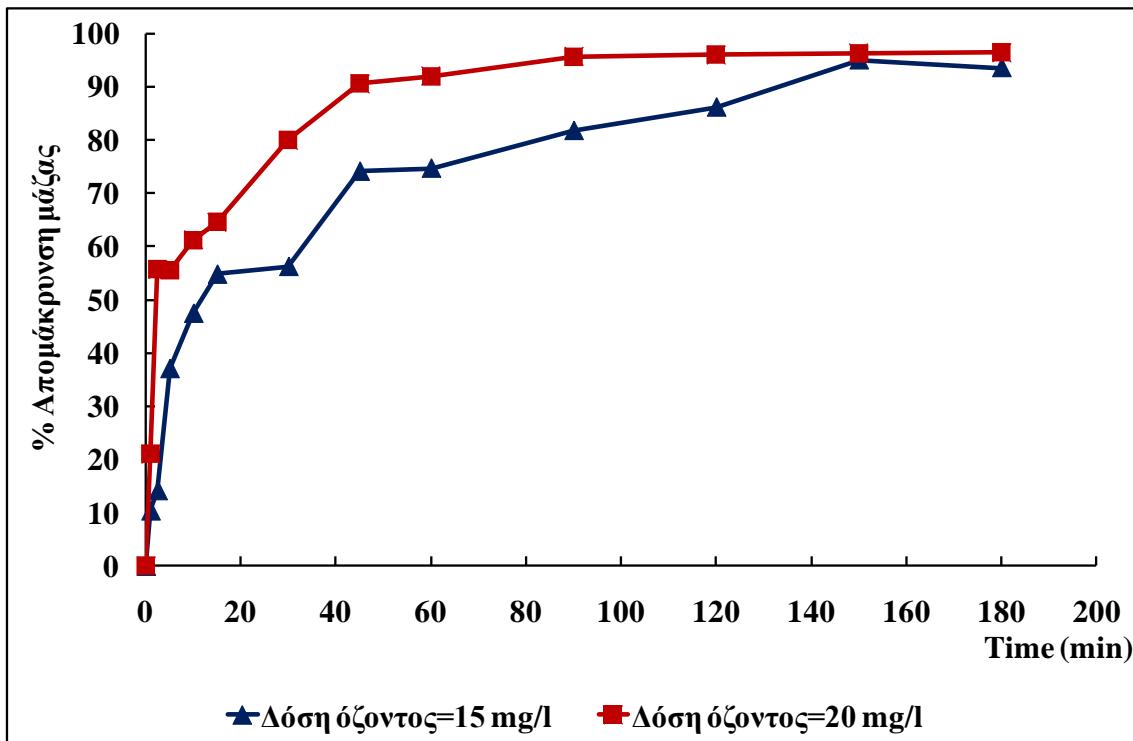
εφαρμοζόμενη δόση όζοντος 20 mg L^{-1} η απομάκρυνση των NPnEOs ήταν 98% μετά από 45 min επαφής.

5.6.2 Επίδραση της εφαρμοζόμενης δόσης όζοντος στην απομάκρυνση των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών από διηθημένη εκροή δεξαμενής χλωρίωσης

Η δυνατότητα απομάκρυνσης των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με οξείδωση με όζον μελετήθηκε και για δείγματα διηθημένης εκροής δεξαμενής χλωρίωσης. Στα δείγματα είχαν προστεθεί αντιδραστήρια των ουσιών σε συνολική τελική συγκέντρωση $3000 \mu\text{g L}^{-1}$ στην πρώτη περίπτωση και $1500 \mu\text{g L}^{-1}$ στη δεύτερη περίπτωση. Ο χρόνος επαφής με το όζον και στις δύο περιπτώσεις ήταν 180 min. Η δειγματοληψία έγινε στις χρονικές στιγμές 0, 1, 2, 5, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 και 180 min. Η οξείδωση των ουσιών μελετήθηκε για δύο διαφορετικές εφαρμοζόμενες δόσεις όζοντος 15 και 20 mg L^{-1} . Η απομάκρυνση μάζας των ουσιών από τα διαλύματα και για τις δύο δόσεις όζοντος παρουσιάζεται στα Σχήματα 5.29 και 5.30.



Σχήμα 5.29: Απομάκρυνση μάζας σε συνάρτηση με το χρόνο των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με οξείδωση με O_3 . Δείγμα: διηθημένη εκροή δεξαμενής χλωρίωσης συγκέντρωσης σε NPnEOs ($n=2$) $3000 \mu\text{g L}^{-1}$.



Σχήμα 5.30: Απομάκρυνση μάζας σε συνάρτηση με το χρόνο των αιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών με οξείδωση με O_3 . Δείγμα: διηθημένη εκροή δεξαμενής χλωρίωσης συγκέντρωσης σε NPnEOs ($n=0-3$) $1500 \mu g L^{-1}$.

Κατά την οξύνωση δειγμάτων διηθημένης εκροής δεξαμενής χλωρίωσης οι χρόνοι επαφής που απαιτήθηκαν για την απομάκρυνση υψηλού ποσοστού αρχικής μάζας των ουσιών ήταν μεγαλύτεροι από αυτούς που απαιτήθηκαν στην περίπτωση του υδατικού διαλύματος. Η αρχική συγκέντρωση των δειγμάτων δεν είχε επίδραση στην απομάκρυνση των ουσιών και η εφαρμοζόμενη δόση οξοντος ήταν η σημαντικότερη παράμετρος.

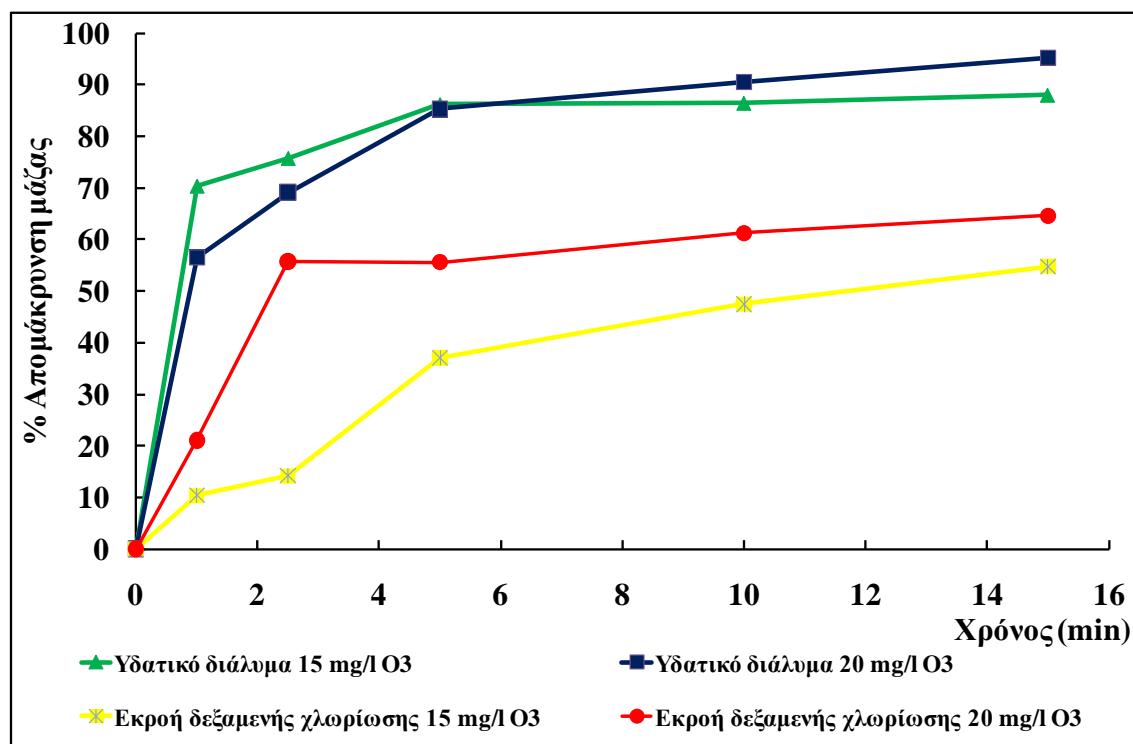
Για αρχική συγκέντρωση NPnEOs ($n=0-2$) σε δείγμα εκροής $3000 \mu g L^{-1}$, το ποσοστό απομάκρυνσης μάζας ήταν 83% μετά από 60 min επαφής με το οξον στην περίπτωση που η εφαρμοζόμενη δόση οξοντος ήταν $15 mg L^{-1}$, ενώ το 89% της αρχικής μάζας των ουσιών απομακρύνθηκε μετά από 60 min στην περίπτωση που η εφαρμοζόμενη δόση οξοντος ήταν $20 mg L^{-1}$. Για χρόνο επαφής με το οξον 120 min, η απομάκρυνση μάζας ήταν 95% όταν η δόση που εφαρμόστηκε ήταν $15 mg L^{-1}$. Για εφαρμοζόμενη δόση οξοντος $20 mg L^{-1}$ η απομάκρυνση των ουσιών ήταν 95% μετά από 120 min επαφής.

Για αρχική συγκέντρωση NPnEOs ($n=0-2$) σε δείγμα εκροής $1500 \mu g L^{-1}$, το ποσοστό απομάκρυνσης μάζας ήταν 75% μετά από 60 min επαφής με το οξον στην

περίπτωση που η εφαρμοζόμενη δόση όζοντος ήταν 15 mg L^{-1} , ενώ το 90% της αρχικής μάζας των ουσιών απομακρύνθηκε μετά από 60 min στην περίπτωση που η εφαρμοζόμενη δόση όζοντος ήταν 20 mg L^{-1} . Για χρόνο επαφής με το όζον 120 min η απομάκρυνση μάζας ήταν 86% όταν η δόση που εφαρμόστηκε ήταν 15 mg L^{-1} . Για εφαρμοζόμενη δόση όζοντος 20 mg L^{-1} η απομάκρυνση των ουσιών ήταν 96% μετά από 120 min επαφής.

5.6.3 Επίδραση της μήτρας του δείγματος στην οξύνωση

Τα αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών για τη μελέτη της οξείδωσης με όζον υδατικού διαλύματος αιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών και διηθημένης εκροής δεξαμενής χλωρίωσης η οποία περιείχε τις ουσίες συγκρίνονται στο Σχήμα 5.31.



Σχήμα 5.31: Απομάκρυνση μάζας σε συνάρτηση με το χρόνο των αιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών με οξείδωση με O_3 . Σύγκριση αποτελεσμάτων διαφορετικών δειγμάτων. Αρχική συγκέντρωση NPnEOs ($n=0-2$): $1500 \mu\text{g L}^{-1}$.

Η σύγκριση έγινε για δείγματα της ίδιας αρχικής συγκέντρωσης ($1500 \mu\text{g L}^{-1}$) και χρόνο επαφής με το όζον 15 min. Στο Σχήμα 5.31 παρουσιάζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση μάζας και για τα δύο δείγματα μετά από οξείδωση με δύο διαφορετικές δόσεις όζοντος (15 και 20 mg L^{-1}).

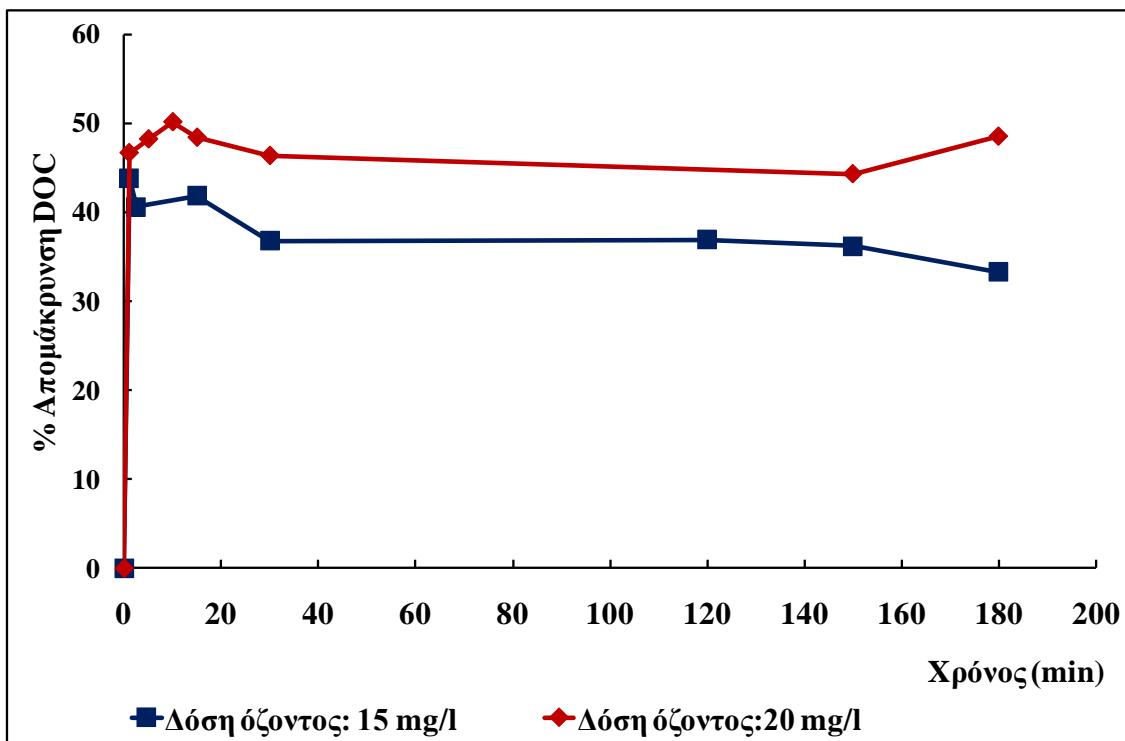
Στην περίπτωση του υδατικού διαλύματος μετά από 15 min η απομάκρυνση μάζας των ουσιών ήταν 88% όταν η δόση όζοντος που εφαρμόστηκε ήταν 15 mg L^{-1} και 95% για δόση όζοντος 20 mg L^{-1} . Από το δείγμα διηθημένης εκροής δεξαμενής χλωρίωσης απομακρύνθηκε το 55% των ουσιών στην περίπτωση που η δόση όζοντος ήταν 15 mg L^{-1} και το 65% των ουσιών όταν εφαρμόστηκε δόση όζοντος ίση με 20 mg L^{-1} .

Η αυξημένη περιεκτικότητα του δείγματος σε οργανική ύλη μειώνει το ποσοστό απομάκρυνσης των οργανικών ρυπαντών για τον ίδιο χρόνο επαφής. Η απομάκρυνση των ουσιών από το υδατικό διάλυμα επιτυγχάνεται σε πολύ μικρότερο χρόνο από το χρόνο που απαιτείται για να απομακρυνθούν οι ουσίες από δείγματα λυμάτων. Όπως και στην περίπτωση της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης, η οργανική ύλη ανταγωνίζεται τους ρύπους μειώνοντας έτσι την κινητικότητα των ριζών υδροξυλίου προς τις ουσίες. Επίσης, ανόργανα συστατικά που περιέχονται στα περιβαλλοντικά δείγματα, όπως είναι τα ανθρακικά και όξινα ανθρακικά ιόντα αντιδρούν με τις ρίζες υδροξυλίου μειώνοντας την ταχύτητα αποσύνθεσης του όζοντος.

5.6.4 Μείωση των διαλυμένου οργανικού άνθρακα κατά την οξείδωση με όζον

Κατά την οξείδωση των αιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών με όζον στα δείγματα διηθημένης εκροής δεξαμενής χλωρίωσης μελετήθηκε και η μείωση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC). Στο Σχήμα 5.32 παρουσιάζεται η επί τοις εκατό απομάκρυνση του DOC σε συνάρτηση με το χρόνο.

Η αρχική τιμή DOC του δείγματος ήταν $7,7 \text{ mg L}^{-1}$ και μετά από 180 min επαφής με το όζον μειώθηκε σε $5,1 \text{ mg L}^{-1}$. Η εφαρμοζόμενη δόση όζοντος ήταν 15 mg L^{-1} . Στην περίπτωση που η εφαρμοζόμενη δόση όζοντος ήταν 20 mg L^{-1} , η αρχική τιμή DOC του δείγματος ήταν 8 mg L^{-1} και η τελική $4,4 \text{ mg L}^{-1}$. Ο χρόνος επαφής ήταν και σε αυτή την περίπτωση 180 min.



Σχήμα 5.32: Μείωση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα σε συνάρτηση με το χρόνο κατά την οξείδωση με O_3 . Δείγμα: Διηθυμένη εκροή δεξαμενής χλωρίωσης (συγκέντρωση NPnEOs=1500 $\mu g L^{-1}$, $DOC=8 mg L^{-1}$)

Η απομάκρυνση του DOC από το δείγμα ήταν 44% και 47% για τις δύο διαφορετικές δόσεις οξού (15 και 20 $mg L^{-1}$ αντίστοιχα) μετά από 1 min οξόνωσης. Τα ποσοστά αυτά δε μεταβλήθηκαν σημαντικά κατά τη διάρκεια της διεργασίας, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.32. Προφανώς ο διαλυμένος οργανικός άνθρακας δεν απομακρύνθηκε πλήρως από το δείγμα, ανεξάρτητα από το χρόνο επαφής ή την εφαρμοζόμενη δόση οξού. Το χαμηλό ποσοστό απομάκρυνσης του DOC υποδηλώνει ότι η οξείδωση με οξύ δεν οδήγησε στην πλήρη ανοργανοποίηση (mineralization) του οργανικού περιεχόμενου του δείγματος. Το ποσοστό της οργανικής ύλης που δεν ανοργανοποιήθηκε μετασχηματίστηκε κατά τη διεργασία, διατηρώντας έτσι την περιεκτικότητα του δείγματος σε DOC σε αρκετά υψηλά επίπεδα.

Αντίστοιχες τιμές απομάκρυνσης αναφέρονται και στη βιβλιογραφία, παρόλο που οι πειραματικές συνθήκες είναι διαφορετικές. Οι Rivas et al. (2008), αναφέρουν απομάκρυνση του DOC 35-40% μετά από 120 min επεξεργασίας με οξύ και ο Dantas (2007), 40% απομάκρυνση του DOC μετά από 60 min επεξεργασίας.

5.6.5 Μελέτη της κινητικής της οξείδωσης των αιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών με όζον

Η αντίδραση οξείδωσης των οργανικών ενώσεων με όζον θεωρείται εν γένει πρώτης τάξεως ως προς το όζον και πρώτης ως προς την οργανική ένωση (ρύπος). Τα πειραματικά δεδομένα προσομοιώνονται με κινητικά μοντέλα πρώτης και δεύτερης τάξης θεωρώντας ότι τα συστήματα είναι ομογενή και ότι πραγματοποιείται μία μόνο αντίδραση. Στην περίπτωση της οξείδωσης με όζον, το φαινόμενο είναι στην πραγματικότητα πολύ πιο σύνθετο. Το όζον μεταφέρεται από την αέρια φάση στο νερό και η μεταφορά μάζας μπορεί να καθορίσει το ρυθμό όλης της διεργασίας. Επίσης η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι και αυτή σύνθετη. Η οξείδωση γίνεται και με απευθείας αντίδραση με μοριακό όζον και μέσω σχηματισμού ελεύθερων ριζών (Beltran, 2004).

Στην περίπτωση της οξείδωσης των αιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών, τα πειραματικά δεδομένα προσομοιώθηκαν με κινητική ψευδοπρώτης τάξης και κινητική δεύτερης τάξης.

- *Κινητική ψευδοπρώτης τάξης*

Ο ρυθμός αντίδρασης υπολογίστηκε θεωρώντας ότι το όζον βρίσκεται σε μεγάλη περίσσεια κατά την οξύνωση (η συγκέντρωσή του είναι πρακτικά σταθερή), συνεπώς η σταθερά ταχύτητας υπολογίστηκε βάση της κατανάλωσης του ρύπου.

Ο ρυθμός απομάκρυνσης των ουσιών δίνεται από την εξίσωση:

$$-\frac{d[P]}{dt} = k[O_3][P] \quad (5.6.1)$$

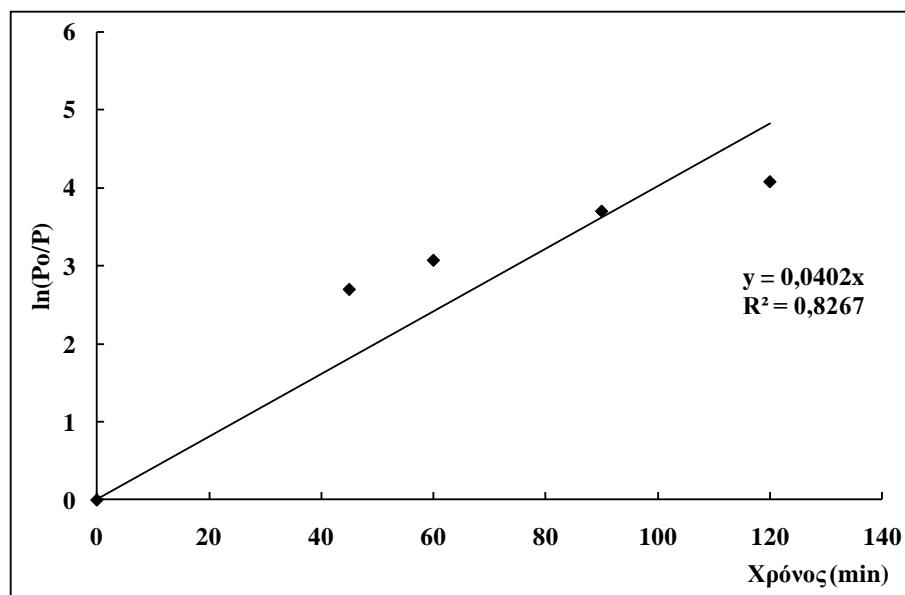
όπου $[O_3]$ η συγκέντρωση του όζοντος και $[P]$ η συγκέντρωση του οργανικού ρύπου (συνολική συγκέντρωση των ουσιών στο δείγμα).

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω εξίσωση προκύπτει ότι

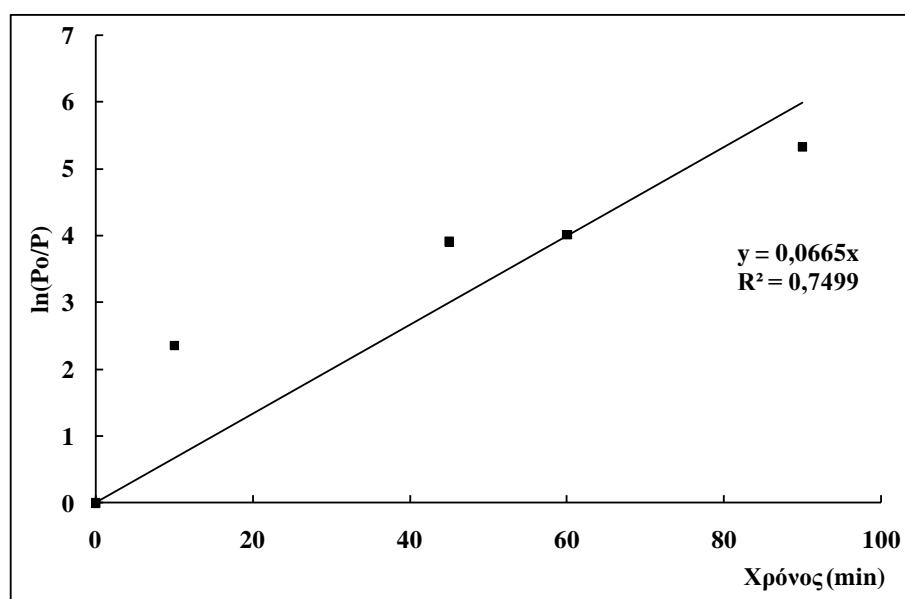
$$\ln \frac{[P_o]}{[P]} = k[O_3]t \quad (5.6.2)$$

όπου P_0 η αρχική συγκέντρωση του ρύπου και P η συγκέντρωση του ρύπου τη χρονική στιγμή t .

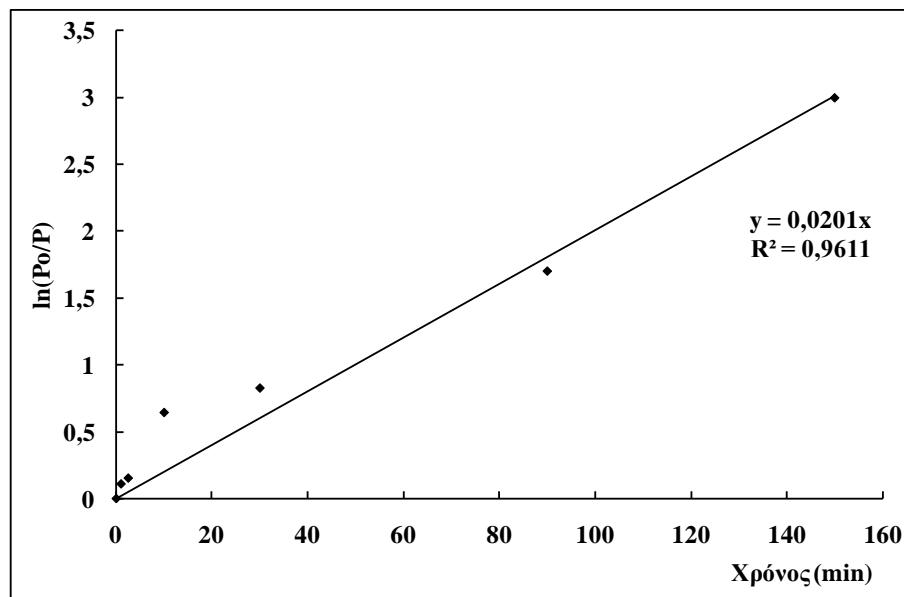
Τα διαγράμματα του $\ln \frac{[P_0]}{[P]}$ σε συνάρτηση με το χρόνο για το υδατικό διάλυμα και για την εκροή παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.33-5.36. Τα κινητικά μοντέλα εφαρμόστηκαν και για τις δύο διαφορετικές δόσεις όζοντος (15 και 20 mg L^{-1}).



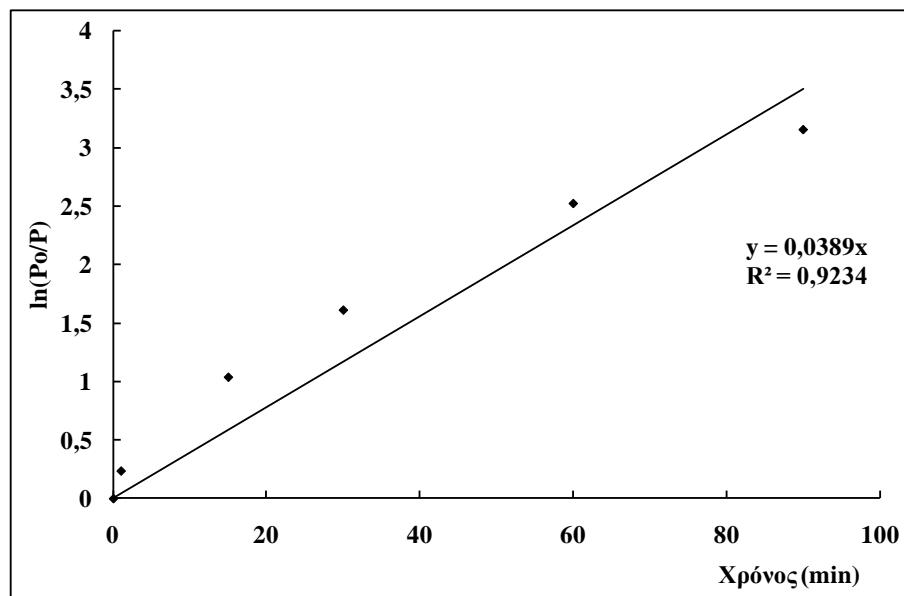
Σχήμα 5.33: Κινητική ψευδοπρώτης τάξης της απομάκρυνσης των NPnEOs ($n=0-2$) από υδατικό διάλυμα με οξείδωση με όζον. Εφαρμοζόμενη δόση όζοντος= 15 mg L^{-1}



Σχήμα 5.34: Κινητική ψευδοπρώτης τάξης της απομάκρυνσης των NPnEOs ($n=0-2$) από υδατικό διάλυμα με οξείδωση με όζον. Εφαρμοζόμενη δόση όζοντος= 20 mg L^{-1}



Σχήμα 5.35: Κινητική ψευδοπρώτης τάξης της απομάκρυνσης των NPnEOs ($n=0-2$) από εκροή δεξαμενής χλωρίωσης με οξείδωση με όζον. Εφαρμοζόμενη δόση όζοντος= 15 mg L^{-1}



Σχήμα 5.36: Κινητική ψευδοπρώτης τάξης της απομάκρυνσης NPnEOs ($n=0-2$) από εκροή δεξαμενής χλωρίωσης με οξείδωση με όζον. Εφαρμοζόμενη δόση όζοντος= 20 mg L^{-1}

Η κλίση της ευθείας στη γραφική παράσταση του $\ln \frac{[P_0]}{[P]}$ σε συνάρτηση με το χρόνο είναι ευθεία της μορφής $y=ax$. Η κλίση της ευθείας είναι το γινόμενο της σταθεράς του ρυθμού αντίδρασης επί τη συγκέντρωση του όζοντος ($[O_3]$). Ανάλογα με τη δόση όζοντος προκύπτει και η σταθερά για κάθε περίπτωση οξείδωσης. Η κλίση της ευθείας σε κάθε περίπτωση αντιπροσωπεύει τη φαινομενική σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης (k_{obs}). Εφόσον ο ρυθμός αντίδρασης εξαρτάται και από τη

συγκέντρωση του όζοντος η σταθερά διάσπασης των ουσιών θα δίνεται από την εξίσωση

$$k_{obs} = k_{NPnEOS} \times [O_3] \quad (5.6.3)$$

Όπου k_{NPnEOS} η σταθερά του ρυθμού διάσπασης των ουσιών ($M^{-1} min^{-1}$). Η τιμή της σταθεράς εξαρτάται από την εφαρμοζόμενη δόση όζοντος.

- **Κινητική δεύτερης τάξης**

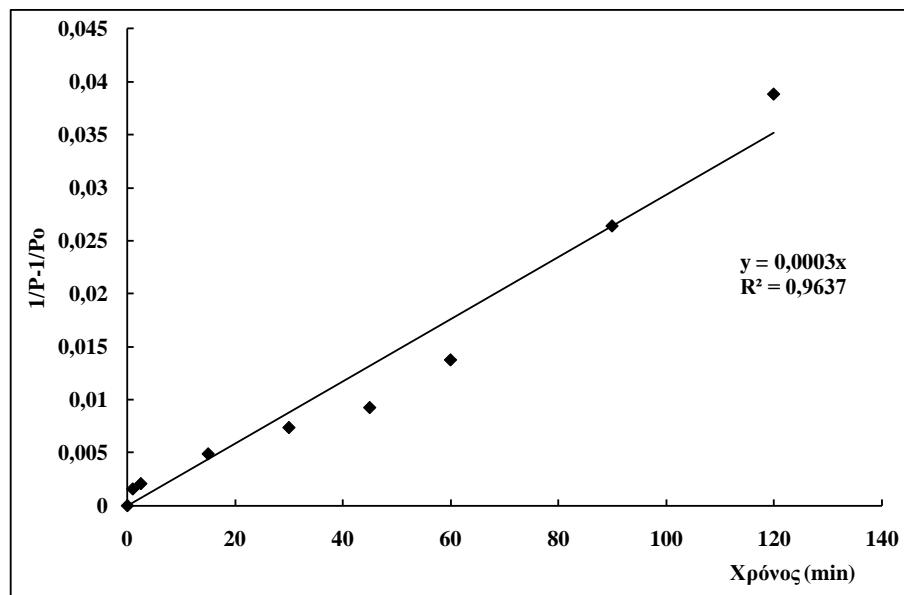
Ο ρυθμός αντίδρασης δεύτερης τάξης για τη διάσπαση οργανικού ρύπου P, δίνεται από την εξίσωση 5.6.4

$$-\frac{dP}{dt} = k[P]^2 \quad (5.6.4)$$

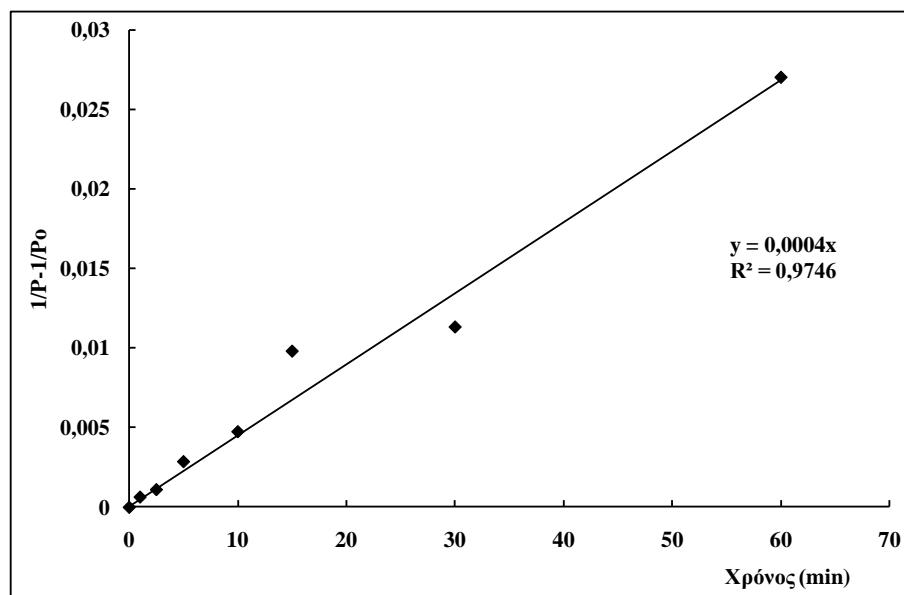
Ολοκληρώνοντας την παραπάνω εξίσωση προκύπτει ότι:

$$\frac{1}{P} - \frac{1}{P_o} = kt \quad (5.6.5)$$

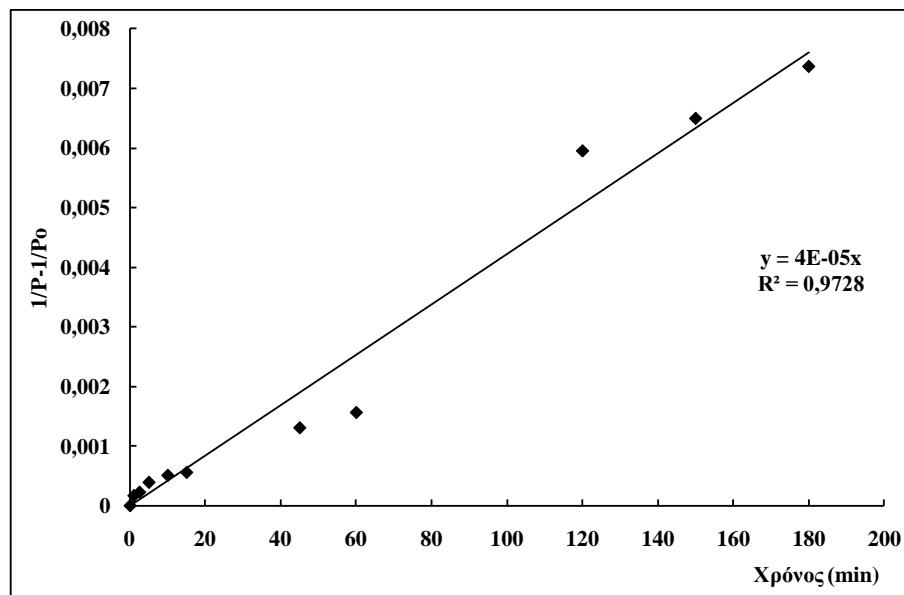
Η κλίση της ευθείας στη γραφική παράσταση του $\frac{1}{P} - \frac{1}{P_o}$ σε συνάρτηση με το χρόνο είναι ευθεία της μορφής $y=ax$. Η κλίση της ευθείας είναι η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης k_2 ($L \mu g^{-1} min^{-1}$). Τα διαγράμματα του $\frac{1}{P} - \frac{1}{P_o}$ σε συνάρτηση με το χρόνο για το υδατικό διάλυμα και για την εκροή παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.37-5.40. Τα κινητικά μοντέλα δεύτερης τάξης εφαρμόστηκαν και για τις δύο διαφορετικές δόσεις όζοντος (15 και $20 mg L^{-1}$).



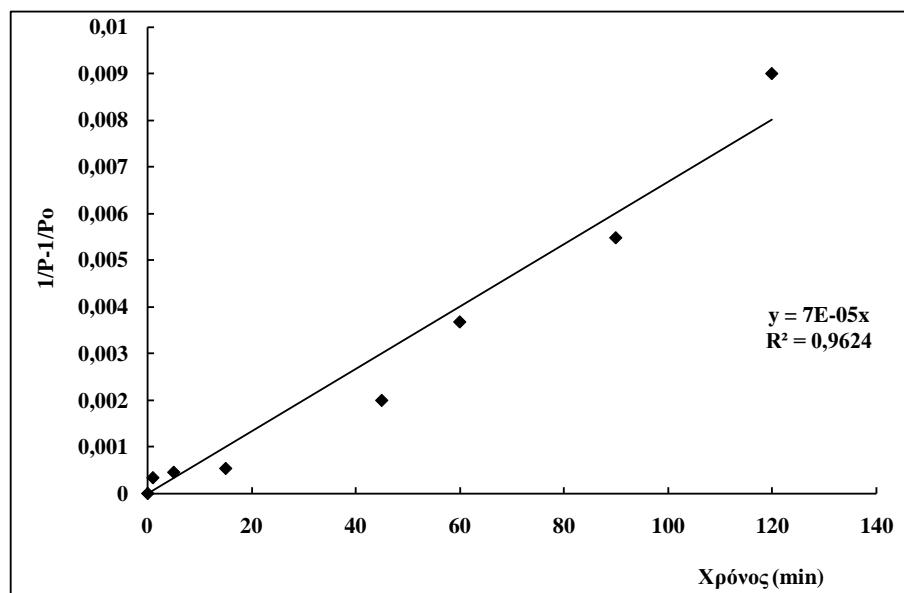
Σχήμα 5.37: Κινητική δεύτερης τάξης της απομάκρυνσης των NPnEOs ($n=0-2$) από υδατικό διάλυμα με οξείδωση με όζον. Εφαρμοζόμενη δόση όζοντος= 15 mg L^{-1}



Σχήμα 5.38: Κινητική δεύτερης τάξης της απομάκρυνσης των NPnEOs ($n=0-2$) από υδατικό διάλυμα με οξείδωση με όζον. Εφαρμοζόμενη δόση όζοντος= 20 mg L^{-1}



Σχήμα 5.39: Κινητική δεύτερης τάξης της απομάκρυνσης των NPnEOs ($n=0-2$) από εκροή δεξαμενής χλωρίωσης με οξείδωση με ήζον. Εφαρμοζόμενη δόση ήζοντος=15 mg L⁻¹



Σχήμα 5.40: Κινητική δεύτερης τάξης της απομάκρυνσης των NPnEOs ($n=0-2$) από εκροή δεξαμενής χλωρίωσης με οξείδωση με ήζον. Εφαρμοζόμενη δόση ήζοντος=20 mg L⁻¹

Οι σταθερές πρώτης και δεύτερης τάξης του ρυθμού οξείδωσης των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με ήζον για το υδατικό διάλυμα και για το δείγμα εκροής δίνονται στον Πίνακα 5.9.

Πίνακας 5.9: Σταθερές ρυθμού διάσπασης των NPnEOs (n=0-2) κατά την οξείδωση με όζον

Δείγμα	Εφαρμοζόμενη δόση O ₃ (μM)	Κινητική ψευδοπρώτης τάξης			Κινητική δεύτερης τάξης	
		k_{obs} (min ⁻¹)	k_{NPnEOs} (M ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	k_2 (L μg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
Υδατικό διάλυμα NPnEOs	312,5	0,0402	128,64	0,8267	3×10 ⁻⁴	0,963 7
Υδατικό διάλυμα NPnEOs	416	0,0665	159,86	0,7499	4×10 ⁻⁴	0,974 6
Διηθημένη εκροή δεξαμενής χλωρίωσης με NPnEOs	312,5	0,0201	64,32	0,9611	4×10 ⁻⁵	0,972 8
Διηθημένη εκροή δεξαμενής χλωρίωσης με NPnEOs	416	0,0389	93,51	0,9234	7×10 ⁻⁵	0,962 4

Στην περίπτωση της κινητικής ψευδοπρώτης τάξης, οι σταθερές διάσπασης των ουσιών είναι της ίδιας τάξης μεγέθους τόσο για το υδατικό διάλυμα, όσο και για το δείγμα εκροής. Οι τιμές τους διαφέρουν και είναι μεγαλύτερες στην περίπτωση που η εφαρμοζόμενη δόση όζοντος αυξάνεται. Η διάσπαση των ουσιών γίνεται επίσης γρηγορότερη στην περίπτωση της απουσίας οργανικής ύλης από το δείγμα.

Στην περίπτωση της κινητικής δεύτερης τάξης, οι σταθερές του ρυθμού αντίδρασης είναι μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερες κατά την οξείδωση του υδατικού διαλύματος από ότι κατά την οξείδωση του λύματος.

Οι συντελεστές συσχέτισης (R^2) της μείωσης της συγκέντρωσης των ουσιών και του χρόνου είναι καλύτεροι όταν τα δεδομένα προσομοιώνονται με κινητική δεύτερης τάξης.

Κεφάλαιο 6

Συμπεράσματα

- Ο ποσοτικός προσδιορισμός των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών και των μεταβολιτών τους σε δείγματα υγρών αποβλήτων είναι εφικτός με τη χρήση της μικροεκχύλισης στερεάς φάσης (SPME) ως μέθοδο προεπεξεργασίας του δείγματος.
- Το Imbentin-N/63 εκχυλίζεται με SPME από υδατικά δείγματα με τη χρήση του 60 μm PDMS/DVB ως υλικού επικάλυψης της ίνας. Το σημαντικότερο κριτήριο για την επιλογή υλικού για την εκχύλιση των ουσιών είναι η διατήρηση της ίδιας κατανομής ολιγομερών στο δείγμα και στο εκχύλισμα, η οποία επιτυγχάνεται με την προσθήκη NaCl (13 % w/w). Η χαμηλή περιεκτικότητα του δείγματος σε οργανικό διαλύτη (0,05 %), αυξάνει τις αποκρίσεις των κορυφών για όλες τις ουσίες. Τα ολιγομερή διαχωρίζονται και ποσοτικοποιούνται με HPLC και ανιχνευτή φθορισμού.
- Οι μεταβολίτες των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών (NP, NP1EO, NP2EO, NP1EC) εκχυλίζονται με εφαρμογή της SPME στην υπερκείμενη φάση του δείγματος (HS-SPME) και ταυτόχρονη μεθυλίωση των ουσιών μέσα στο δείγμα με DMS. Οι ουσίες απομονώνονται από τα δείγματα με τη χρήση του 65 μm PDMS/DVB stable flex ως υλικό επικάλυψης της ίνας.
- Το ισχυρά αλκαλικό pH του δείγματος σε συνδυασμό με την υψηλή θερμοκρασία πραγματοποίησης της εκχύλισης (60°C) μειώνει σημαντικά το χρόνο ζωής των εμπορικά διαθέσιμων ινών. Το 65 μm PDMS/DVB stable flex είναι το υλικό που

δίνει τις υψηλότερες αποκρίσεις κορυφών και έχει τη μεγαλύτερη διάρκεια ζωής συγκριτικά με τα υπόλοιπα.

- Οι ίνες για την εκχύλιση μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μεγάλο αριθμό δειγμάτων χωρίς να παρατηρηθεί επιμόλυνση μεταξύ των αναλύσεων, καταστροφή του υλικού επικάλυψης ή μείωση της επαναληψιμότητας και της ακρίβειας και στις δύο προαναφερθείσες μεθόδους.
- Οι αναλυτικές τεχνικές που αναπτύχθηκαν είναι απλές, γρήγορες (περίπου 70 min συνολικός χρόνος ανάλυσης) και περιβαλλοντικά "φιλικές" λόγω της χρήσης μικροποσοτήτων οργανικών διαλυτών. Τα όρια ανίχνευσης των μεθόδων είναι της τάξης των $\mu\text{g L}^{-1}$ για όλες τις ουσίες.
- Τα NPnEOs καθώς και το NP1EC δεν ανιχνεύτηκαν σε κανένα δείγμα υγρών αποβλήτων από τη μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων της πόλης των Χανίων.
- Η NP ανιχνεύτηκε σε όλα τα δείγματα με υψηλότερη συγκέντρωση στην εισροή της δεξαμενής της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας ($7,92 \mu\text{g L}^{-1}$) και χαμηλότερη στην εκροή της δεξαμενής της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας ($0,2 \mu\text{g L}^{-1}$).
- Η παρουσία της NP στα λύματα και η απουσία των υπόλοιπων ενώσεων αποδίδεται στο γεγονός ότι τα μη-ιοντικά απορρυπαντικά δεν είναι η μοναδική πηγή εισόδου της ουσίας στο περιβάλλον.
- Οι αιθοξυλιωμένες αλκυλοφαινόλες με μικρό αριθμό ομάδων αιθυλενοξείδιου λόγω της λιποφιλικότητάς τους προσροφούνται στη σωματιδιακή ύλη και στη λάσπη. Λόγω της μικρής συγκέντρωσης των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) στην εκροή της μονάδας (8 mg L^{-1}), η απόρριψη της εκροής στο θαλάσσιο περιβάλλον δεν αποτελεί προς το παρόν σοβαρή περιβαλλοντική απειλή.
- Η απομάκρυνση των αιθοξυλιωμένων εννεύλιοφαινολών με μικρό αριθμό ομάδων αιθυλενοξείδιου στο μόριο τους (NP, NP1EO, NP2EO) από υδατικό διάλυμα και από δείγμα εκροής της μονάδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων της πόλης των Χανίων, είναι εφικτή με τη χρήση προχωρημένων μεθόδων οξείδωσης.
- Κατά τη φωτοκαταλυτική οξείδωση των ουσιών το μεγαλύτερο ποσοστό προσροφάται στην επιφάνεια των σωματιδίων του καταλύτη. Η συνολική απομάκρυνση είναι πολύ μεγάλη (>90%) και από το υδατικό διάλυμα και από το

δείγμα εκροής. Οι παράμετροι που επιδρούν στη διεργασία είναι η συγκέντρωση του καταλύτη (TiO_2) και η μήτρα του δείγματος.

- Η αντίδραση φωτοκατάλυσης ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης και στις δύο περιπτώσεις. Ο ρυθμός της αντίδρασης είναι μικρότερος στην περίπτωση της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του δείγματος εκροής.
- Κατά την οξείδωση των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με μικρό αριθμό ομάδων αιθυλενοξείδιου στο μόριό τους με όζον, τα ποσοστά απομάκρυνσης από το υδατικό διάλυμα και από το δείγμα εκροής είναι υψηλά (>90%). Οι παράμετροι που επιδρούν στη διεργασία είναι η εφαρμοζόμενη δόση όζοντος και η μήτρα του δείγματος. Με την αύξηση της δόσης όζοντος η απομάκρυνση είναι μεγαλύτερη για μικρότερο χρόνο επαφής. Η απομάκρυνση των ουσιών είναι μικρότερη στην περίπτωση του δείγματος εκροής σε σχέση με το υδατικό διάλυμα για τον ίδιο χρόνο επαφής και την ίδια δόση όζοντος.
- Η οξείδωση με όζον δεν οδηγεί στην πλήρη ανοργανοποίηση (mineralization) του οργανικού περιεχομένου του δείγματος αλλά στο μετασχηματισμό του, διατηρώντας έτσι την περιεκτικότητα του δείγματος σε DOC σε αρκετά υψηλά επίπεδα. Η απομάκρυνση του DOC κατά την οξείδωση ήταν 44% και 47% για τις δύο διαφορετικές δόσεις όζοντος (15 και 20 mg L⁻¹ αντίστοιχα) μετά από 1 min οζόνωσης.
- Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων σε κινητικά μοντέλα ψευδοπρώτης τάξης δίνει καλούς συντελεστές συσχέτισης, αλλά βελτιώνεται με την εφαρμογή κινητικών μοντέλων δεύτερης τάξης. Οι ρυθμοί της αντίδρασης είναι μεγαλύτεροι στην περίπτωση του υδατικού διαλύματος.
- Η εφαρμογή των προχωρημένων μεθόδων οξείδωσης για την απομάκρυνση των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών μπορεί να αποτελέσει το στάδιο της τριτοβάθμιας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με στόχο τη μείωση της πιθανότητας περιβαλλοντικής επιβάρυνσης των υδάτινων αποδεκτών από την απόρριψη των εκροών.

Κεφάλαιο 7

Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Η πρόληψη των δυσμενών επιπτώσεων από την είσοδο στο περιβάλλον των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών, αλλά και άλλων ενώσεων που προκαλούν ενδοκρινικές διαταραχές, απαιτεί ολοκληρωμένα σχέδια δράσης τα οποία θα μπορούσαν να αποτελέσουν αντικείμενα μελλοντικών εργασιών. Παρακάτω αναπτύσσονται προτάσεις για τη συνέχιση της έρευνας στο συγκεκριμένο πεδίο.

- Η ανάπτυξη σύγχρονων αναλυτικών τεχνικών για τον ταυτόχρονο ποσοτικό προσδιορισμό όλων των ουσιών που ανήκουν στην κατηγορία των αιθοξυλιωμένων αλκυλοφαινολών. Οι τεχνικές μικροεκχύλισης σε συνδυασμό με εξελιγμένες χρωματογραφικές τεχνικές (LC-MS, LC-MS-MS) μπορούν να συντελέσουν στην ανάπτυξη μεθόδων με υψηλή ευαισθησία που να επιτρέπουν το διαχωρισμό όλων των ολιγομερών ανεξάρτητα από το μήκος της οξυαιθυλενικής αλυσίδας.
- Η εφαρμογή των αναλυτικών τεχνικών σε στερεά δείγματα, όπως λάσπη από την επεξεργασία αποβλήτων ή ιζημάτων από φυσικά συστήματα μπορεί να επιτρέψει τον ποσοτικό προσδιορισμό του ποσοστού των ουσιών που έχει προσροφηθεί και που είναι αρκετά υψηλό λόγω της λιποφιλικότητάς τους.
- Η καταγραφή των επιπέδων των συγκεντρώσεων των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών στα περιβαλλοντικά συστήματα θα επιτρέψει την πλήρη μελέτη της τύχης τους και την ασφαλέστερη εκτίμηση των πιθανών κινδύνων διαταραχής των οικοσυστημάτων.
- Για την τριτοβάθμια επεξεργασία των υγρών αποβλήτων οι προχωρημένες μέθοδοι οξείδωσης θα μπορούσαν να δοκιμαστούν για μίγματα ουσιών που

θεωρούνται ενδοκρινικοί διαταρακτές, ώστε να προσομοιωθεί καλύτερα το φυσικό σύστημα. Κατά την οξείδωση μιγμάτων ορισμένες ουσίες μπορεί να αναπτύξουν συνεργιστική ή ανταγωνιστική δράση ως προς το οξειδωτικό μέσο επιδρώντας έτσι στην αποτελεσματικότητα της διεργασίας.

- Η ταυτοποίηση και ο ποσοτικός προσδιορισμός των ενδιάμεσων προϊόντων των αντιδράσεων οξείδωσης αποτελεί χρήσιμο εργαλείο για την εξεύρεση τεχνικών απομάκρυνσής τους με στόχο την πλήρη ανοργανοποίηση του οργανικού περιεχομένου των αποβλήτων.
- Η σύζευξη δύο ή και περισσότερων μεθόδων οξείδωσης θα μπορούσε να οδηγήσει στο σχηματισμό περισσότερων δραστικών ειδών, όπως είναι οι ρίζες υδροξυλίου, για την επεξεργασία των εκριών των μονάδων επεξεργασίας αποβλήτων.

Βιβλιογραφία

A. Διεθνής βιβλιογραφία

- Ahel M., Conrad T., Giger W. (1987) Persistent organic chemicals in sewage effluents. 3. Determinations of nonylphenoxy carboxylic acids by high-resolution gas chromatography/mass spectrometry and high-performance liquid chromatography, *Environmental Science and Technology*, 21, 697
- Ahel M., Giger W. (1985) Determination of nonionic surfactants of the alkylphenol polyethoxylate type by high-performance liquid chromatography, *Analytical Chemistry*, 57 2584-2590
- Ahel M., Giger W. (1993a) Aqueous solubility of alkylphenol and alkylphenol polyethoxylates, *Chemosphere*, 26, 1461-1470
- Ahel M., Giger W. (1993b) Partitioning of alkylphenols and alkylphenol ethoxylate polyethoxylates between water and organic solvents, *Chemosphere*, 26, 1471-1478
- Ahel M., Giger W., Koch M. (1994) Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment- I. Occurrence and transformation in sewage treatment, *Water Research*, 28 (5), 1131-1142
- Ahel M., Scully F.E. Jr, Hoigne J, Giger W. (1994d) Photochemical degradation of nonylphenol and nonylphenol polyethoxylates in natural waters, *Chemosphere*, 28, 1361-1368
- Alpendurada M. F. (2000) Soli-phase microextraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis, *Journal of Chromatography A*, 889, 3-14
- Amemiya S. (2004) Titanium dioxide photocatalyst, *Three Bond Technical news*, Issue 62
- American Public Health Association (1992) *Standard Methods for the Examination of water and wastewater. 18th Edition*, APHA, AWWA & WEF, Washington, D.C.
- Angelidaki I., Mogensen A. S., Ahring B. K. (2001) Degradation of organic contaminants found in organic waste, *Biodegradation*, 360, 31
- Antoniou C. V., Koukouraki E. E., Diamadopoulos E. (2007) Analysis of volatile and semivolatile compounds in municipal wastewater using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography, *Water Environment Research*, 79, 921-930
- Aparicio I., Santos J. L., Alonso E. (2007) Simultaneous sonication-assisted extraction and determination by gas chromatography-mass spectrometry of di-(2-ethylhexyl) phthalate, nonylphenol, nonylphenol ethoxylates and polychlorinated biphenyls in sludge from wastewater treatment plants , *Analytica Chimica Acta* , 584 (2) 455-461
- Argese E., Marcomini A., Miana P., Bettoli C. and Perin G. (1994) Submitochondrial particle response to linear alkylbenzene sulfonates, nonylphenol polyethoxylates and their biodegradation derivatives, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 13, 737-742
- Auriol M., Filali-Meknassi Y., Tyagi R. D., Adams C. D., Surampalli R. Y. (2006) Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge, *Process Biochemistry*, 41, 525-539
- Ball H. A., Reinhard M. and McCarty P.L. (1989) Biotransformation of halogenated and nonhalogenated octylphenol polyethoxylate residues under aerobic and anaerobic conditions *Environmental Science and Technology*, 23, 951-961
- Basheer C., Parthiban A., Jayaraman A., Lee H.K., Valiyaveettil S. (2005) Determination of alkylphenols and bisphenol-A. A comparative investigation of functional polymer-coated membrane microextraction and solid-phase microextraction techniques, *Journal of Chromatography A*, 1087, 274-282

- Beltran F. J. (2003), Ozone–UV Radiation–Hydrogen Peroxide Oxidation Technologies, in *Chemical Degradation Methods for wastes and Pollutants*, edited by Matthew A. Tarr, Marcel Dekker, INC, New York
- Beltran F. J. (2004) *Ozone Reaction Kinetics for water and wastewater systems*, Lewis Publishers,
- Bennie D. T., Sullivan C. A., Lee H. B., Maguire R. J. (1998) Alkylphenol polyethoxylate metabolites in Canadian sewage treatment plant waste streams, *Water Quality Research Journal of Canada*, 33 (2) 231-252
- Blackburn M. A., Waldock M. J. (1995) Concentrations of alkylphenols in rivers and estuaries in England and Wales, *Water Research*, 29 (7) 1623-1629
- Boncz M., (2002) *Selective oxidation of organic compounds in wastewater by ozone-based oxidation processes*, Ph.D. Thesis, Wageningen University
- Boyd Boland A. A., Pawliszyn J. B. (1996) Solid phase microextraction coupled with high-performance liquid chromatography for the determination of alkylphenol ethoxylate surfactants in water, *Analytical Chemistry*, 68, 1521-1529
- Braun P., Moeder M., Schrader St., Popp P., Kuschk P., Engewald W. (2003) Trace analysis of technical nonylphenol, bisphenol A and 17 α – ethinylestradiol in wastewater using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 988, 41-51
- Buxton G. V., Greenstock C. L., Helman W. P., Ross A. B. (1988) Critical review of rate constants fro reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\text{HO}^\bullet/\text{O}^\bullet$) in aqueous solutions, *Journal of Physical Chemistry*, 17, 513-531
- Chalaux N., Bayona J. M., Albaiges J. (1994) Determination of nonylphenols as pentafluorobenzyl derivatives by capillary gas chromatography with electron-capture and mass spectrometric detection in environmental matrices, *Journal of Chromatography A*, 686 (2), 275-281
- Chalaux N., Bayona J. M., Venkatesan M. I., Albaiges J. (1992) Distribution of surfactant markers in sediments from Santa Monica basin, Southern California, *Marine Pollution Bulletin*, 24 (8), 403-407
- Chatterjee D., Dasgupta S. (2005) Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 6, 186-205
- Crescenzi C., Di Corcia A., Samperi R. and Marcomini A. (1995) Determination of nonionic polyethoxylate surfactants in environmental waters by liquid chromatography/electrospray mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, 67, 1797-1804
- Dantas R. F. (2007) *Ozonation of emerging contaminants*, Ph.D. Thesis, University of Barcelona, Department of Chemical Engineering
- Di Corcia A., Samperi R., Marcomini A. (1994) Monitoring aromatic surfactants and their biodegradation intermediates in raw and treated sewages by solid-phase extraction and liquid chromatography, *Environmental Science and Technology*, 28 (5), 850-858
- Diaz A., Ventura F. (2002) Simultaneous determination of estrogenic short ethoxy chain nonylphenols and their acidic metabolites in water by an in-sample derivatization/solid-phase microextraction method, *Analytical Chemistry*, 74, 3869-3876
- Dutta P. K., Ray A. K., Sharma V. K., Millero F. J. (2004) Adsorption of arsenate and arsenite on titanium dioxide suspensions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 278, 270-275
- European Commission (2001) Establishing the list of priority substances in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC, *Official Journal of the European Union*, 2455/2001/EC
- European Union Directive (2003) Relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (nonylphenol, nonylphenol ethoxylates and cement), *Official Journal of the European Union*
- Ferguson P. L. (2001) Distribution and fate of neutral alkylphenol ethoxylate metabolites in a sewage-impacted urban estuary, *Environmental Science and Technology*, 35, 2428-2435

- Ferguson P. L., Brownawell B. J., (2003) Degradation of nonylphenol ethoxylates in estuarine sediment under aerobic and anaerobic conditions, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22 (6), 1189-1199
- Ferguson P. L., Iden C. R., Brownawell B. J. (2000) Analysis of alkylphenol ethoxylate metabolites in the aquatic environment using liquid chromatography-electrospray mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, 72 (18) 4322-4330
- Ferguson P. L., Iden C. R., Brownawell B. J. (2001) Analysis of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in environmental samples by mixed-mode high-performance liquid chromatography-electrospray mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 938, 79-91
- Field J. A., Reed R. L. (1996) Nonylphenol polyethoxy carboxylate metabolites of nonionic surfactants in U.S. paper mill effluents, municipal sewage treatment plant effluents and river waters, *Environmental Science and Technology*, 30, 3544-3550
- Fountoulakis M., Drillia P., Pakou C., Kampioti A., Stamatelatou K., Lyberatos G. (2005), Analysis of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in sewage sludge by high performance liquid chromatography following microwave-assisted extraction, *Journal of Chromatography A*, 1089 (1-2), 45-51
- Fujita M., Ike M., Mori M., Kaku H., Sakaguchi Y., Asano M., Maki H., Nishihara T. (2000) Behaviour of nonylphenol ethoxylates in sewage treatment plants in Japan- biotransformation and ecotoxicity, *Water Science and Technology*, 42 (7-8) 23-30
- Gatidou G., Thomaidis N., Stasinakis A., Lekkas T.D. (2007) Simultaneous determination of the endocrine disrupting compounds nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, triclosan and bisphenol A in wastewater and sewage sludge by gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1138 (1-2), 32-41
- Giger W., Brunner P., Schaffner C. (1984) 4-Nonylphenol in sewage sludge: accumulation of toxic metabolites from nonionic surfactants, *Science*, 225, 623-625
- Giger, W.; Ahel, M.; Koch, M. (1986) Das Verhalten von Alkylphenolethoxylat-Tensiden in der mechanisch-biologischen Abwasserreinigung, *Vom Wasser*, 67, 69-81
- Glaze W. H., Kang J. W., Chaplin D. H. (1987) The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone science and engineering*, 9, 335-352
- Gogate P. R., Pandit A. B. (2004) A review of imperative technologies for wastewater treatment: I. Oxidative technologies at ambient conditions, *Advances in Environmental Research*, 8, 501-551
- Gong X., Takagi S., Huang H., Matsumoto Y. (2007) A numerical study of mass transfer of ozone dissolution in bubble plumes with an Euler-Lagrange method, *Chemical Engineering Science*, (62) 1081-1093
- Gonzales M. M., Martin J., Santos J. L., Aparicio I., Alonso E. (2010) Occurrence and assessment of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in sewage sludge from different conventional treatment processes, *Science of the Total Environment*, 408, 563-570
- Gültekin I., Ince N. H. (2007) Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes, *Journal of Environmental Management*, 85, 816-832
- Haag W. R., Yao C. D. (1992) Rate constant for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants, *Environmental Science and Technology*, 26, 1005-1013
- Houde F., Deblois C., Berryman D. (2002) Liquid chromatographic-tandem mass spectrometric determination of nonylphenol polyethoxylates and nonylphenol carboxylic acids in surface water, *Journal of Chromatography A*, 961 (2), 245-256
- Ike M., Asano M., Belkada F. D., Tsunoi S., Tanaka M., Fujita M. (2002) Degradation of biotransformation products of nonylphenol ethoxylates by ozonation and UV/TiO₂ treatment, *Water Science and Technology*, 46 (11-12), 127-132
- Ince N. H., Apikyan I. G. (2000) Combination of activated carbon adsorption with light-enhanced chemical oxidation via hydrogen peroxide, *Water Research*, 34, 4169-4176

- Isobe T., Nishiyama H., Nakashima A., Takada H. (2001) Distribution and behavior of nonylphenol, octylphenol and nonylphenol monoethoxylate in Tokyo metropolitan area: their association with aquatic particles and sedimentary distributions, *Environmental Science and Technology*, 35, 1041-1049
- Jahnke A., Gandrass J., Ruck W. (2004) Simultaneous determination of alkylphenol ethoxylates and their biotransformation products by liquid chromatography/electrospray ionisation tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1035 (1), 115-122
- Jobling S., Sheahan D., Osborne HA, Matthiessen P., Sumpter JP (1996) Inhibition of testicular growth in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to estrogenic alkylphenolic chemicals, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15, 194-202
- Jobst H. (1995) Chlorophenols and nonylphenols in sewage sludges. Part I: Occurrence in sewage sludges of Western Germany treatment plants from 1987 to 1989, *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 23, 20-25
- Johnson A. C., Aerni H-R., Gerritsen A., Gibert M., Giger W., Hylland K., Jürgens M., Nakari T., Pickering A., Suter M. J.-F., Svenson A., Wettstein F. E. (2005) Comparing steroid estrogen and nonylphenol content across a range of European sewage plants with different treatment and management practices, *Water Research*, 39, 47-58
- Keith L. H., Crummett W., Deegan J. Jr., Libby R. A., Taylor J. K., Wentler G. (1983) Principles of environmental analysis, *Analytical Chemistry*, 55 (14), 2210–2218
- Komori K., Okayasu Y., Yasojima M., Suzuki Y., Tanaka H. (2006) Occurrence of nonylphenol, nonylphenol ethoxylate surfactants and nonylphenol carboxylic acids in wastewater in Japan, *Water Science and Technology*, 53 (11) 27-33
- Kosswig K. (2002) Surfactants, in Ulman's *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGa
- Ku Y., Leu R. M., Lee K. C. (1996) Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV irradiation with the presence of titanium dioxide, *Water Research*, 30, 2569-2578
- Kubcek E., Naylor C. G. (1990) Trace analysis of alkylphenol ethoxylates, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 67 (6), 400-405
- Kuch H. M., Ballschmitter K. (2001) Determination of endocrine-disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCI)-MS in the pictogram per liter range, *Environmental Science and Technology*, 35, 3201-3206
- Laws S. C., Carey S. A., Ferrell J. M., Bodman G. J., Cooper R. L. (2000) Estrogenic activity of octylphenol, nonylphenol, bisphenol A and methoxychlor in rats, *Toxicological Sciences*, 54 (1), 154-167
- Lee H. B., Peart T. E. (1995) Determination of 4-nonylphenol in effluent and sludge from sewage treatment plants, *Analytical Chemistry*, 67, 1976-1980
- Loos R., Hanke G., Umlauf G., Eisenreich S. J. (2007) LC-MS-MS analysis and occurrence of octyl- and nonylphenol, their ethoxylates and their carboxylates in Belgian and Italian textile industry, waste water treatment plant effluents and surface waters, *Chemosphere*, 66 (4), 690-699
- Lopez-Lopez A., Pic J. S., Benbelkacem H., Debellefontaine H. (2007) Influence of *t*-butanol and of pH on hydrodynamic and mass transfer parameters in an ozonation process, *Chemical Engineering and Processing*, 46, 649-655
- Lord H., Pawliszyn J. (2000) Evolution of solid-phase microextraction technology, *Journal of Chromatography A*, 885, 153-193
- Loyo-Rosales J. E., Rice C. P., Torrents A., (2007) Octyl and nonylphenol ethoxylates and carboxylates in wastewater and sediments by liquid chromatography/tandem mass spectrometry, *Chemosphere*, 68 (11), 2118-2127
- Loyo-Rosales J. E., Schmitz-Afonso I., Rice C. P., Torrents A. (2003) Analysis of octyl- and nonylphenol and their ethoxylates in water and sediments by Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry*, 75 (18), 4811-4817
- Lu J., Jin Q., Yiliang H., Wu J., Zhang W., Zhao J. (2008) Anaerobic degradation behavior of nonylphenol polyethoxylates in sludge, *Chemosphere*, 71 (2), 345-351

- Lynn Jr. J. L., Barbara B.H. (2006) Surfactants, in Kirk–Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., pp. 1 – 57
- Malato S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M. I., Blanco J., Gernjak W. (2009), Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catalysis Today*, 147, 1-59
- Marcomini A., Tortato C., Capri S., Liberatori A. (1993) Preparation, Characterization and RP-HPLC determination of sulphophenyl and nonylphenoxy carboxylates. *Annali Chimica (Rome)*, 83, 461-484.
- Mc Leese D. W., Zitko V., Sergeant D. B., Burridge L. and Metcalfe C. D. (1981) Lethality and accumulation of alkylphenols in aquatic fauna, *Chemosphere*, 10, 723-730
- Metcalf & Eddy (2003), *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, 4th Edition, McGraw-Hill, New York
- Mills A., Le Hunte S. (1997) An overview of semiconductor photocatalysis, *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry*, 108, 1-35
- Morales T. V., Torres Padrón M. E., Sosa Ferrera Z., Santana Rodríguez J. J. (2009) Determination of alkylphenol ethoxylates and their degradation products in liquid and solid samples, *Trends in Analytical Chemistry*, 28 (10), 1186-1199
- Myers D. (1992) *Surfactant Science and Technology*, 2nd edition, VCH Verlagsges: Weinheim Germany
- Naylor C. G. (1992) Environmental fate of alkylphenol ethoxylates, *Soap/Cosmetics/Chemical Specialties*, 68, 27-32
- Naylor C. G., Williams J. B., Varineau P. T., Webb D. A., Sanders D. F. (1996) Nonylphenol ethoxylates in an industrial river, in *Proceedings of the 4th World Surfactant Congress*, Bareclona, Spain, Vol. 4, 378
- Neamtu M., Frimmel F. H. (2006) Photodegradation of endocrine disrupting chemical nonylphenol by simulated solar UV-irradiation, *Science of the Total Environment*, 369, 295-306
- Nielsen E., Ostergaard G., Thorup I., Ladefoged O., Jelnes J. E. (2000) Toxicological evaluation and limit values for nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, tricresyl, phosphates and benzoic acid, *Danish Environmental Project No 512*, Miljoprojekt
- OZONIA: Ozone generator TOG-C2B. *Operation and maintenance instructions*
- Pan Y. P., Tsai S. W. (2008) Solid phase microextraction for the determination of alkylphenols in water by on-fiber derivatization with N-tert-dimethylsilyl-N-methyltrifluoroacetamide, *Analytica Chimica Acta*, 624, 247-252
- Parsons S. (2004) *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*, Edited by Simon Parsons, IWA Publishing, London UK
- Pawliszyn J., (1997) *Solid Phase Microextraction: Theory and Practice*, Wiley-VCH, New York
- Pelizzetti E., Minero C., Maurino V., Sciafani A., Hidaka H., Serpone N. (1989) Photocatalytic degradation of nonylphenol ethoxylated surfactants, *Environmental Science and Technology*, 23, 1380-1385
- Penarroya J. B. (2007) *Coupled photochemical-biological system to treat biorecalcitrant wastewaters*, Ph.D. Thesis, University of Barcelona, Barcelona
- Petrovic M., Diaz A., Ventura F., Barceló D. (2001) Simultaneous determination of halogenated derivatives of alkylphenol ethoxylates and their metabolites in sludges, river sediments and surface, drinking, and wastewaters by Liquid Chromatography–Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry*, 2001, 73 (24), 5886–5895
- Planas C., Guadayol J. M., Droguet M., Escalas A., Rivera J., Caixach J. (2002) Degradation of polyethoxylated nonylphenols in a sewage treatment plant. Quantitative analysis by isotopic dilution-HRGC/MS, *Water Research*, 36, 982-988
- Pothitou P., Voutsas D. (2008) Endocrine disrupting compounds in municipal and industrial wastewater treatment plants in Northern Greece, *Chemosphere*, 73 (11) 1716-1723

- Prosen H., Zupancic-Krajl L. (1999) Solid-phase microextraction, *Trends in analytical chemistry*, 18 (4) 272-282
- Reinhard M., Goodman N., Mortelmans K. E. (1982) Occurrence of brominated alkylphenol polyethoxy carboxylates in mutagenic waste water concentrates, *Environmental Science and Technology*, 16 (6), 351-362
- Rivas J., Gimeno O., Beltrán F. (2008) Wastewater recycling: Application of ozone based treatments to secondary effluents, *Chemosphere*, 74 (6), 854-859
- Rosen, M. J. (1989a) Characteristics features of surfactants, in *Surface and Interfacial Phenomena*, 2nd ed. John Wiley & Sons, pp. 1 – 32.
- Rothman A. M. J. (1982) High-performance liquid chromatographic method for determining ethoxamer distribution of alkylphenoxy polyoxyethylene surfactants, *Journal of Chromatography A*, 253, 283
- Rudling L. and Solyom P. (1974) The investigation of biodegradability of branched nonylphenol ethoxylates, *Water Research*, 8 (2), 115-119
- Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., Prados-Joya G., Ferro-García, Bautista-Toledo (2008) Removal of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, from waters by using the ozone/carbon system, *Water Research*, 42, 4163-4171
- Schrimsaw M. D., Lester J. N. (2002) Fate and behaviour of endocrine disrupters in sludge treatment and disposal, in *Endocrine disruptors in wastewater and sludge treatment processes*, edited by Brikett J. W., Lester J. N. Boca Raton, USA: CRC Press Inc.
- Serpone N., Emeline A. V. (2002) Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis, *International Journal of Photoenergy*, 4, 91-131
- Shang D. Y, Ikonomou M. G., Macdonald R. W. (1999) Quantitative determination of nonylphenol polyethoxylate surfactants in marine sediment using normal-phase liquid chromatography-electrospray mass spectrometry, *J. Chromatography A*, 849, 467-482
- Shao B., Hu J., Yang M. (2003) Nonylphenol ethoxylates and their biodegradation intermediates in water and sludge of a sewage treatment plant, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 70, 527–32
- Shao B., Hu J. Y., Yang M. (2002) Determination of nonylphenol ethoxylates in the aquatic environment by normal phase liquid chromatography-electrospray mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 950 (1-2), 167-174
- Snyder S. A., Keith T. L., Verbrugge D. A., Snyder E. M., Gross T. S., Kannan K. (1999) Analytical methods for detection of selected estrogenic compounds in aqueous mixtures, *Environmental Science and Technology*, 33, 2814-2820
- Solé M., Alda L. M. J., Castillo M., Porte C., Ladegaard-Pedersen K., Barcelo D. (2000) Estrogenicity determination in sewage treatment plants and surface waters from the Catalonian area (NE Spain), *Environmental Science and Technology*, 94, 5076-5083
- Sotelo J. L., Beltran F. J., Gonzalez M., Dominguez J. (1989) Effect of high salt concentrations on ozone decomposition in water, *Journal of Environmental Science and Health (A24)* 823
- Staehelin S., Hoigné J. (1985) Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions, *Environmental Science and Technology*, 19, 1206–1212
- Staples, C, Mihaich, E, Carbone, J, Woodburn, K, Klecka, G. (2004) A Weight of Evidence Analysis of the Chronic Ecotoxicity of Nonylphenol Ethoxylates, Nonylphenol Ether Carboxylates, and Nonylphenol, *Human and Ecological Risk Assessment*, 10, (6) 999-1017
- Stashenko E. E., Martinez J. R. (2004) Derivatization and solid-phase microextraction, *Trends in Analytical Chemistry*, 23 (8), 553-561
- Stasinakis A., Gatidou G., Mamais D., Thomaidis N., Lekkas T.D. (2008) Occurrence and fate of endocrine disrupters in Greek sewage treatment plants, *Water Research*, 42 (6-7) 1796-1804

- Stephanou E., Giger W. (1982) Persistent organic chemicals in sewage effluents. 2. Quantitative determinations of nonylphenols and nonylphenol ethoxylates by glass capillary gas chromatography, *Environmental Science and Technology*, 16 (11), 800
- Supelco (1998) Analysis of surfactants in water by SPME/HPLC, Application note 106
- Sweetman A. J. (1994) Development and application of a multi-residue analytical method for the determination of n-alkanes, linear alkylbenzenes, polynuclear aromatic hydrocarbons and 4-nonylphenol in digested sewage sludges, *Water Research*, 28 (2), 343-353
- Swisher, R. D. (1987) *Surfactant Biodegradation*, Marcel Dekker, Inc., New York
- Talmage S. (1994) *Environmental and human safety of major surfactants: alcohol ethoxylates and alkylphenol ethoxylates*, Boca Raton, FL: Lewis Publishers.
- Tanghe T., Devriese G., Verstraete W. (1998) Nonylphenol degradation in lab scale activated sludge units is temperature dependent, *Water Research*, 32, 2889-2896
- Thiele B., Günther K., Schwuger M. J. (1997) Alkylphenol Ethoxylates: Trace analysis and environmental behavior, *Chemical Reviews*, 97, 3247-3272
- Tiwari J., Bose P. (2007) Determination of ozone mass transfer coefficient in a tall continuous flow counter-current bubble contactor, *Chemical Engineering Journal*, 132 (1-3), 215-225
- Tomiyasu H., Fukutomi H., Gordon G. (1985) Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution, *Inorganic Chemistry*, 24, 2962-2966
- U.S EPA (1999) *Guidance Manual, Alternative Disinfectants and Oxidants*, 3.1-3.52, (http://www.epa.gov/ogwdw000/mdbp/alternative_disinfectants_guidance.pdf)
- Valls M., Bayona J. M., Albaiges J. (1990) Broad Spectrum Analysis of Ionic and Non-Ionic Organic Contaminants in Urban Wastewaters and Coastal Receiving Aquatic Systems, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 39 (4), 329-348
- Von Gunten U., Bruchet A., Costentin E. (1996) Bromate formation in advanced oxidation processes, *Journal of American Water Works Association (AWWA)*, 88 (6), 53-65
- Voogt P., Beer K., Wielen F. (1997) Determination of alkylphenol ethoxylates on industrial and environmental samples *Trends in Analytical Chemistry*, 16 (10), 584-595
- Voutsas D., Hartmann P., Schaffner C., Giger W. (2006) Benzotriazoles, alkylphenols and bisphenol A in municipal wastewaters and in the Glatt river, Switzerland, *Environmental Science and Pollution Research*, 13 (5) 333-341
- Wahlberg C., Renberg L., Wideqvist U. (1990) Determination of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates as their pentafluorobenzoates in water, sewage sludge and biota, *Chemosphere*, 20 (1-2) 179-195
- Warhurst M. A. (1995) An environmental assessment of alkylphenol ethoxylates and alkylphenols, http://www.foe.co.uk/resource/reports/ethoxylates_alkylphenols.pdf
- Water Environmental Federation (1996) *Wastewater Disinfection: Manual of Practice FD-10*, USA, Water Environmental Federation, *Wastewater Disinfection, Manual of Practice FD-10*, USA, 1996
- Weiss J. (1935) Investigations on the radical HO₂ in solution, *Transactions of the Faraday Society*, 31, 668-681
- Yang L., Luan T., Lan C. (2006) Solid phase microextraction with on-fiber silylation for simultaneous determinations of endocrine disrupting chemicals and steroid hormones by gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1104, 23-32
- Yiantzi E., Psillakis E., Tyrovolas K., Kalogerakis N. (2010) Vortex-assisted liquid-liquid microextraction of octylphenol, nonylphenol and bisphenol-A, *Talanta*, 80 (5) 2057-2062
- Ying G.-G., Williams B., Kookana R. (2002) Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates-a review, *Environment International*, 28 215-226
- Zellenr A, Kalbfus W. (1997) in *Münchener Beiträge zur Abwasser- Fischerei und Flussbiologie, Bayerisches Landesamt für wasserwirtschaft*, Ed. R. Oldenbourg: München, Germany, Vol. 50, 55

B. Ελληνική βιβλιογραφία

Βελεγράκη Θ. (2008) *Συγκριτική μελέτη της επεξεργασίας πρότυπων διαλυμάτων οργανικών ενώσεων με προχωρημένες οξειδωτικές μεθόδους αντιρρόπανσης*: Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά

Καρκαλέτσης Θ. (2005) *Μελέτη της αποδόμησης των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs) με χρήση οξειδωτικών μεθόδων*, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Σχολή Θετικών Επιστημών

Μπούκη Χ. (2008) *Προσρόφηση εννεϋλοφαινόλης σε βιομάζα ενεργού ιλύος*, Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά

Ξιάρχος Ι. (2006) *Συμβολή στο χαρακτηρισμό των μεμβρανών: Εκτίμηση της υδροφοβικότητας με χρησιμοποίηση διαλυμάτων επιφανειακά ενεργών ουσιών*, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αθήνα

Τσίμας Μ. (2007) *Ταντόχρονη επεξεργασία As(III) και χονμικών οξέων με χρήση ετερογενούς φωτοκατάλυσης*, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά

Φροντιστής Ζ. (2007) *Επεξεργασία υγρών διασταλλαγμάτων XYTA με τη χρήση οξειδωτικών μεθόδων*, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΟΣ

1.	ΣΥΝΤΟΜΕΥΣΕΙΣ-----	- 1 -
2.	Ιδιότητες αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφατινολών -----	- 3 -
3.	Προσδιορισμός αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφατινολών με SPME-HPLC- Ευθείες βαθμονόμησης ουσιών-----	- 4 -
4.	Προσδιορισμός των μεταβολιτών των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφατινολών με HS-SPME-GC/MS- Ευθείες βαθμονόμησης ουσιών -----	- 12 -
5.	Προσδιορισμός αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφατινολών με μικρό αριθμό ομάδων αιθυλενοξείδιου στο μόριο τους με HPLC αντίστροφης φάσης-Ευθεία βαθμονόμησης μεθόδου -----	- 14 -
6.	Καμπύλη βαθμονόμησης για μέτρηση COD -----	- 15 -
7.	Μετρήσεις παραμέτρων κατά την οξείδωση με όζον -----	- 16 -
8.	Φωτοκαταλυτική οξείδωση αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφατινολών-Πειραματικές μετρήσεις -----	- 17 -
9.	Οξείδωση αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφατινολών με όζον-Πειραματικές μετρήσεις -----	- 21 -

1. ΣΥΝΤΟΜΕΥΣΕΙΣ

AOPs: Advanced Oxidation Processes (προχωρημένες διεργασίες οξείδωσης)

AP: Alkylphenol (αλκυλοφαινόλη)

APEOs: Alkylphenol Polyethoxylates (πολυαιθοξυλιωμένες αλκυλοφαινόλες)

APHA: American Public Health Association

BSTFA: N, O-bis [trimethylsilyl]trifluoroacetamide

CAR: Carboxen

CB: Conductance Band (ζώνη αγωγιμότητας)

CMC: Critical Micelle Concentration (κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίων)

COD: Chemical Oxygen Demand (χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο)

CW: Carbowax

DMS: Dimethyl Sulfate

DOC: Dissolved Organic Carbon (διαλυμένος οργανικός άνθρακας)

DVB: Divinylbenzene

E_{bg}: Bandgap Energy (ενεργειακό χάσμα)

EC: Effective concentration

EI: Electron impact

EO: Ethylene oxide (αιθυλενοξείδιο)

EPA: Environmental Protection Agency

GC: Gas Chromatography (αέρια χρωματογραφία)

HPLC: High Performance Liquid Chromatography (υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης)

HRGC: High Resolution Gas Chromatography

HS: Headspace (υπερκείμενη φάση)

LC: Liquid Chromatography

LLE: Liquid-liquid extraction

LOD: Limit of Detection (όριο ανίχνευσης)

LOQ: Limit of Quantitation (όριο ποσοτικοποίησης)

MIC: Multi-ion chromatogram

MS: Mass spectrometry (φασματογραφία μάζας)

MTBSTFA: N-methyl-N[*tert*-butyldimethylsilyl] trifluoroacetamide]

NCI: Chemical Ionization

NP: Nonylphenol

NP1EC: Nonylphenoxy acetic acid

NP1EO: Nonylphenol monoethoxylate

NP2EO: : Nonylphenol diethoxylate

NPECs: Nonylphenol carboxylates (καρβοξυλιωμένες εννεϋλοφαινόλες)

NPnEOs: Nonylphenol polyethoxylates (πολυαιθοξυλιωμένες εννεϋλοφαινόλες)

NPOC: Non purgeable Organic Carbon (πτητικό κλάσμα ολικού οργανικού άνθρακα)

OP: Octylphenol (οκτυλοφαινόλη)

PA: Polyacrylate

PAH: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες)

PDMS: Polydimethylsiloxane

PEG: Polyethylene glycol

RSD: Relative Standard Deviation (σχετική τυπική απόκλιση)

SIM: Single Ion Monitoring

SPE: Solid Phase Extraction (εκχύλιση στερεάς φάσης)

SPME: Solid Phase Microextraction (μικροεκχύλιση στερεάς φάσης)

TBDMCS: *tert*-butyldimethylchlorosilane

TOC: Total Organic Carbon (ολικός οργανικός άνθρακας)

TR: Templatd Resin

TSS: Total Suspended Solids (ολικά αιωρούμενα στερεά)

UV: Ultraviolet (υπεριώδες)

VB: Valence Band (ζώνη σθένους)

VOCs: Volatile Organic Compounds (πτητικές οργανικές ενώσεις)

WEF: Water Environment Federation

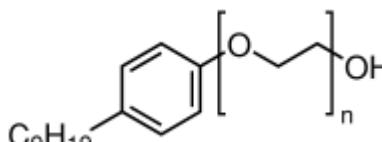
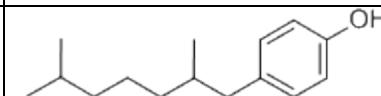
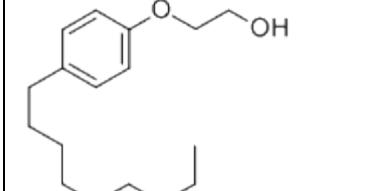
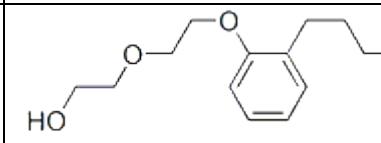
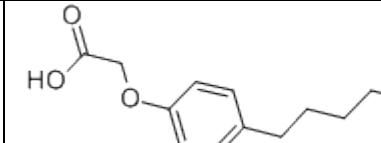
XAPEOs: Halogenated derivatives of alkylphenols (αλογονωμένα παράγωγα των αλκυλοφαινολών)

XNP: Halogenated derivative of nonylphenol (αλογονωμένο παράγωγο της εννεϋλοφαινόλης)

ZPC: Zero point charge (ισοηλεκτρικό σημείο)

MEYA: Μονάδα Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων

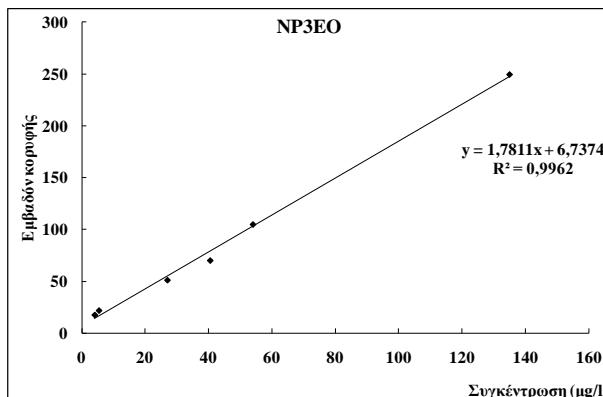
2. Ιδιότητες αιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών

ΟΥΣΙΑ	ΣΥΝΩΝΥΜΑ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	ΧΗΜΙΚΗ ΔΟΜΗ	CAS number	Μοριακή μάζα
Imbentin/N-63	4-Nonylphenyl-polyethylene glycol, προϊόν αντικατάστασης του Tergitol® NPX	Μίγμα ολιγομερών		9016-45-9	680 (μέση μοριακή μάζα)
4-Nonylphenol	2,6-Dimethyl-4-heptylphenol; p-Nonylphenol, branched	C ₁₅ H ₂₄ O		25154-52-3	220,35
4-Nonylphenol monoethoxylate	Ethylene glycol mono(p-nonylphenyl) ether; p-nonylphenol monoethoxylate; 2-(4-nonylphenoxy)ethanol	C ₁₇ H ₂₈ O ₂		104-35-8	264,40
4-Nonylphenol diethoxylate	Polyoxyethylene (2) nonylphenyl ether; diethylene glycol mono (p-nonylphenyl) ether; 2-[2-(nonylphenoxy)ethoxy]ethanol	C ₁₉ H ₃₂ O ₃		27176-93-8	308,46
4-Nonylphenoxy acetic acid	NP1EC;2-(4-nonylphenoxy)acetic acid	C ₁₇ H ₂₆ O ₃		28065-23-8	278,39

3. Προσδιορισμός αιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών με SPME-HPLC-Ευθείες βαθμονόμησης ουσιών

Πίνακας 3.1: Εμβαδά κορυφών NP3EO για συγκεντρώσεις 2,70-135,00 $\mu\text{g L}^{-1}$

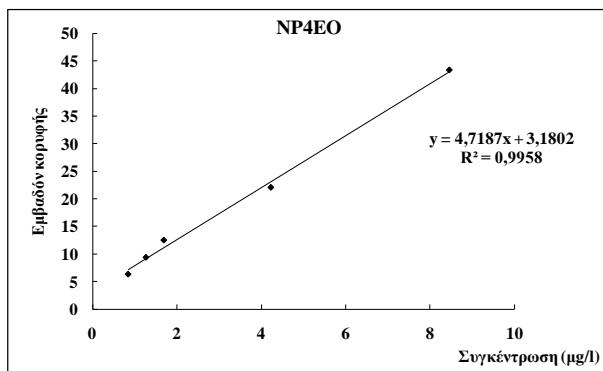
Συγκέντρωση ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Εμβαδόν κορυφής
2,70	10,06
4,05	17,33
5,40	21,58
27,00	50,93
40,50	69,90
54,00	104,74
135,00	249,61



Σχήμα 3.1: Ευθεία βαθμονόμησης για το NP3EO

Πίνακας 3.2: Εμβαδά κορυφών NP4EO για συγκεντρώσεις 0,85-8,45 $\mu\text{g L}^{-1}$

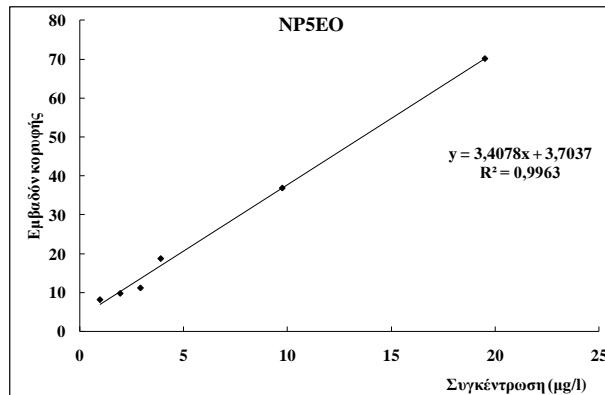
Συγκέντρωση ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Εμβαδόν κορυφής
0,85	6,33
1,27	9,39
1,69	12,51
4,23	22,07
8,45	43,35



Σχήμα 3.2: Ευθεία βαθμονόμησης για το NP4EO

Πίνακας 3.3: Εμβαδά κορυφών NP5EO για συγκεντρώσεις 0,98-19,50 $\mu\text{g L}^{-1}$

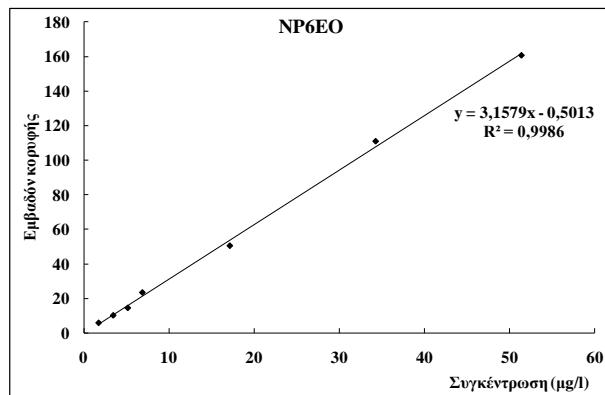
Συγκέντρωση ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Εμβαδόν κορυφής
0,98	8,22
1,95	9,82
2,93	11,23
3,90	18,77
9,75	36,91
19,50	70,17



Σχήμα 3.3: Ευθεία βαθμονόμησης για το NP5EO

Πίνακας 3.4: Εμβαδά κορυφών NP6EO για συγκεντρώσεις 1,71-51,38 $\mu\text{g L}^{-1}$

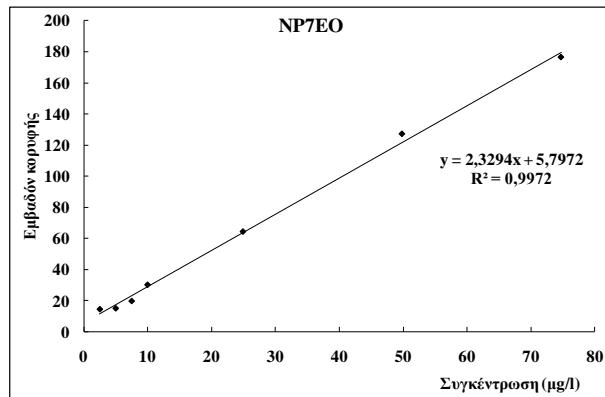
Συγκέντρωση ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Εμβαδόν κορυφής
1,71	5,70
3,43	10,02
5,14	14,34
6,85	23,27
17,13	50,34
34,25	110,82
51,38	160,55



Σχήμα 3.4: Ευθεία βαθμονόμησης για το NP6EO

Πίνακας 3.5: Εμβαδά κορυφών NP7EO για συγκεντρώσεις 2,49-74,70 $\mu\text{g L}^{-1}$

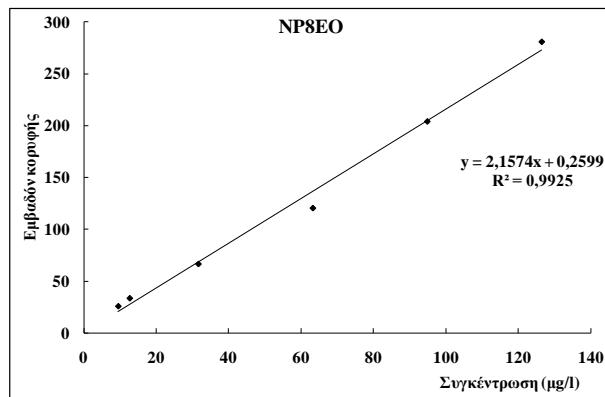
Συγκέντρωση ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Εμβαδόν κορυφής
2,49	14,33
4,98	14,88
7,47	19,58
9,96	30,04
24,90	64,25
49,80	127,11
74,70	176,41



Σχήμα 3.5: Ευθεία βαθμονόμησης για το NP7EO

Πίνακας 3.6: Εμβαδά κορυφών NP8EO για συγκεντρώσεις 3,16-126,40 $\mu\text{g L}^{-1}$

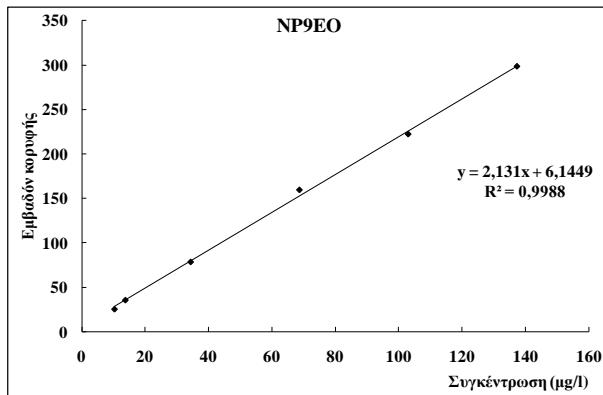
Συγκέντρωση ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Εμβαδόν κορυφής
3,16	15,52
9,48	25,63
12,64	33,33
31,60	66,43
63,20	120,40
94,80	204,13
126,40	281,10



Σχήμα 3.6: Ευθεία βαθμονόμησης για το NP8EO

Πίνακας 3.7: Εμβαδά κορυφών NP9EO για συγκεντρώσεις 3,44-137,40 $\mu\text{g L}^{-1}$

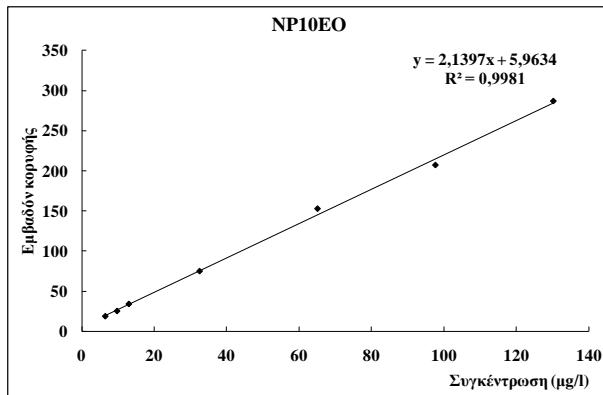
Συγκέντρωση ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Εμβαδόν κορυφής
3,44	15,06
10,31	25,55
13,74	35,71
34,35	78,62
68,70	159,60
103,05	222,25
137,40	298,39



Σχήμα 3.7: Ευθεία βαθμονόμησης για το NP9EO

Πίνακας 3.8: Εμβαδά κορυφών NP10EO για συγκεντρώσεις 6,51-130,20 $\mu\text{g L}^{-1}$

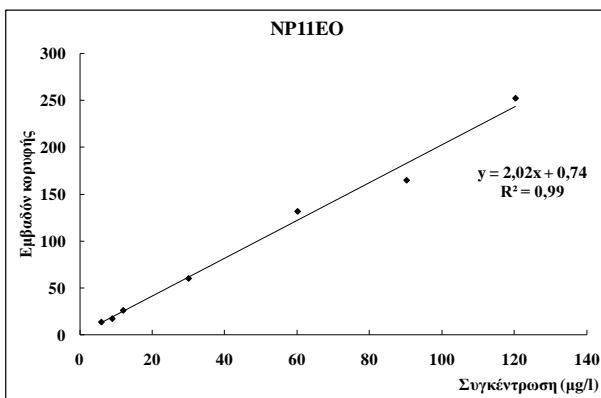
Συγκέντρωση ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Εμβαδόν κορυφής
6,51	19,06
9,77	25,55
13,02	34,31
32,55	75,17
65,10	152,90
97,65	207,16
130,20	286,74



Σχήμα 3.8: Ευθεία βαθμονόμησης για το NP10EO

Πίνακας 3.9: Εμβαδά κορυφών NP11EO για συγκεντρώσεις 6,02-120,30 $\mu\text{g L}^{-1}$

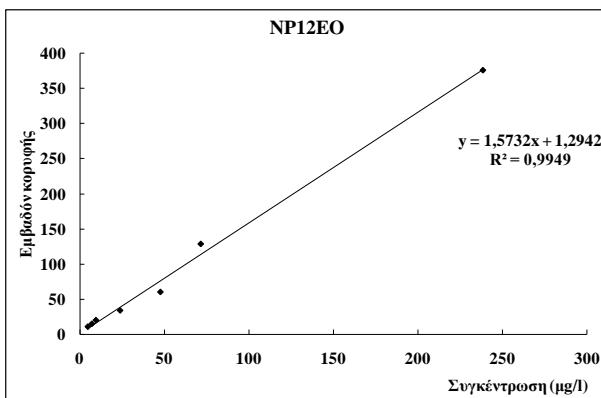
Συγκέντρωση ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Εμβαδόν κορυφής
6,02	13,79
9,02	17,44
12,03	26,22
30,08	60,28
60,15	131,80
90,23	164,97
120,30	252,44



Σχήμα 3.9: Ευθεία βαθμονόμησης για το NP11EO

Πίνακας 3.10: Εμβαδά κορυφών NP12EO για συγκεντρώσεις 4,77-238,50 $\mu\text{g L}^{-1}$

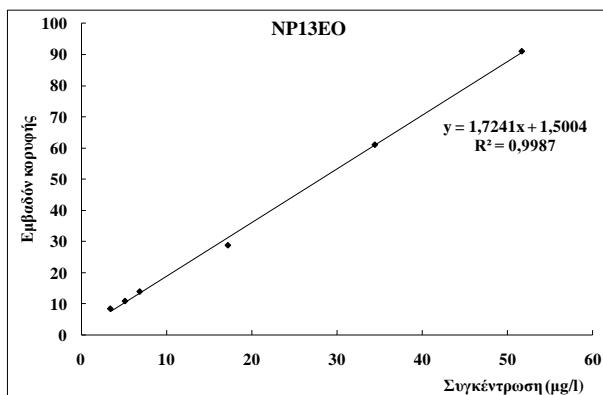
Συγκέντρωση ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Εμβαδόν κορυφής
4,77	10,68
7,16	14,74
9,54	19,91
23,85	33,77
47,70	60,01
71,55	128,40
238,50	375,67



Σχήμα 3.10: Ευθεία βαθμονόμησης για το NP12EO

Πίνακας 3.11: Εμβαδά κορυφών NP13EO για συγκεντρώσεις 3,45-51,68 $\mu\text{g L}^{-1}$

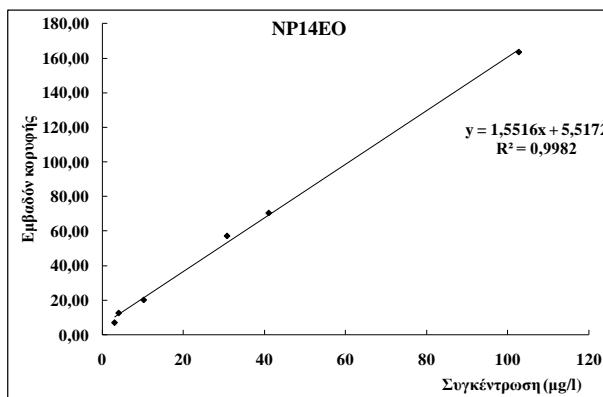
Συγκέντρωση ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Εμβαδόν κορυφής
3,45	8,34
5,17	10,78
6,89	13,85
17,23	28,74
34,45	61,08
51,68	91,13



Σχήμα 2.11: Ευθεία βαθμονόμησης για το NP13EO

Πίνακας 3.12: Εμβαδά κορυφών NP14EO για συγκεντρώσεις 2,06-102,75 $\mu\text{g L}^{-1}$

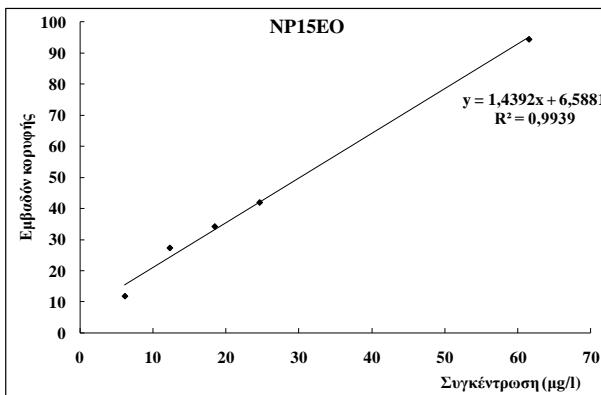
Συγκέντρωση ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Εμβαδόν κορυφής
2,06	5,73
3,08	7,12
4,11	12,68
10,28	20,23
30,83	57,24
41,10	70,48
102,75	163,49



Σχήμα 3.12: Ευθεία βαθμονόμησης για το NP14EO

Πίνακας 3.13: Εμβαδά κορυφών NP15EO για συγκεντρώσεις 6,15-61,50 $\mu\text{g L}^{-1}$

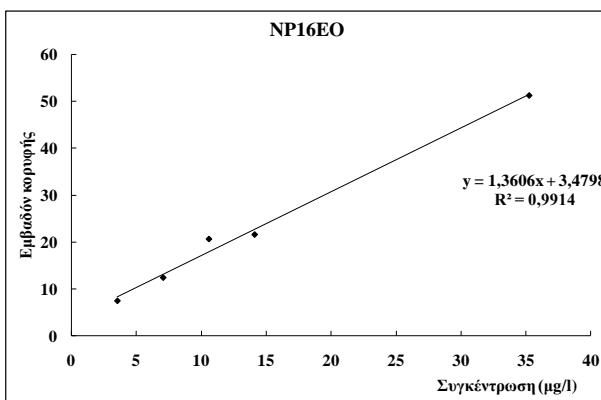
Συγκέντρωση ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Εμβαδόν κορυφής
6,15	11,83
12,30	27,37
18,45	34,25
24,60	41,99
61,50	94,51



Σχήμα 3.13: Ευθεία βαθμονόμησης για το NP15EO

Πίνακας 3.14: Εμβαδά κορυφών NP16EO για συγκεντρώσεις 3,53-35,25 $\mu\text{g L}^{-1}$

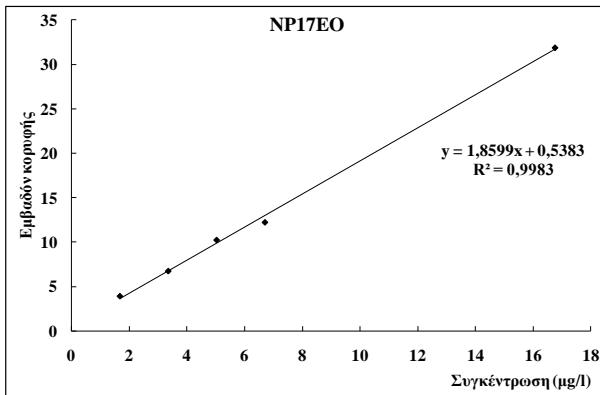
Συγκέντρωση ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Εμβαδόν κορυφής
3,53	7,44
7,05	12,40
10,58	20,63
14,10	21,59
35,25	51,26



Σχήμα 3.14: Ευθεία βαθμονόμησης για το NP16EO

Πίνακας 3.15: Εμβαδά κορυφών NP17EO για συγκεντρώσεις 1,68-16,75 $\mu\text{g L}^{-1}$

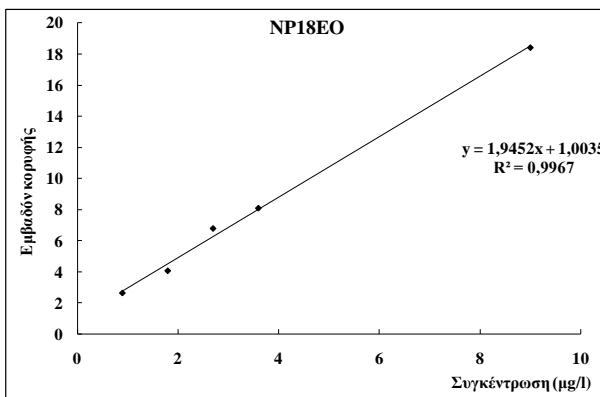
Συγκέντρωση ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Εμβαδόν κορυφής
1,68	3,92
3,35	6,74
5,03	10,24
6,70	12,23
16,75	31,87



Σχήμα 3.15: Ευθεία βαθμονόμησης για το NP17EO

Πίνακας 3.16: Εμβαδά κορυφών NP18EO για συγκεντρώσεις 0,90-9,00 $\mu\text{g L}^{-1}$

Συγκέντρωση ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Εμβαδόν κορυφής
0,90	2,65
1,80	4,08
2,70	6,79
3,60	8,10
9,00	18,41

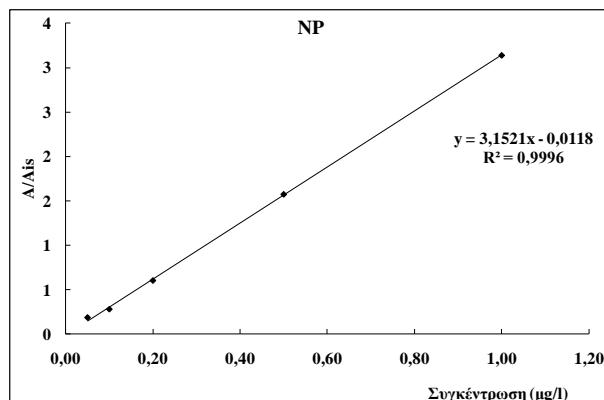


Σχήμα 3.16: Ευθεία βαθμονόμησης για το NP18EO

4. Προσδιορισμός των μεταβολιτών των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με HS-SPME-GC/MS-Ευθείες βαθμονόμησης ουσιών

Πίνακας 4.1: Εμβαδόν κορυφής/Εμβαδόν κορυφής εσωτερικού προτύπου για συγκεντρώσεις NP από 0,05 έως 1,00 $\mu\text{g L}^{-1}$

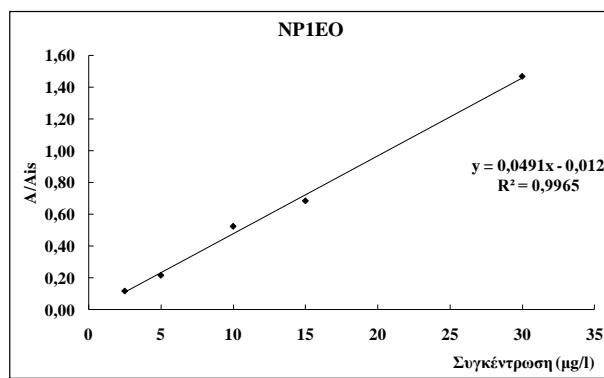
Συγκέντρωση $\mu\text{g L}^{-1}$	A/Ais
0,05	0,18
0,10	0,28
0,20	0,60
0,50	1,57
1,00	3,14



Σχήμα 4.1: Ευθεία βαθμονόμησης για την NP

Πίνακας 4.2: Εμβαδόν κορυφής/Εμβαδόν κορυφής εσωτερικού προτύπου για συγκεντρώσεις NP1EO από 2 έως 30 $\mu\text{g L}^{-1}$

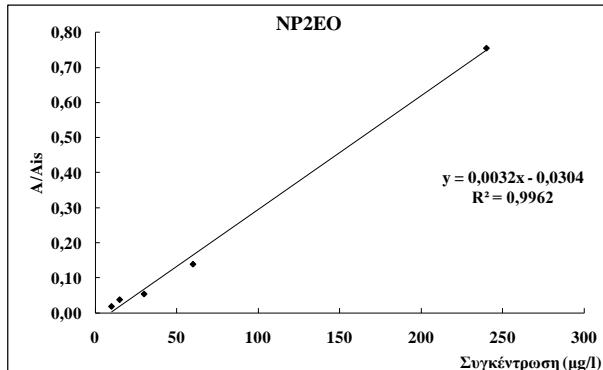
Συγκέντρωση $\mu\text{g L}^{-1}$	A/Ais
2	0,07
2,5	0,12
5	0,22
10	0,52
15	0,68
30	1,47



Σχήμα 4.2: Ευθεία βαθμονόμησης για το NP1EO

Πίνακας 4.3: Εμβαδόν κορυφής/Εμβαδόν κορυφής εσωτερικού προτύπου για συγκεντρώσεις NP2EO από 10 έως 240 $\mu\text{g L}^{-1}$

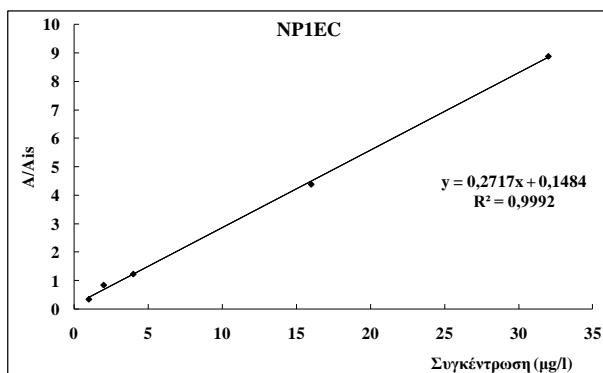
Συγκέντρωση $\mu\text{g L}^{-1}$	A/Ais
10	0,02
15	0,04
30	0,05
60	0,14
240	0,76



Σχήμα 4.3: Ευθεία βαθμονόμησης για το NP2EO

Πίνακας 4.4: Εμβαδόν κορυφής/Εμβαδόν κορυφής εσωτερικού προτύπου για συγκεντρώσεις NP1EC από 1 έως 32 $\mu\text{g L}^{-1}$

Συγκέντρωση $\mu\text{g L}^{-1}$	A/Ais
1	0,34
2	0,84
4	1,23
16	4,39
32	8,89

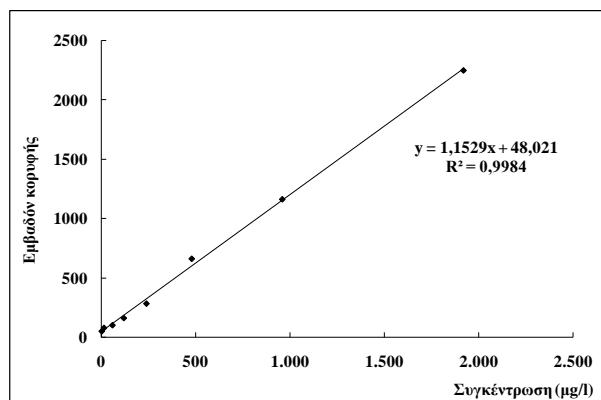


Σχήμα 4.4: Ευθεία βαθμονόμησης για το NP1EC

5. Προσδιορισμός αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με μικρό αριθμό ομάδων αιθυλενοξείδιου στο μόριο τους με HPLC αντίστροφης φάσης-Ευθεία βαθμονόμησης μεθόδου

Πίνακας 5.1: Εμβαδά κορυφών για συγκεντρώσεις NPnEOs (n=0-2) από 3 έως 1920 $\mu\text{g L}^{-1}$

Συγκέντρωση $\mu\text{g L}^{-1}$	Εμβαδόν κορυφής
3	52,92
15	81,34
60	103,85
120	164,10
240	285,70
480	663,00
960	1163,55
1920	2248,30

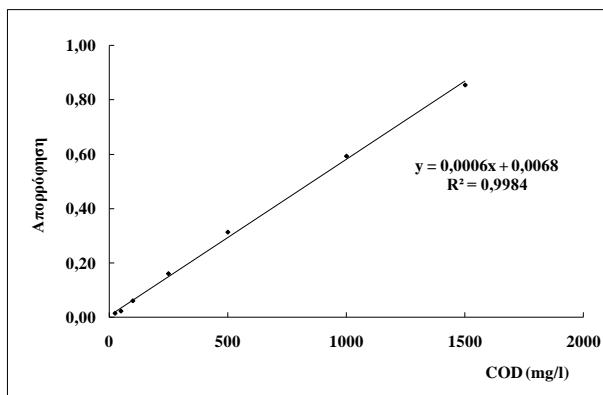


Σχήμα 5.1: Ευθεία βαθμονόμησης NPnEOs (n=0-2)

6. Καμπύλη βαθμονόμησης για μέτρηση COD

Πίνακας 6.1: Απορρόφηση πρότυπων διαλυμάτων COD

COD (mg L ⁻¹)	Απορρόφηση
25	0,014
50	0,022
100	0,060
250	0,160
500	0,313
1000	0,593
1500	0,855



Σχήμα 6.1: Ευθεία βαθμονόμησης COD

7. Μετρήσεις παραμέτρων κατά την οξείδωση με όζον

Δείγμα	Δόση όζοντος (mg L ⁻¹)	Χρόνος επαφής (min)	O _{3,INPUT} (mg min ⁻¹)	O _{3,OUTPUT} (mg min ⁻¹)	O _{3,REACTOR} (mg min ⁻¹)	O _{3,REACTOR} (mg L ⁻¹)	O _{3,RESIDUAL} (mg L ⁻¹)	O _{3,TOTAL CONSUMED} (mg L ⁻¹)
Υδατικό διάλυμα NPnEOs, 3000 µg/l	15	120	1,25	0,91	0,34	57,60	0,01	57,59
Υδατικό διάλυμα NPnEOs, 3000 µg/l	20	120	3,60	2,82	0,78	134,40	0,01	134,39
Υδατικό διάλυμα NPnEOs, 1500 µg/l	15	120	1,49	0,93	0,56	96,00	0,01	95,99
Υδατικό διάλυμα NPnEOs, 1500 µg/l	20	120	2,69	1,51	1,18	201,60	0,01	201,59
Εκροή δεξαμενής χλωρίωσης με NPnEOs, 3000 µg/l	15	180	1,25	0,50	0,75	191,31	0,01	191,3
Εκροή δεξαμενής χλωρίωσης με NPnEOs, 3000 µg/l	20	120	3,36	1,93	1,43	245,90	0,01	245,89
Εκροή δεξαμενής χλωρίωσης με NPnEOs, 1500 µg/l	15	180	1,25	0,60	0,65	165,94	0,01	165,93
Εκροή δεξαμενής χλωρίωσης με NPnEOs, 1500 µg/l	20	180	2,59	1,51	1,08	277,03	0,01	277,02

8. Φωτοκαταλυτική οξείδωση αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών-Πειραματικές μετρήσεις

Πίνακας 8.1: Απομάκρυνση μίγματος αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με επίδραση ηλιακού φωτός (φωτόλυση). Δείγμα: υδατικό διάλυμα NPnEOs (n=0-2) συγκέντρωσης $750 \mu\text{g L}^{-1}$ (Σχήμα 5.19)

Χρόνος (min)	C/Co
0	1
15	0,370
30	0,377

Πίνακας 8.2: Ποσοστό απομάκρυνσης σε συνάρτηση με το χρόνο αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με φωτοκατάλυση με TiO_2 . Δείγμα: υδατικό διάλυμα NPnEOs (n=0-2) συγκέντρωσης $750 \mu\text{g L}^{-1}$, συγκέντρωση TiO_2 : 100 mg L^{-1} (Σχήμα 5.20)

Χρόνος (min)	% Απομάκρυνση
-30	0
0	86,658
5	89,578
15	89,973
20	90,781
30	92,954
60	95,189

Πίνακας 8.3: Προσρόφηση των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών στην επιφάνεια του TiO_2 . Δείγμα: υδατικό διάλυμα NPnEOs (n=0-2) συγκέντρωσης $750 \mu\text{g L}^{-1}$, συγκέντρωση TiO_2 : 100 mg L^{-1} (Σχήμα 5.21)

Χρόνος (min)	% Προσρόφηση
0	0
5	80,792
10	83,090
15	85,253
45	87,756
60	91,794
90	92,628
120	93,160

Πίνακας 8.4: Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη (TiO_2) στην απομάκρυνση των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών. Δείγμα: υδατικό διάλυμα NPnEOs (n=0-2) συγκέντρωσης 750 $\mu g L^{-1}$ (Σχήμα 5.22)

Χρόνος (min)	% Απομάκρυνση μάζας NPnEOs	
	[TiO_2]=50 $mg L^{-1}$	[TiO_2]=100 $mg L^{-1}$
0	0	0
5	53,244	56,979
10	62,266	68,375
15	66,533	100
30	74,226	100
45	74,716	100
60	81,920	100
90	89,054	100
120	86,816	100

Πίνακας 8.5: Επίδραση της μήτρας του δείγματος στη φωτοκαταλυτική οξείδωση των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με μικρό αριθμό ομάδων αιθυλενοξείδιου στο μόριο. Συγκέντρωση TiO_2 : 100 mg L^{-1} (Σχήμα 5.23)

ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ	
Χρόνος (min)	C/Co
-45	1
0	0,194
2	0,181
6	0,161
10	0,106
15	0,066
20	0,067
ΕΚΡΟΗ ΔΕΞΑΜΕΝΗΣ ΧΛΩΡΙΩΣΗΣ (DOC=7,5 mg L⁻¹)	
Χρόνος (min)	C/Co
-60	1
0	0,348
15	0,293
30	0,262
60	0,249
90	0,193
120	0,230
ΕΚΡΟΗ ΔΕΞΑΜΕΝΗΣ ΧΛΩΡΙΩΣΗΣ (DOC=3,5 mg L⁻¹)	
Χρόνος (min)	C/Co
-60	1
0	0,180
5	0,166
10	0,173
15	0,170
30	0,159
45	0,161
60	0,147
90	0,150
120	0,099

Πίνακας 8.6: Κινητική πρώτης τάξης της απομάκρυνσης των NPnEOs (n=0-2) από υδατικό διάλυμα με φωτοκαταλυτική οξείδωση (Σχήμα 5.24)

Χρόνος (min)	ln(Co/C)
0	0,
1	0,062
2	0,114
4	0,249
6	0,376
10	0,651
15	0,772
20	1,116

Πίνακας 8.7: Κινητική πρώτης τάξης της απομάκρυνσης των NPnEOs (n=0-2) από εκροή δεξαμενής χλωρίωσης με φωτοκαταλυτική οξείδωση ($DOC=7,5 \text{ mg L}^{-1}$) (Σχήμα 5.25)

Χρόνος (min)	ln(Co/C)
0	0
15	0,173
30	0,283
60	0,337
90	0,590

Πίνακας 8.8: Κινητική πρώτης τάξης της απομάκρυνσης των NPnEOs (n=0-2) από εκροή δεξαμενής χλωρίωσης με φωτοκαταλυτική οξείδωση ($DOC=3,5 \text{ mg L}^{-1}$) (Σχήμα 5.26)

Χρόνος (min)	ln(Co/C)
0	0
10	0,0362
15	0,0541
30	0,1237
120	0,5924

9 Οξείδωση αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με οζόν-Πειραματικές μετρήσεις

Πίνακας 9.1: Απομάκρυνση μάζας σε συνάρτηση με το χρόνο των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με οξείδωση με O_3 . Δείγμα: υδατικό διάλυμα NPnEOs ($n=0-2$) συγκέντρωσης $3000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (Σχήμα 5.27)

Χρόνος (min)	% Απομάκρυνση μάζας	
	Δόση οζοντος= 15 mg L^{-1}	Δόση οζοντος= 20 mg L^{-1}
0	0	0
1	59,317	58,973
2,5	60,871	76,904
5	72,457	85,693
10	77,826	94,008
15	81,543	97,300
30	78,512	98,355
45	75,557	100
60	82,543	100
90	78,970	100
120	83,861	100

Πίνακας 9.2: Απομάκρυνση μάζας σε συνάρτηση με το χρόνο των αιθοξυλιωμένων εννεϋλοφαινολών με οξείδωση με O_3 . Δείγμα: υδατικό διάλυμα NPnEOs ($n=0-2$) συγκέντρωσης $1500 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (Σχήμα 5.28)

Χρόνος (min)	% Απομάκρυνση μάζας	
	Δόση οζοντος= 15 mg L^{-1}	Δόση οζοντος= 20 mg L^{-1}
0	0	0
1	70,389	56,486
2,5	75,782	69,152
5	86,215	85,270
10	86,475	90,552
15	88,034	95,190
30	91,729	95,807
45	93,299	97,995
60	95,390	98,198
90	97,543	99,512
120	98,317	100

Πίνακας 9.3: Απομάκρυνση μάζας σε συνάρτηση με το χρόνο των αιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών με οξείδωση με O_3 . Δείγμα: διηθημένη εκροή δεξαμενής χλωρίωσης συγκέντρωσης σε NPnEOs (n=0-2) $3000 \mu\text{g L}^{-1}$ (Σχήμα 5.29)

Χρόνος (min)	% Απομάκρυνση μάζας	
	Δόση όζοντος= 15 mg L^{-1}	Δόση όζοντος= 20 mg L^{-1}
0	0	0
1	36,0016	47,8092
2,5	42,9762	51,3390
5	56,4268	55,1262
10	62,6030	56,5817
15	64,7062	59,0728
30	65,3686	59,4773
45	80,6126	83,4753
60	83,1188	89,7169
90	83,8745	92,4164
120	94,0858	94,6868
150	94,4586	
180	94,9447	

Πίνακας 9.4: Απομάκρυνση μάζας σε συνάρτηση με το χρόνο των αιθοξυλιωμένων εννεύλοφαινολών με οξείδωση με O_3 . Δείγμα: διηθημένη εκροή δεξαμενής χλωρίωσης συγκέντρωσης σε NPnEOs (n=0-3) $1500 \mu\text{g L}^{-1}$ (Σχήμα 5.30)

Χρόνος (min)	% Απομάκρυνση μάζας	
	Δόση όζοντος= 15 mg L^{-1}	Δόση όζοντος= 20 mg L^{-1}
0	0	0
1	10,375	21,071
2,5	14,185	55,737
5	37,084	55,588
10	47,467	61,237
15	54,796	64,594
30	56,252	80,049
45	74,113	90,572
60	74,696	91,978
90	81,765	95,734
120	86,157	96,022
150	95,013	96,416
180	93,565	96,495

Πίνακας 9.5: Απομάκρυνση μάζας σε συνάρτηση με το χρόνο των αιθοξυλιωμένων εννεύλιοφαινολών με οξείδωση με O_3 . Σύγκριση αποτελεσμάτων διαφορετικών δειγμάτων. Αρχική συγκέντρωση NPnEOs (n=0-2): 1500 mg L^{-1} (Σχήμα 5.31)

Χρόνος (min)	ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ		ΔΕΙΓΜΑ ΕΚΡΟΗΣ	
	% Απομάκρυνση μάζας		% Απομάκρυνση μάζας	
	Δόση όζοντος	Δόση όζοντος	Δόση όζοντος	Δόση όζοντος
	15 mg L^{-1}	20 mg L^{-1}	15 mg L^{-1}	20 mg L^{-1}
0	0,000	0,000	0,000	0,000
1	70,389	56,486	10,375	21,071
2,5	75,782	69,152	14,185	55,737
5	86,215	85,270	37,084	55,588
10	86,475	90,552	47,467	61,237
15	88,034	95,190	54,796	64,594

Πίνακας 9.6: Μείωση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα σε συνάρτηση με το χρόνο κατά την οξείδωση με O_3 . Δείγμα: Διηθημένη εκροή δεξαμενής χλωρίωσης (συγκέντρωση NPnEOs= 1500 mg L^{-1} , DOC= 8 mg L^{-1}) (Σχήμα 5.32)

Χρόνος (min)	$\Delta\text{ση όζοντος}=15 \text{ mg L}^{-1}$	
	DOC (mg L^{-1})	% Απομάκρυνση
0	7,72	0
1	4,585	43,847
2,5	4,452	40,648
15	4,287	41,865
30	4,436	36,788
120	4,612	36,904
150	4,788	36,192
180	4,426	33,290
$\Delta\text{ση όζοντος}=20 \text{ mg L}^{-1}$		
Χρόνος (min)	DOC (mg L^{-1})	% Απομάκρυνση
0	8	0
1	4,335	46,655
5	4,582	48,202
10	4,488	50,122
15	4,88	48,389
30	4,871	46,341
150	4,926	44,293
180	5,15	48,505

Πίνακας 9.7: Κινητική πρώτης τάξης της απομάκρυνσης των NPnEOs (n=0-2) από υδατικό διάλυμα με οξείδωση με όζον. Εφαρμοζόμενη δόση όζοντος=15 mg L⁻¹ (Σχήμα 5.33)

Xρόνος (min)	ln(Co/C)
0	0
45	2,703
60	3,077
90	3,706
120	4,085

Πίνακας 9.8: Κινητική πρώτης τάξης της απομάκρυνσης των NPnEOs (n=0-2) από υδατικό διάλυμα με οξείδωση με όζον. Εφαρμοζόμενη δόση όζοντος=20 mg L⁻¹ (Σχήμα 5.34)

Xρόνος (min)	ln(Co/C)
0	0
10	2,359
45	3,910
60	4,016
90	5,323

Πίνακας 9.9: Κινητική πρώτης τάξης της απομάκρυνσης των NPnEOs (n=0-2) από εκροή δεξαμενής χλωρίωσης με οξείδωση με όζον. Εφαρμοζόμενη δόση όζοντος=15 mg L⁻¹ (Σχήμα 5.35)

Xρόνος (min)	ln(Co/C)
0	0
1	0,110
2,5	0,153
10	0,644
30	0,827
90	1,702
150	2,998

Πίνακας 9.10: Κινητική πρώτης τάξης της απομάκρυνσης NPnEOs ($n=0-2$) από εκροή δεξαμενής χλωρίωσης με οξείδωση με όζον. Εφαρμοζόμενη δόση όζοντος= 20 mg L^{-1} (Σχήμα 5.36)

Xρόνος (min)	ln(Co/C)
0	0
1	0,237
15	1,038
30	1,612
60	2,523
90	3,155

Πίνακας 9.11: Κινητική δεύτερης τάξης της απομάκρυνσης των NPnEOs ($n=0-2$) από υδατικό διάλυμα με οξείδωση με όζον. Εφαρμοζόμενη δόση όζοντος= 15 mg L^{-1} (Σχήμα 5.37)

Xρόνος (min)	1/C-1/Co
0	0
1	0,0016
2,5	0,0021
15	0,0049
30	0,0074
45	0,0093
60	0,0138
90	0,0264
120	0,0388

Πίνακας 9.12: Κινητική δεύτερης τάξης της απομάκρυνσης των NPnEOs ($n=0-2$) από υδατικό διάλυμα με οξείδωση με όζον. Εφαρμοζόμενη δόση όζοντος= 20 mg L^{-1} (Σχήμα 5.38)

Xρόνος (min)	1/C-1/Co
0	0
1	0,0006
2,5	0,0011
5	0,0029
10	0,0048
15	0,0098
30	0,0113
60	0,0270

Πίνακας 9.13: Κινητική δεύτερης τάξης της απομάκρυνσης των NPnEOs (n=0-2) από εκροή δεξαμενής χλωρίωσης με οξειδωση με όζον. Εφαρμοζόμενη δόση όζοντος=15 mg L⁻¹ (Σχήμα 5.39)

Xρόνος (min)	1/C-1/Co
0	0
1	0,00017
2,5	0,00023
5	0,00039
10	0,00051
15	0,00056
45	0,00131
60	0,00156
120	0,00595
150	0,00650
180	0,00737

Πίνακας 9.14: Κινητική δεύτερης τάξης της απομάκρυνσης των NPnEOs (n=0-2) από εκροή δεξαμενής χλωρίωσης με οξειδωση με όζον. Εφαρμοζόμενη δόση όζοντος= 20 mg L⁻¹ (Σχήμα 5.40)

Xρόνος (min)	1/C-1/Co
0	0
1	0,00034
5	0,00046
15	0,00054
45	0,00200
60	0,00368
90	0,00548
120	0,00900