



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**  
**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ**  
**«ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ»**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΩΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ**  
**ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ (ΡΑΗs) ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΥΠΕΡΗΧΩΝ ΚΑΙ**  
**ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΥΤΩΝ ΜΕ ΜΙΚΡΟΕΚΧΥΛΙΣΗ**  
**ΣΤΕΡΕΑΣ ΦΑΣΗΣ (SPME) ΚΑΙ GC/MS ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ**  
**ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ/ΛΥΜΑΤΑ**

**ΓΡΑΜΜΑΤΙΚΗ ΓΟΥΛΑ**

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**  
**ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ ΜΑΝΤΖΑΒΙΝΟΣ (επιβλέπων)**  
**ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΚΑΛΟΓΕΡΑΚΗΣ**  
**ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ ΨΥΛΛΑΚΗ**

**ΧΑΝΙΑ, ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2003**

## **ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία θα εστιάσει στη μελέτη αποικοδόμησης των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs), σε υδατικά δείγματα με χρήση υπέρηχων. Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι μια ομάδα ενώσεων με τοξικές και δυνητικά καρκινογενείς ιδιότητες, των οποίων η προέλευση είναι κυρίως τα παράγωγα πετρελαίου. Η ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός τους θα γίνουν με την πρωτοποριακή τεχνική της Μικροεκχύλισης Στερεής Φάσης (Solid Phase Micro-Extraction–SPME) συζευγμένη με αέρια χρωματογραφία με φασματομετρία μαζών (Gas Chromatography–Mass Spectroscopy GC/MS).

Σκοπός της εργασίας αυτής όπως προαναφέρθηκε θα είναι η μελέτη αποικοδόμησης υδατικών διαλυμάτων που θα εμπεριέχουν πρότυπες ουσίες PAHs (ναφθαλένιο, ακεναφθυλένιο και φαινανθρένιο) με χρήση υπέρηχων. Η αποικοδόμηση με υπερήχους χρησιμοποιείται σπάνια, παρά τις μοναδικές και “ακραίες” συνθήκες που δημιουργούν τα κύματα υπερήχων σε υγρό μέσο, και οι οποίες τα μετατρέπουν σε ένα εξαιρετικά κατάλληλο μέσο για την ‘χημεία υψηλής ενέργειας’. Κάτω από καλά προσδιορισμένες συνθήκες τα ‘ακραία’ αυτά φαινόμενα, όχι μόνο βοηθούν την οξειδωτική καταστροφή των ρυπαντών μέσω αντιδράσεων με ελεύθερες ρίζες, αλλά παρέχουν επίσης ένα εξαιρετικό μέσο για τη θερμική διάσπασή τους στην αέρια φάση. Γι’ αυτό το λόγο, η παραγωγή ελεύθερων ριζών από τη χρήση υπερήχων επεκτείνει τους στόχους των εξελιγμένων διεργασιών οξείδωσης πέρα από την υγρή φάση οξειδωτικής καταστροφής και στην αέρια διάσπαση, εξαιτίας των πολύ ειδικών επιδράσεων που δημιουργούνται από το σχηματισμό και την κατάρρευση ακουστικών κοιλοτήτων σε νερό που εφαρμόζονται υπέρηχοι.

Μέχρι σήμερα, λίγες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί για την αποικοδόμηση των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων με χρήση της καινοτόμου αυτής τεχνολογίας. Έτσι θα εξεταστούν τρόποι βελτιστοποίησης της μεθόδου ρυθμίζοντας διάφορες παραμέτρους λειτουργίας όπως: θερμοκρασία, επιρροή άλλων διαλυμένων ουσιών, συγκέντρωση κλπ, και θα γίνει μια προσπάθεια κατανόησης των μηχανισμούς διάσπασης που ακολουθούνται προκειμένου να συνεισφέρουμε με νέα στοιχεία στην ανάπτυξη της μεθόδου.

Πιο συγκεκριμένα στην παρούσα εργασία γίνεται αρχικά μια γενική παρουσίαση των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και εντοπισμός των

πιο επικίνδυνων από αυτούς. Εξετάζονται οι πηγές και η προέλευση των PAHs, καθώς και οι πηγές και τα σημεία εμφάνισης και κατάληξής τους και αναφέρεται η επικίνδυνη επίδραση και οι συνέπειες εμφάνισης των PAHs σε υδατικά κυρίως δείγματα. Κατόπιν, ακολουθεί η περιγραφή της τεχνικής της SPME που προτείνεται για την μελέτη και την ανάλυση υδατικών δειγμάτων που εμπεριέχουν PAHs και παρουσιάζεται και περιγράφεται ο συνδυασμός της SPME με την GC / MS για τον επιτυχή ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των PAHs σε υδατικά δείγματα. Στην συνέχεια γίνεται αναφορά στην θεωρία της χρήσης των υπερήχων για την διάσπαση ρυπαντικών ουσιών σε υδατικά δείγματα και ακολούθως περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που εφαρμόστηκε στην συγκεκριμένη εργασία. Τέλος, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την εφαρμογή υπερήχων και την ανάλυση των υδάτινων δειγμάτων με SPME/GC-MS.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

### ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

<b>1. ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ (PAHs).....</b>	<b>8</b>
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	8
1.2 ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΟΙ ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ.....	9
1.3 ΠΗΓΕΣ – ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΩΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ.....	13
1.4 ΠΗΓΕΣ ΚΑΙ ΣΗΜΕΙΑ ΕΜΦΑΝΙΣΗΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΗΞΗΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΩΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ.....	13
➤ <i>ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΝΕΡΑ</i> .....	14
➤ <i>ΥΠΟΓΕΙΑ ΝΕΡΑ</i> .....	17
➤ <i>ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ</i> .....	17
1.5 ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΩΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ....	19
 <b>2. ΜΙΚΡΟΕΚΧΥΛΙΣΗ ΣΤΕΡΕΗΣ ΦΑΣΗΣ – SPME.....</b>	<b>22</b>
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	22
2.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ SPME.....	23
2.3 ΜΟΡΦΕΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ SPME.....	26
2.4 ΥΛΙΚΑ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ ΤΗΣ ΙΝΑΣ SPME.....	28
2.5 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ SPME.....	31
2.6 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ SPME.....	36
 <b>3. ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ SPME – GC / MS ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΩΝ PAHs.....</b>	<b>38</b>
3.1 ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ SPME – GC / MS.....	38
3.2 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΟΥ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΥ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ SPME – GC / MS.....	40
3.3 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΩΝ SPME – GC / MS ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ PAHs .....	41
 <b>4. ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΩΝ ΥΠΕΡΗΧΩΝ.....</b>	<b>44</b>
4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	44

<b>4.2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΥΠΕΡΗΧΩΝ.....</b>	<b>45</b>
<b>4.3 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΥΠΕΡΗΧΩΝ.....</b>	<b>47</b>
<b>4.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΥΠΕΡΗΧΩΝ.....</b>	<b>53</b>
<b>4.5 ΧΡΗΣΗ ΥΠΕΡΗΧΩΝ ΚΑΙ ΡΑΗΣ.....</b>	<b>55</b>

## **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

<b>5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ, ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ.....</b>	<b>59</b>
<b>5.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ.....</b>	<b>59</b>
<b>5.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΥΠΕΡΗΧΩΝ.....</b>	<b>60</b>
<b>5.3 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ.....</b>	<b>62</b>

## **ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ**

<b>6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>64</b>
<b>6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....</b>	<b>64</b>
<b>6.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ.....</b>	<b>64</b>
<b>6.3 ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ ΥΠΟ ΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΤΗΣ ΜΗΤΡΑΣ.....</b>	<b>70</b>
<b>6.4 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ.....</b>	<b>74</b>
<b>6.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>77</b>

<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>80</b>
--------------------------	-----------

**ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ**

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 1:</b> Οι χημικές δομές των 16 PAHs της λίστας προτεραιότητας ρυπαντών της US EPA.....	<b>11</b>
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 2:</b> Οι 16 PAHs της λίστας προτεραιότητας ρυπαντών της US EPA.....	<b>12</b>
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 3:</b> Συγκεντρώσεις PAHs σε επιφανειακά νερά (ng/L).....	<b>16</b>
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 4:</b> Συγκεντρώσεις PAHs σε θαλασσινά νερά.....	<b>16</b>
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 5:</b> Συγκεντρώσεις PAHs στο πόσιμο νερό (ng/l).....	<b>18</b>
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 6:</b> Εμπορικά διαθέσιμα υλικά επικάλυσης ινών SPME (Supelco, Bellefonte, PA).....	<b>29</b>
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 7:</b> Επίδραση της ισχύος εξόδου και της συχνότητας υπερήχων στην μετατροπή του μίγματος των PAHs κατά την αποικοδόμηση με εφαρμογή υπερήχων σε 20° C και 150 µg/L ολικής αρχικής συγκέντρωσης.....	<b>68</b>
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 8:</b> Μετατροπή του μίγματος των PAHs κατά την αποικοδόμηση με εφαρμογή υπερήχων σε 80 kHz, 150 W, 20 °C, 150 µg/L ολικής αρχικής συγκέντρωσης και με την παρουσία 100 g/L NaCl .....	<b>74</b>
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 9:</b> Σταθερές ρυθμού πρώτης τάξης ( $1/\text{min} \times 10^{-3}$ ) για την αποικοδόμηση με εφαρμογή υπερήχων κάθε PAH ξεχωριστά σε διάλυμα.....	<b>76</b>

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

<b>ΕΙΚΟΝΑ 1:</b> Εμπορική συσκευή SPME: (a) Συσκευή υποστήριξης ίνας SPME, (b) Διάταξη υποδοχής ίνας SPME – τομή.....	<b>25</b>
<b>ΕΙΚΟΝΑ 2:</b> Συσκευή SPME της Supelco.....	<b>25</b>
<b>ΕΙΚΟΝΑ 3:</b> Μορφές SPME: (a) Στην υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος (headspace), (b) Απευθείας δειγματοληψία, υγρής φάσης (immersion).....	<b>27</b>
<b>ΕΙΚΟΝΑ 4:</b> Σύγκριση των μηχανισμών απορρόφησης και προσρόφησης (τομές της επικαλυμμένης ίνας). Τα πάνω διαγράμματα απεικονίζουν το αρχικό στάδιο της διαδικασίας και τα κάτω διαγράμματα την μόνιμη κατάσταση – κατάσταση ισορροπίας.....	<b>30</b>
<b>ΕΙΚΟΝΑ 5:</b> Απεικόνιση της διαδικασίας SPME και του εξοπλισμού ανάλυσης του Δείγματος.....	<b>38</b>
<b>ΕΙΚΟΝΑ 6:</b> Πιθανά σημεία χημικών αντιδράσεων σε ομογενή μέσα.....	<b>49</b>
<b>ΕΙΚΟΝΑ 7:</b> Τυπικός αντιδραστήρας υπερήχων με ηχόδιο (horn type) για την παραγωγή χαμηλής συχνότητας κυμάτων στο μέσο της αντίδρασης για πτητικές ενώσεις.....	<b>54</b>
<b>ΕΙΚΟΝΑ 8:</b> Τυπικός αντιδραστήρας υπερήχων τύπου πλάκας (plate type) για την παραγωγή υψηλής συχνότητας κυμάτων από τον πυθμένα για μη πτητικές ενώσεις.....	<b>54</b>
<b>ΕΙΚΟΝΕΣ 9 ΚΑΙ 10:</b> Αντιδραστήρας υπερήχων με ηχόδιο (Ultrason 250, LabPlant Ltd).....	<b>61</b>

---

## Θεωρητικό μέρος

---



## **ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **1. ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ ( PAHs )**

#### **1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Οι πολυκυκλικές αρωματικές ενώσεις περιλαμβάνουν διάφορες ομάδες ενώσεων, οι οποίες έχουν δύο ή περισσότερες βενζολικές ομάδες στη δομή τους και πολλές άλλες ομάδες που μπορεί να περιέχουν διάφορα στοιχεία. Υπάρχει μια σημαντική ποικιλία τέτοιων ομάδων, αλλά εξεταζόμενες από περιβαλλοντική πλευρά, μόνο λίγες από αυτές θεωρούνται σημαντικές [1].

Μια από τις σημαντικότερες ομάδες πολυκυκλικών αρωματικών ενώσεων είναι οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες ( Polycyclic Aromatic Hydrocarbons – PAHs ), οι οποίοι έχουν δύο ή περισσότερους ενωμένους βενζολικούς δακτυλίους και κανένα άλλο στοιχείο, εκτός από άνθρακα και υδρογόνο στα μόριά τους [1]. Αποτελούν, δηλαδή, συγχωνευμένες ενώσεις βασιζόμενες σε βενζολικούς δακτυλίους. Όταν ένα ζευγάρι ατόμων άνθρακα ‘ μοιράζεται ’, τότε οι δύο αρωματικοί δακτύλιοι που συνεισφέρουν, θεωρούνται συγχωνευμένοι. Το αποτέλεσμα είναι η δομή να είναι ένα μόριο, όπου όλα τα άτομα άνθρακα και υδρογόνου βρίσκονται σε ένα επίπεδο. Υπάρχει, βέβαια, ένας μεγάλος αριθμός PAHs με διαφορετικό αριθμό και θέση των αρωματικών δακτυλίων, με διαφορετικό αριθμό, θέση και τελικά και χημεία των συστατικών που βρίσκονται στο βασικό σύστημα του δακτυλίου [2].

Η ρύπανση των υδάτων από οργανικά συστατικά, πολλά από τα οποία είναι τοξικά ή καρκινογενή, έχει προκαλέσει την προσοχή και το ενδιαφέρον της παγκόσμιας κοινότητας. Τα νερά των ακτών, τα ποτάμια και οι λίμνες αποδέχονται αστικά και βιομηχανικά απόβλητα, όμβρια ύδατα, καθώς και άλλες εισροές που προέρχονται από αστικές ή αγροτικές δραστηριότητες. Τα νερά, όμως, των ποταμών, των λιμνών και των χειμάρρων συχνά χρησιμοποιούνται για εξασφάλιση πόσιμου νερού και επομένως η ρύπανση τους είναι ιδιαίτερα ανεπιθύμητη. Γι’ αυτό κρίνεται και απαραίτητη η ανίχνευση και η αντιμετώπιση οποιαδήποτε μόλυνσης που προκαλείται στους υδάτινους πόρους [2].

Τα PAHs θεωρούνται μια από τις ομάδες των ρυπαντών οργανικών ενώσεων και γι' αυτό και η μελέτη τους έχει προκαλέσει μεγάλο ενδιαφέρον [2]. Αποτελούν μια από τις περισσότερο επικίνδυνες ομάδες ρυπαντών στο περιβάλλον και η ανάλυσή τους σε περιβαλλοντικά δείγματα έχει γίνει σημαντικό θέμα της αναλυτικής χημείας εξαιτίας των μεταλλακτικών και καρκινογενών ικανοτήτων τους [1,3]. Μπορεί να μετασχηματιστούν σε περισσότερο τοξικές ενώσεις μέσω χημικών αντιδράσεων, όπως με θειϊκό οξύ ή νιτρικό οξύ ή με φωτοοξειδωση. Το γεγονός ότι κάποια από αυτά τα συστατικά είναι πού δύσκολο να αφαιρεθούν σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού οδηγεί στο συμπέρασμα ότι είναι δυνατόν να βρίσκονται σε περιβαλλοντικά δείγματα και ο έλεγχός τους κρίνεται απαραίτητος [1].

## **1.2 ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΟΙ ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ**

Όπως έχει ήδη αναφερθεί οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) είναι χημικές ενώσεις που αποτελούνται από ενωμένους βενζολικούς δακτυλίους. Από περιβαλλοντική σκοπιά οι πιο σημαντικοί πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες ποικίλλουν μεταξύ του naphthalene (  $C_{10}H_8$  ) και του coronene (  $C_{24}H_{12}$  ). Υπάρχει, όμως, ένας μεγάλος αριθμός PAHs που διαφέρουν στον αριθμό και στη θέση των αρωματικών δακτυλίων. Ακόμα, οι φυσικές και οι χημικές τους ιδιότητες διαφέρουν ανάλογα με το μοριακό τους βάρος [2].

Λόγω του μεγάλου περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος που εκδηλώνεται σχετικά με αυτές τις ενώσεις και εξαιτίας της επικινδυνότητας που εμφανίζουν, τα PAHs συγκαταλέγονται στις λίστες προτεραιότητας ρυπαντών της US EPA ( Environmental Protection Agency ), αλλά και της Ευρωπαϊκής Ένωσης [2]. Η US EPA προσδιόρισε και ξεχώρισε 16 PAHs ανάμεσα σε 129, χωρίς υποκαταστάτες στο βασικό σύστημα των βενζολικών δακτυλίων τους , ως ρυπαντές προτεραιότητας [1,2,3]. Μερικοί από αυτούς θεωρούνται πιθανώς καρκινογενείς για τον άνθρωπο και γι' αυτό η διασπορά τους στο περιβάλλον και οι κίνδυνοι για την ανθρώπινη υγεία έχουν συγκεντρώσει μεγάλη επιστημονική προσοχή. Αντίστοιχα με την US EPA, η ευρωπαϊκή λίστα εμπεριέχει 6 PAHs [2].

Σύμφωνα με την λίστα προτεραιότητας ρυπαντών της US EPA, οι 16 πιο επικίνδυνοι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι οι ακόλουθοι [1,2] :

- Naphthalene
- Acenaphthylene
- Acenaphthene
- Fluorene
- Anthracene
- Phenanthrene
- Fluoranthene
- Chrysene
- Benzo[a]anthracene
- Pyrene
- Benzo[k]fluoranthene
- Benzo[b]fluoranthene
- Benzo[a]pyrene
- Dibenzo[a,h]anthracene
- Indeno[1,2,3-cd]pyrene
- Benzo[g,h,i]perylene

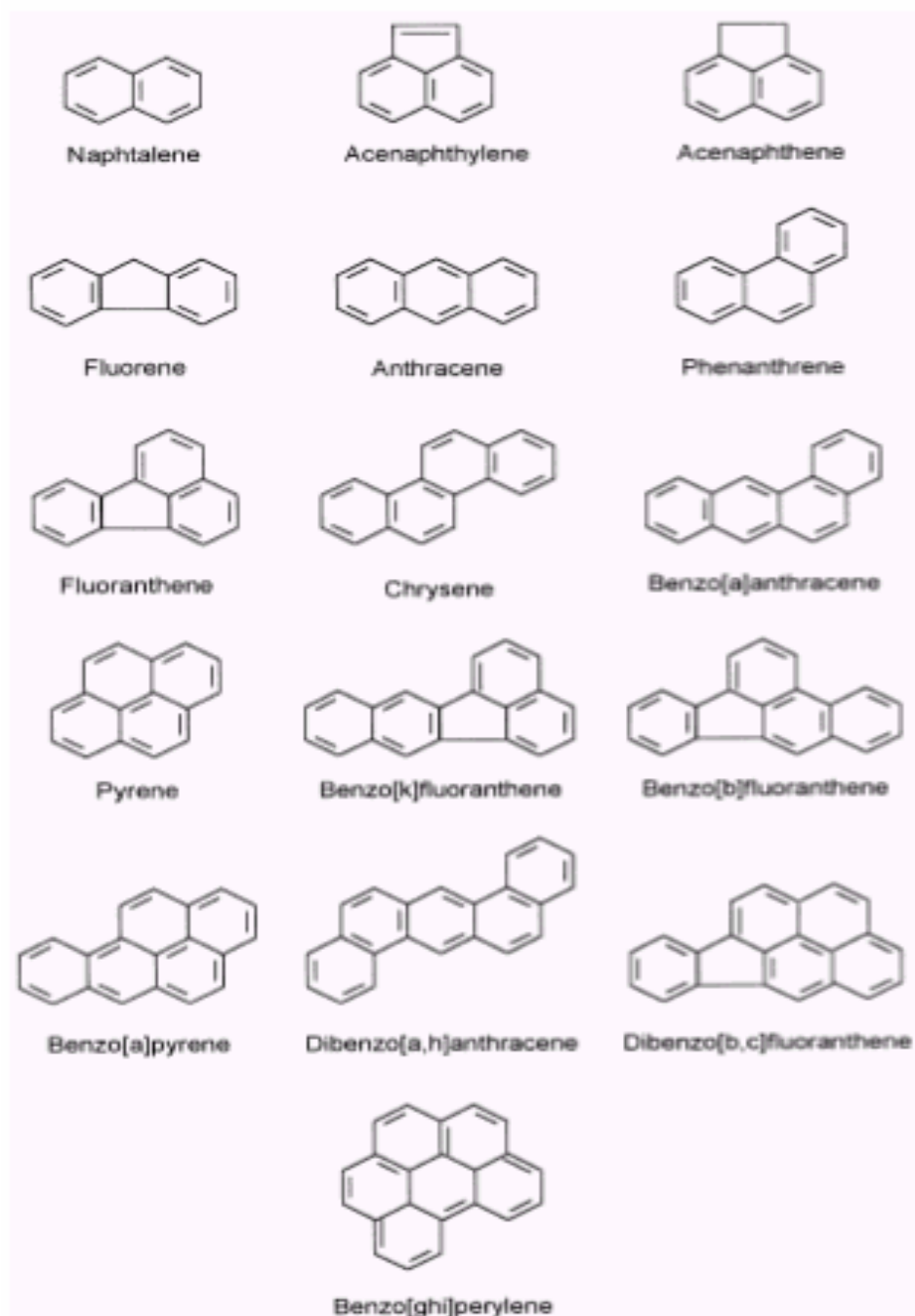
Οι 6 περισσότεροι επικίνδυνοι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες που προτείνει η ευρωπαϊκή λίστα είναι οι εξής [2] :

- Fluorene
- Benzo[b]fluoranthene
- Benzo[k]fluoranthene
- Benzo[a]pyrene
- Benzo[g,h,i]perylene
- Dibenzo[b,c]fluoranthene

Στους παρακάτω πίνακες (Πίνακας 1 και 2) παρουσιάζονται οι 16 πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες που συγκαταλέγονται στη λίστα ρυπαντών της US EPA. Στον πίνακα 1 παρουσιάζεται η χημική δομή τους και στον Πίνακα 2 δίνονται οι χημικοί τους τύποι, οι δομές τους, κάποιες φυσικοχημικές σταθερές τους, καθώς και η καρκινογενή ισχύς τους [1,2].

**ΠΙΝΑΚΑΣ 1**

*Οι χημικές δομές των 16 PAHs της λίστας προτεραιότητας ρυπαντών της US EPA*



**ΠΙΝΑΚΑΣ 2**

*Οι 16 PAHs της λίστας προτεραιότητας ρυπαντών της US EPA*

PAHs	Structure	Vapor Pressure (Torr)	Solubility in Water (mg L <sup>-1</sup> )	K <sub>ow</sub>	Carcinogenic potency IARC/US EPA classification
Acenaphthene, Ace		10 <sup>-3</sup> -10 <sup>-2</sup> at 20°C	3.4 at 25°C	21000	
Acenaphthylene, Acy		10 <sup>-3</sup> -10 <sup>-2</sup> at 20°C	3.93	12000	
Fluorene, F		10 <sup>-3</sup> -10 <sup>-2</sup> at 20°C	1.9	15000	
Naphthalene, Np		0.0492	32	2300	
Anthracene, An		2x10 <sup>-4</sup> at 20°C	0.05-0.07 at 25°C	28000	3
Fluoranthene, Fl		10 <sup>-6</sup> to 10 <sup>-4</sup> at 20°C	0.26 at 25°C	340000	3
Phenanthrene, Ph		6.8x10 <sup>-4</sup> at 20°C	1.0-1.3 at 25°C	29000	3
Benzo[α]anthracene, B[α]An		5x10 <sup>-9</sup> at 20°C	0.01 at 25°C	4x10 <sup>5</sup>	2A/B2
Benzo[b]fluoranthene, B[b]Fl		10 <sup>-11</sup> to 10 <sup>-6</sup> at 20°C	-	4x10 <sup>6</sup>	2B/B2
Benzo[k]fluoranthene, B[k]Fl		9.6x10 <sup>-7</sup> at 20°C	-	7x10 <sup>6</sup>	2B
Chrysene, Chry		10 <sup>-11</sup> to 10 <sup>-6</sup> at 20°C	0.002 at 25°C	4x10 <sup>5</sup>	3/B2
Pyrene, Py		6.9x10 <sup>-9</sup> at 20°C	0.14 at 25°C	2x10 <sup>5</sup>	3
Benzo[ghi]perylene, B[ghi]Pe		~10 <sup>-10</sup>	0.00026 at 25°C	10 <sup>7</sup>	3
Benzo[α]pyrene, B[α]Py		5x10 <sup>-9</sup>	0.0038 at 25°C	10 <sup>6</sup>	2A/B2
Dibenzo[α,h]anthracene, dB[α,h]An		~10 <sup>-10</sup>	0.0005 at 25°C	10 <sup>6</sup>	2A/B2
Indeno[1,2,3-cd]pyrene, I[1,2,3-cd]Py		~10 <sup>-10</sup>		5x10 <sup>7</sup>	2B/B2

2A / B2 : Πιθανώς καρκινογενετικά για τον άνθρωπο / Πιθανώς καρκινογενή στον άνθρωπο

2B : Πιθανώς καρκινογενετικά για τον άνθρωπο

3 : Μη ταξινομημένα ως προς την καρκινογενετικότητά τους στον άνθρωπο

Κενό : Δεν έχει εξεταστεί ως προς την ανθρώπινη καρκινογενετικότητα

IARC : International Agency for Research on Cancer

### **1.3 ΠΗΓΕΣ – ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΩΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ**

#### **ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ**

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες προέρχονται κυρίως από φυσικές και οφειλόμενες σε ανθρώπινο παράγοντα διαδικασίες καύσης. Η επιβάρυνση των εδαφικών και υδάτινων συστημάτων οφείλεται αρχικά σε διαδικασίες ατμοσφαιρικής και περιβαλλοντικής προέλευσης. Οι φωτιές των δασών, καθώς και οι εκρήξεις ηφαιστείων, εμπεριέχονται στις κύριες φυσικές πηγές απελευθέρωσης των PAHs στην ατμόσφαιρα. Η βασική όμως προέλευση των PAHs αποδίδεται σε ανθρώπινη παρέμβαση. Έτσι, η καύση φυσικών καυσίμων, η αποτέφρωση αποβλήτων, η παραγωγή άνθρακα και ασφάλτου, η διύλιση πετρελαίου, η παραγωγή αλουμινίου και πολλές άλλες βιομηχανικές δραστηριότητες αποτελούν τις σημαντικότερες πηγές των PAHs [2].

Παρόλο, που οι πηγές των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων εντοπίζονται καταρχήν σε αστικές και βιομηχανικές περιοχές, έχει βρεθεί ότι τα PAHs συναντώνται και μάλιστα σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις και σε αγροτικές και πιο απομακρυσμένες περιοχές. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην ικανότητα των PAHs να μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις ως αέρια, αλλά και στην μεγάλη αντοχή που παρουσιάζουν στην αποικοδόμηση τους στην ατμόσφαιρα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι εκπομπές των PAHs σε αστικές και βιομηχανικές περιοχές να μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τα παράκτια νερά και τα επιφανειακά νερά της ενδοχώρας [2].

### **1.4 ΠΗΓΕΣ ΚΑΙ ΣΗΜΕΙΑ ΕΜΦΑΝΙΣΗΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΗΞΗΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΩΝ**

#### **ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ**

Οι βασικοί υδάτινοι αποδέκτες των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων είναι τα επιφανειακά νερά, τα υπόγεια νερά και τέλος το πόσιμο νερό.

### ➤ **ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΝΕΡΑ**

Στα επιφανειακά νερά τα PAHs εισέρχονται μέσω των ατμοσφαιρικών κατακρημνίσεων, από έκπλυση αστικών περιοχών, από βιομηχανικές εκροές και από διαρροές ή κηλίδες πετρελαίου.

Μια πολύ σημαντική εισροή των PAH στα επιφανειακά νερά αποτελεί η ατμοσφαιρική απόθεση. Έχει υπολογιστεί ότι το 10 – 80 % των εισροών στους ωκεανούς προέρχεται από ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις. Το νερό της βροχής έχει βρεθεί σε πολλές περιπτώσεις να περιέχει πολλά οργανικά συστατικά μεταξύ των οποίων και PAHs. Η συγκέντρωση των PAHs στο νερό της βροχής μπορεί ορισμένες φορές να είναι αρκετά υψηλότερη από ότι στο σώμα του νερού του αποδέκτη. Τα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα περιλαμβάνουν υγρή και ξηρή απόθεση ατμών και σωματιδίων. Τα PAHs ως πτητικές οργανικές ενώσεις υπάρχουν και σαν αέρια, αλλά και μαζί με τα σωματίδια του αέρα και εκπλένονται τόσο με τους ατμούς, όσο και με τα σωματίδια κατά τη διάρκεια της κατακρήμνισης [2].

Άλλη πηγή προέλευσης των PAHs που καταλήγουν στα επιφανειακά ύδατα είναι οι απορροές υπονόμων και οι αστικές εκπλύσεις. Οι αστικές εκπλύσεις αποτελούνται από νερά προερχόμενα από αδιαπέραστες εκτάσεις, όπως δρόμους, πλακοστρωμένες περιοχές παρκαρίσματος, στέγες, πεζοδρόμια κ.λ.π. , αλλά και διαπερατές εκτάσεις, όπως κήπους, άστρωτες περιοχές παρκαρίσματος, εργοτάξια κ.α. Προκύπτει, λοιπόν, ότι οι αστικές εκπλύσεις περιέχουν PAHs που έχουν εναποτεθεί σε επιφάνειες, PAHs που σχετίζονται με τη βενζίνη για την κίνηση των αυτοκινήτων, αλλά και από διαρροές πετρελαίου, από εξατμίσεις αυτοκινήτων, από σωματίδια των ελαστικών των αυτοκινήτων και ασφάλτου από την επιφάνεια των δρόμων. Υψηλές συγκεντρώσεις των PAHs σε αστικές εκπλύσεις έχουν παρατηρηθεί κατά το φθινόπωρο και τον χειμώνα, εξαιτίας της χρήσης συστημάτων θέρμανσης και της αυξημένης κίνησης των αυτοκινήτων στους δρόμους. Η σχετική συνεισφορά των αστικών εκπλύσεων στα νερά των αποδεκτών εξαρτάται από τη μορφολογία της περιοχής, καθώς και από το μέγεθος και την ένταση των καιρικών φαινομένων [2].

Επιπλέον, οι βιομηχανικές εκροές οδηγούν στην κατάληξη των PAHs στα επιφανειακά νερά. Οι βιομηχανίες που χρησιμοποιούν πετρέλαιο ή κάρβουνο ως πρώτη ύλη ή καύσιμο και οι βιομηχανίες που ασχολούνται με την παραγωγή χημικών προϊόντων εμφανίζουν εκροές με υψηλές συγκεντρώσεις σε PAHs. Επίσης, οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες συναντώνται και στα απόβλητα

βιομηχανιών κατασκευής ελαστικών, όταν η αιθάλη χρησιμοποιείται ως ενισχυτικός παράγοντας για συνθετικά ελαστικά. Ανάμεσα σε 35 είδη βιομηχανικών εκροών που μελετήθηκαν, υψηλή συχνότητα εμφάνισης PAHs εμφανίστηκε στις εκροές από βιομηχανίες παραγωγής οργανικών μειγμάτων και πλαστικών και στις βιομηχανίες σιδήρου και χάλυβα [2].

Οι εγκαταστάσεις διύλισης πετρελαίου και παραγωγής πετροχημικών προϊόντων υπολογίζεται ότι συνεισφέρουν μεγάλες ποσότητες παραγώγων του πετρελαίου και ακατέργαστου πετρελαίου στους ωκεανούς, οι οποίες περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις PAHs. Αντίστοιχα, υπάρχουν και αρκετές αναφορές για συμμετοχή των διυλιστηρίων στην μόλυνση των νερών των ποταμών και των λιμνών με PAHs [2].

Τέλος, τα αστικά, δημοτικά απόβλητα είναι υπεύθυνα για την κατάληξη των PAHs σε επιφανειακά ύδατα. Οι ολικές συγκεντρώσεις των PAHs σε διάφορα αστικά απόβλητα διαφέρουν σημαντικά και εξαρτώνται και από την ποσότητα των βιομηχανικών αποβλήτων που μπορεί να επεξεργάζονται από κοινού με τα αστικά απόβλητα. Τα επεξεργασμένα αστικά απόβλητα περιέχουν συνήθως PAHs σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις, εξαιτίας της απομάκρυνσής τους μέσω της προσρόφησης τους από τα σωματίδια, της βιοαποικοδόμησής ή της εξάτμισής τους κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας τους [2].

Η διαλυτότητα των PAHs στο νερό είναι μικρή και μειώνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους. Λόγω της υδροφοβικής τους φύσης, οι συγκεντρώσεις των PAHs στο νερό είναι πολύ χαμηλές. Επιπλέον, τα PAHs ενώνονται εύκολα με τα σωματίδια και τελικά καταλήγουν στο ίζημα. Έχει διαπιστωθεί ότι οι συγκεντρώσεις των PAHs σε θαλάσσια νερά μακριά από τις παραλίες είναι σε πολύ χαμηλά έως και μη ανιχνεύσιμα επίπεδα, ενώ υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται σε πολλές παράκτιες τοποθεσίες ή σε εκβολές ποταμών [2].

Στους παρακάτω πίνακες (Πίνακας 3,4) παρουσιάζονται χαρακτηριστικές συγκεντρώσεις των PAHs που βρέθηκαν στα νερά μερικών ποταμών της Ευρώπης και στο θαλασσινό νερό [2].



**ΠΙΝΑΚΑΣ 3***Συγκεντρώσεις PAHs σε επιφανειακά νερά (ng/l)*

PAH	Danube river (Germany) [1]	Aach river (Germany) [1]	Elbe river (Germany) [8]	Thames river (UK) [1]	Severn river (UK) [47]	Trent river (UK) [47]	Aliakmon river (estuary) (Greece) mean conc. [48]	Loudias river (estuary) (Greece) mean conc. [48]
Np			7-51				107	367
Acy			0.65-1.9					
Ace			0.85-4.6					
F			2.0-7.5				12	20
Ph			4.1-22				31	48
An			0.56-2.5				< 1.7	< 1.7
Fl	60-110	380-760	7.6-40	140-360	15-128	83-943	< 14	
Py			7.3-33				3.7	9.5
B[a]An	< 10-10	100-390	2-12				< 0.9	11.3
Chry			3.5-26				0.94	2.3
B[b]Fl	10-20	80-360	3-30	40-120			1.56	0.81
B[k]Fl	< 10	130-170	2-13		0.8-7.7	33-265	0.37	0.28
B[α]Py	< 10	10-40	1.9-16	130-350	1.5-12.5	51-504	0.86	0.73
dB[α,h]An			0.53-1.6				1.28	1.17
B[ghi]Pe	< 10	40-110	2.8-18	60-160	2.0-11.3	75-688	2.1	< 2.1
I[1,2,3-cd]Py	< 10	120-220	2.3-15	50-210	3.9-10.0	40-195	2.72	2.18

**ΠΙΝΑΚΑΣ 4***Συγκεντρώσεις PAHs σε θαλασσινά νερά*

PAH	Baltic Sea (pg/l) [13]		Thermaikos Gulf (Greece) (ng/l) [49]	Chesapeake Bay (USA) (ng/l) [9]
	Depth 10-25 m	Depth 70-415 m		
Np	267.50-1784.09	50.45-406.82		
Ace	1628.29-4859.09	133.18-1040.91	10-64	
F	265.85-860.83	26.36-181.59	10-150	0.32-2.12
Ph	504.00-2259.09	75.68-997.73	30-132	0.88-4.86
An	164.59-464.80	37.27-558.86	10-170	0.08-0.28
Fl	406.84-926.69	97.95-848.18	10-65	0.35-2.12
Py	115.99-991.59	25.23-415.91	10-140	0.22-1.14
B[α]An	28.44-904.55	9.32-110.91	10-45	0.08-0.74
Chry	37.28-459.09	10.68-91.59	10-45	0.10-0.39
B[b]Fl	29.72-130.68	14.55-85.00		0.07-1.58
B[k]Fl	9.64-59.43	5.91-70.91	15-32	0.10-0.43
B[α]Py	10.64-115.20	5.00-71.36	10-44	0.16-0.48
dB[α,h]An	2.20-16.93	1.39-173.41		0.13-1.11
B[ghi]Pe	18.87-474.32	1.90-347.73	10-30	0.12-2.87
I[1,2,3-cd]Py	11.71-187.05	3.43-187.77		0.17-0.74

### ➤ ΥΠΟΓΕΙΑ ΝΕΡΑ

Η εμφάνιση των PAHs σε υπόγεια ύδατα μπορεί να προέρχεται από ρυπασμένα επιφανειακά ύδατα, εκροές αγροτικών αρδεύσεων, στραγγίσματα από χωματερές ή ρυπασμένα εδάφη. Η ακριβής κίνηση και μεταφορά των PAHs σε εδαφικά συστήματα, όπως και οι μηχανισμοί διείσδυσής τους στα υπόγεια νερά δεν έχουν προσδιοριστεί πλήρως. Η σύσταση του υπόγειου νερού μεταβάλλεται καθώς αυτό κινείται και τα PAHs προσροφώνται από οργανικά συστατικά. Έχει διαπιστωθεί ότι οι συγκεντρώσεις των PAHs μετά από περιόδους βροχόπτωσης μπορεί να αυξηθούν σε υπόγεια νερά κοντά στην επιφάνεια, που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι είναι δυνατή μια γρήγορη μεταφορά από το νερό της βροχής στα υπόγεια ύδατα [2].

### ➤ ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ

Η εμφάνιση των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων στο πόσιμο νερό είναι δυνατόν να οφείλεται στη χρήση επιφανειακών ή υπόγειων υδάτων για κατανάλωση ή στην χρησιμοποίηση σωλήνων με επίστρωση πίσσας στα συστήματα διανομής του πόσιμου νερού. Τα υψηλότερα επίπεδα PAHs πρέπει να αναμένονται σε πόσιμο νερό που προέρχεται από εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού και συστήματα συλλογής βρόχινου νερού. Επιπρόσθετα, η χρήση της χλωρίωσης, ως τεχνική απολύμανσης του νερού, έχει διαπιστωθεί ότι μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό οξυγονωμένων και χλωριωμένων PAHs, τα οποία είναι περισσότερο τοξικά από τα αρχικά [2].

Η παρουσία των PAHs έχει αναφερθεί από πολλούς ερευνητές ανάμεσα στα πολυάριθμα οργανικά συστατικά που έχουν προσδιοριστεί σε δείγματα πόσιμου νερού. Στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 5) παρουσιάζονται συγκεντρώσεις των PAHs σε πόσιμα νερά. Η οδηγία 80/778/EEC της Ευρωπαϊκής Ένωσης, καθορίζει τα μέγιστα επίπεδα για τις συγκεντρώσεις των PAHs στο πόσιμο νερό στα 0.2 µg/l για τους fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[ghi]perylene και indeno[1,2,3-cd]pyrene ως συστατικά αναφοράς. Τα μέγιστα επίπεδα για το άθροισμα αυτών των PAHs στα επιφανειακά νερά μπορούν να φτάσουν το 1 µg/l ανάλογα με τις διαδικασίες καθαρισμού του ύδατος που ακολουθούνται [2].

**ΠΙΝΑΚΑΣ 5***Συγκεντρώσεις PAHs στο πόσιμο νερό (ng/l)*

PAH	Tsukuda (Japan) [18]	Elsinki (Finland) [19]	Horsholm (Denmark) [19]	Copenhagen (Denmark) [19]	Uppsala (Sweden) [19]	Oslo (Norway) [19]
Np	0.31–2.3	8.8	5.5		< 6.3	1.2
Acy		1.6	0.4			
Ace		7.4	14			
F	0.25–5.8	20	21		< 1.1	0.51
Ph	0.45–1.41	64	28	0.16	< 2.2	1.6
An		9.7	5.4	0.04	< 1.3	0.39
Fl	0.02–0.21	24	15	0.94	< 0.58	1.8
Py		12	8.5	0.31	< 0.30	0.72
B[α]An		0.76	1.5	0.12		0.24
Chry <sup>a</sup>		1.8	6.7	0.47		1.0
B[b]Fl		0.17	0.29	0.05		0.34
B[k]Fl		0.09	0.10	0.02		0.10
B[α]Py		0.05	0.04	0.05		0.29
dB[α,h]An						
B[ghi]Pe						
I[1,2,3-cd]Py						

<sup>a</sup>Chrysene plus triphenylene.

### **1.5 ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΩΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ**

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, αφού εισχωρήσουν στο υδάτινο περιβάλλον, εμφανίζουν συμπεριφορά και εξέλιξη εξαρτημένη από τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Η πτητικότητα, η διαλυτότητα, η προσρόφηση σε αιωρούμενα σωματίδια και η ιζηματοποίηση, η βιοτική και αβιοτική αποικοδόμησή τους, η πρόσληψή τους από τους υδρόβιους οργανισμούς και η συσσώρευση είναι οι σημαντικές διαδικασίες στις οποίες υπόκεινται τα PAHs στα υδατικά δείγματα και θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικών με την επικινδυνότητά τους [2].

Με βάση τις ιδιότητες και την μοριακή μάζα των PAHs, δύο βασικές κατηγορίες μπορούν να διαχωριστούν, αυτή των δύο και τριών δακτυλίων και αυτή των τεσσάρων ως και έξι δακτυλίων. Τα PAHs των δύο και τριών δακτυλίων με χαμηλή μοριακή μάζα εμφανίζουν ιδιαίτερα έντονη τοξική συμπεριφορά, ενώ κάποια από τα PAHs με υψηλή μοριακή μάζα παρουσιάζουν ανησυχητικές μεταλλακτικές και καρκινογενείς ιδιότητες [4].

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες έχουν πολλά χαρακτηριστικά που τους καθιστούν ιδιαίτερα επικίνδυνους. Έχουν μεγάλη διαλυτότητα στα λιπίδια και εμφανίζουν εξαιρετικά μεγάλη τοξικότητα όταν βρίσκονται σε διάλυση ή καλά διασκορπισμένα. Στο σκοτάδι και κάτω από αναερόβιες συνθήκες είναι πολύ ανθεκτικά και κυρίως όταν βρίσκονται σε ίζημα. Επιπρόσθετα, κάποια από αυτά είναι καρκινογενή, ενώ εμφανίζουν και μεταλλακτικές ιδιότητες [5].

Επίσης, οι PAHs είναι μη πολικοί και υδροφοβικοί και κατά συνέπεια οι υδάτινες διαλυτοότητές τους είναι χαμηλές. Η διαλυτότητα μειώνεται επίσης, καθώς ο αριθμός των δακτυλίων αυξάνεται. Οι PAHs είναι ελαφρώς λιγότερο διαλυτοί στο νερό της θάλασσας από ότι στο γλυκό νερό. Η θερμοκρασία επηρεάζει επίσης τη διαλυτότητά τους, ενώ η συγκέντρωσή τους στα γλυκά νερά είναι μεταβλητή. Βέβαια, οι PAHs είναι γενικά αρκετά σταθεροί και επίμονοι, κυρίως αφού ενσωματωθούν στα φτωχά σε οξυγόνο ιζήματα των υδάτινων σωμάτων. Στο υδρόβιο περιβάλλον υπόκεινται σε χημικούς μετασχηματισμούς και υποβάθμιση μέσω ποικίλων διαδικασιών και οι σημαντικότερες διαδικασίες είναι η φωτοοξείδωση, η χημική οξείδωση και ο βιολογικός μετασχηματισμός [6].

Από παρατηρήσεις και μελέτες έχει προκύψει ότι η σημαντικότερη παθολογική συνέπεια των PAHs είναι ο καρκίνος [5]. Ο κύριος λόγος, δηλαδή,

ανησυχίας για την ύπαρξη των PAHs στο περιβάλλον είναι το γεγονός ότι μερικά από αυτά μπορούν να προκαλέσουν καρκίνο στα θηλαστικά, συμπεριλαμβανομένων και των ανθρώπων. Η καρκινογένεση ποικίλλει ευρέως μεταξύ των γνωστών καρκινογόνων PAHs. Οι ίδιοι οι PAHs δεν είναι καρκινογόνοι, αλλά απαιτείται μεταβολική ενεργοποίηση σε ενεργούς ηλεκτροφιλικούς μεταβολίτες. Πολλά υδρόβια ζώα έχουν τα ενζυμικά συστήματα για τη μεταβολική ενεργοποίηση των PAHs, ενώ τα διαφορετικά είδη οργανισμών ποικίλλουν πολύ στην ευαισθησία τους στην πρόκληση καρκινογένεσης από PAHs [6].

Άλλες ασθένειες που συνδέονται με τη μόλυνση από PAHs είναι ποικίλες δερματολογικές και ηπατικές βλάβες, καθώς και τύφλωση στα ψάρια. Επιπλέον, έχουν παρατηρηθεί αρνητικές συνέπειες στο ανοσοποιητικό σύστημα των ασπόνδυλων, διαταράξεις στα επίπεδα των ορμονών και παρέμβαση στη δομή και στη λειτουργία των κυτταρικών μεμβρανών. Τέλος, μεγάλο κίνδυνο αποτελεί και η ικανότητα των PAHs να προκαλέσουν μεταλλάξεις στα υδρόβια είδη [5].

Η IARC (International Agency for Research on Cancer) κατέταξε το 1987 11 PAHs σαν είτε πιθανώς (group 2A), είτε ενδεχομένως (group 2B) καρκινογενή για τον άνθρωπο. Επτά από αυτούς είναι οι πιο συνηθισμένοι σε απόβλητα χυτηρίων και από αυτούς οι benzo[a]anthracene, benzo[a]pyrene και dibenzo[a,h]anthracene ανήκουν στην κατηγορία των πιθανώς καρκινογόνων, ενώ οι benzo[b,j,k]fluoranthenes και indeno[1,2,3-cd]pyrene ανήκουν στην ομάδα 2B [5].

Γενικά, η σχέση μεταξύ των PAHs και του καρκίνου είναι αρκετά περίπλοκη. Διάφοροι PAHs διαδραματίζουν ποικίλους ρόλους στην ανάπτυξη του καρκίνου και η καρκινογένεση επηρεάζεται από πολλούς περιβαλλοντικούς παράγοντες, όπως η θερμοκρασία, η δίαιτα και η ηλικία των υδρόβιων οργανισμών [5]. Σχετικά λίγες πειραματικές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί για την εμφάνιση καρκίνου σε ψάρια ή σε άλλα είδη από παρουσία PAHs και γενικά δεν έχουν υπάρξει αναφορές εμφάνισης καρκίνου στα υδρόβια ζώα από την έκθεση στα περιβαλλοντικά ρεαλιστικά επίπεδα καρκινογόνων PAHs στο ύδωρ, τα τρόφιμα ή τα ιζήματα [5,6]. Μερικές από αυτές κατέληξαν σε εμφάνιση όγκων στα ψάρια αλλά έγιναν με συγκεντρώσεις PAHs που δεν αναμένονται σε φυσικά νερά ή με υψηλές δόσεις διαμέσου της τροφής ή με εισαγωγή των PAHs στο δέρμα. Παρόλα αυτά, έχουν αναφερθεί αποτελέσματα δημιουργίας καρκίνου σε ψάρια με περιοδική έκθεση αυτών σε συγκεντρώσεις benzo[a]pyrene και dimethyl-benzo[a]anthracene που μπορεί να υπάρξουν σε νερά λιμνών ή ποταμών με ρυπασμένα ιζήματα ( $<5\mu\text{g/l}$ ) [5].

Βέβαια, η παρουσίαση σίγουρων αποτελεσμάτων ότι οι PAHs προκαλούν όντως καρκίνο σε κατοίκους φυσικών συστημάτων είναι κάτι πολύ δύσκολο και κυρίως εξαιτίας της παρουσίας και άλλων ρυπαντικών ουσιών. Την τελευταία δεκαετία, όμως, ένας μεγάλος αριθμός μελετών και ερευνών έχει παρουσιάσει αρκετά πειστικά στοιχεία για την σχέση μεταξύ των PAHs και του καρκίνου [5].

## **2. ΜΙΚΡΟΕΚΧΥΛΙΣΗ ΣΤΕΡΕΗΣ ΦΑΣΗΣ – SPME**

### **2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Η μικροεκχύλιση στερεής φάσης (Solid Phase Microextraction – SPME) αποτελεί μια μέθοδο που αναπτύχθηκε και αναφέρθηκε πρώτα από τους Pawliszyn και Arthur το 1990 και σήμερα είναι ευρέως αποδεκτή και διαδεδομένη. Τα πρώτα πειράματα έγιναν με χρήση οπτικών ινών από οξείδιο του πυριτίου ή επικαλυμμένες με μια πολυιμιδιακή στατική φάση [7].

Η SPME είναι μια καινούργια προσέγγιση στις μεθόδους εκχύλισης και αποκλείει εξολοκλήρου την χρήση οργανικών διαλυτών. Έχει το πλεονέκτημα της απλότητας και εμφανίζει γενικά υψηλότερα όρια ανίχνευσης από την SPE, γιατί η εκχύλιση δεν είναι εξαντλητική [7].

Η μικροεκχύλιση στερεής φάσης (SPME) είναι μια απλή και αποτελεσματική τεχνική απορρόφησης και προσρόφησης για την ανάλυση πτητικών και μη πτητικών ενώσεων σε υγρά ή αέρια δείγματα. Εξαλείφει την ανάγκη για διαλύτες και πολύπλοκες συσκευές και αναπτύχθηκε για να ικανοποιήσει την ανάγκη της γρήγορης προετοιμασίας δειγμάτων στο εργαστήριο και στο πεδίο όπου το προς μελέτη σύστημα βρίσκεται [8].

Η SPME έχει κερδίσει ευρεία αναγνώριση τα τελευταία χρόνια. Έχει εφαρμοστεί για τον προσδιορισμό ενός μεγάλου φάσματος στοιχείων σε ποικίλα περιβάλλοντα [9]. Αυτή η τεχνική αντιπροσωπεύει μια περαιτέρω σημαντική πρόοδο στην αποδοτική εκχύλιση των διάφορων οργανικών ρύπων σε επίπεδα ιχνών από τα υγρά, τα στερεά, και τα αέρια δείγματα [10]. Αναπτύχθηκε πολύ για την ανάλυση οργανικών και οργανομεταλλικών ενώσεων σε υδατικά και αέρια δείγματα, ακόμα και σε πολύ σύνθετα δείγματα, όπως το χώμα και η ιλύς [10,11]. Τελευταία, η χρήση της έχει εξαπλωθεί πολύ στην ανάλυση δειγμάτων τόσο υδατικών, όσο και αερίων, αλλά και στερεών, καθώς και σε μια μεγάλη ποικιλία πτητικών και μη πτητικών ενώσεων [8]. Η πιο διαδεδομένη εφαρμογή της, όμως, είναι η ανάλυση πτητικών και ημιπτητικών ενώσεων στο νερό, όπως για παράδειγμα ο προσδιορισμός υποκατάστατων βενζολικών ενώσεων, πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs), πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs), πολυχλωριομένων διφαινυλίων (PCBs), εντομοκτόνων, φαινολών, λιπαρών οξέων και μολύβδου [9].

Η αναλυτική διαδικασία εμπεριέχει πολλά βήματα, όπως δειγματοληψία πεδίου, διατήρηση δείγματος, προετοιμασία του δείγματος στο εργαστήριο, ποιοτική και ποσοτική ανάλυση, στατιστική εκτίμηση, λήψη απόφασης και τελικά δράση. Κάθε ένα από αυτά τα βήματα είναι σημαντικό για την λήψη ορθών αποτελεσμάτων. Επιπλέον, είναι σημαντικό τα βήματα της ανάλυσης να ακολουθούν το ένα το άλλο και το επόμενο να ξεκινάει αφού πρώτα ολοκληρωθεί το προηγούμενο. Αν κάποιο από τα βήματα δεν ολοκληρωθεί με σωστό τρόπο, τότε η συνολική επιτυχία της διαδικασίας θα είναι μικρή, λάθη θα εμφανιστούν και θα προκύψει αστάθεια στα αποτελέσματα. Παράλληλα, το αργότερο βήμα καθορίζει την ολική ταχύτητα της αναλυτικής διαδικασίας και αν είναι σημαντικό να βελτιωθεί το αποτέλεσμα της ανάλυσης, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη όλα τα βήματα. Αν κάποιο όργανο θα μπορούσε να πραγματοποιήσει όλα τα αναλυτικά βήματα στο πεδίο, χωρίς ανθρώπινη παρέμβαση, τότε δεν θα ανέρχονταν προβλήματα ανθρώπινου λάθους [8].

Αυτή τη στιγμή πολλά όργανα χρησιμοποιούνται με επιτυχία στον διαχωρισμό και στην ποσοτικοποίηση ιδιαίτερα πολύπλοκων μειγμάτων. Τέτοια όργανα αποτελούν η αέρια χρωματογραφία με φασματομετρία μαζών (GC – MS) και η υγρή χρωματογραφία με φασματομετρία μαζών (LC – MS). Η αυτοματοποίηση και η εφαρμοσιμότητα σε αυτά τα όργανα των χημειομετρικών μεθόδων κρίνεται πολύ χρήσιμη [8]. Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί, ακόμα, ότι για πολικές ενώσεις χρησιμοποιείται ο συνδυασμός της SPME με την HPLC (High Performance Liquid Chromatography) [7].

## **2.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ SPME**

Η μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (SPME), όπως έχει ήδη ειπωθεί, αποτελεί μια από τις μεθόδους εκχύλισης που δεν χρησιμοποιούν διαλύτες και είναι μέθοδος εκχύλισης με απορροφητικά υλικά παρόμοια με την εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE). Με την μικροεκχύλιση στερεάς φάσης το απορροφητικό υλικό προσκολλάται στην επιφάνεια

μιας ίνας και δεν αποθηκεύεται σε σωλήνα ή στην επιφάνεια ενός επίπεδου δίσκου, όπως συμβαίνει με την εκχύλιση στερεάς φάσης. Επιπλέον, η τεχνική SPE αν και σχεδιάστηκε αρχικά για χρήση με υγρά δείγματα και εξαντλητική εκχύλιση, η τεχνική SPME μπορεί να χρησιμοποιηθεί για υγρά και αέρια δείγματα και πετυχαίνει την

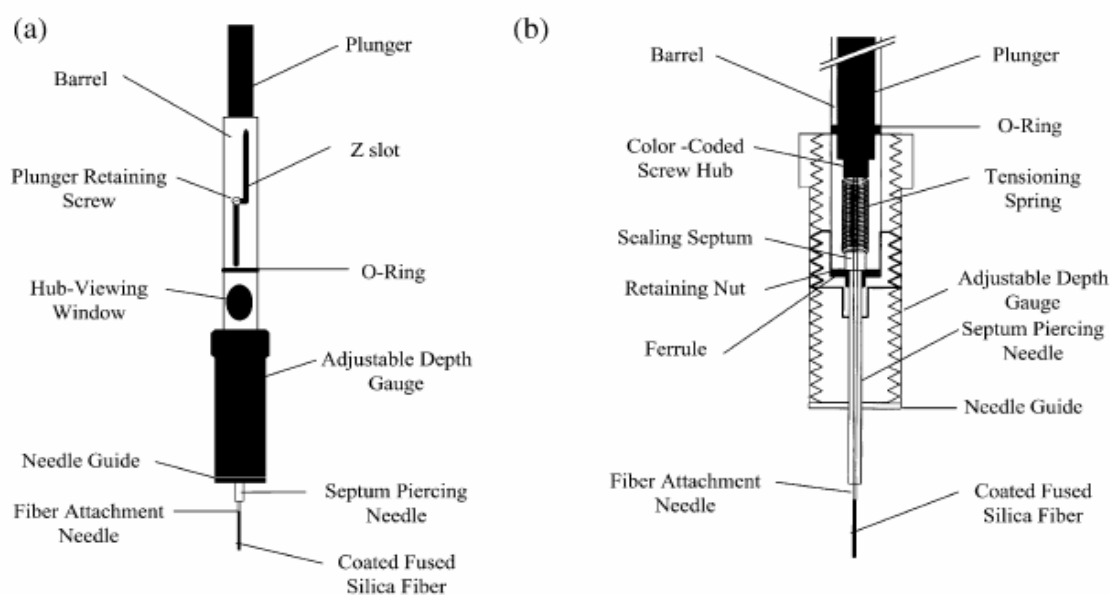


μερική ή μέχρι αποκατάσταση της ισορροπίας εκχύλιση του δείγματος [11,12]. Ακόμα, η SPME δεν χρησιμοποιεί οργανικούς διαλύτες, χρειάζεται μικρότερους όγκους δείγματος και οι ίνες μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν [11].

Το βασικό πλεονέκτημα της SPME είναι η χρησιμοποίηση ενός πολύ μικρού όγκου της φάσης εκχύλισης, συνήθως λιγότερο από 1  $\mu\text{L}$ . Η φάση της εκχύλισης μπορεί να είναι ένα υψηλού μοριακού βάρους πολυμερές υγρό ή στερεό απορροφητικό υλικό, αλλά συνηθέστερα είναι ένα πορώδες υλικό πολύ μεγάλου εμβαδού επιφάνειας [12]. Η διαδικασία της SPME περιλαμβάνει δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο η επικαλυμμένη ίνα εκτίθεται στο δείγμα ή στον υπερκείμενο χώρο του και ακολουθεί ο διαχωρισμός των αναλυτών ανάμεσα στην επικάλυψη και στην μήτρα του δείγματος. Στο δεύτερο στάδιο, η ίνα, φερόμενη τους συγκεντρωμένους αναλυτές, οδηγείται στο αναλυτικό όργανο, όπου πραγματοποιούνται η εκρόφιση, ο διαχωρισμός και η ποσοτικοποίηση των αποσπασμένων αναλυτών [8].

Η συσκευή SPME που είναι διαθέσιμη στο εμπόριο παρουσιάζεται στις παρακάτω εικόνες (Εικόνα 1, Εικόνα 2) [12,13]. Μιας μικρής διαμέτρου ίνα τηγμένου  $\text{SiO}_2$ , επικαλυμμένη με τη φάση εκχύλισης, είναι τοποθετημένη σε μια συσκευή που μοιάζει με σύριγγα για προστασία και ευκολία στη χρήση. Η βελόνα εξυπηρετεί στη σωστή διατήρηση του διαφράγματος κατά τη διάρκεια της εκχύλισης του δείγματος, αλλά και κατά τη διάρκεια των διαδικασιών εκρόφισης. Με τη χρήση του μηχανισμού σύριγγας, η ίνα μπορεί να εξαχθεί από τη βελόνα, ώστε να εκτεθεί η φάση της εκχύλισης στην υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος ή μέσα σε αυτό. Μετά την δειγματοληψία, με τη χρήση του ίδιου μηχανισμού η ίνα αποσύρεται από το δείγμα και εισάγεται στο εσωτερικό της βελόνας. Κατά τη διάρκεια των περιόδων εκχύλισης και εκρόφισης, η ίνα παραμένει εκτεθειμένη έξω από τη βελόνα. Κατά τη διάρκεια της μεταφοράς της συσκευής SPME στη διάταξη εκρόφισης, το πολυμερικό υλικό της ίνας βρίσκεται μέσα στην βελόνα [12].

Η μεταφορά των προς ανάλυση στοιχείων από το περιβάλλον του δείγματος στο μέσο εκχύλισης ξεκινάει από τη στιγμή που η επικαλυμμένη ίνα έρθει σε επαφή με αυτό. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η εκχύλιση SPME θεωρείται ότι ολοκληρώνεται όταν η συγκέντρωση των προς ανάλυση ενώσεων έχει φτάσει σε δυναμική ισορροπία μεταξύ του περιβάλλοντος του δείγματος και της επικαλυμμένης ίνας. Πρακτικά, αποκατάσταση της ισορροπίας σημαίνει ότι η ποσότητα που εκχυλίζεται είναι σταθερή, μέσα στα όρια του πειραματικού λάθους, και ανεξάρτητη του περαιτέρω χρόνου εκχύλισης [12].



**ΕΙΚΟΝΑ 1:** Εμπορική συσκευή SPME

(α) Συσκευή υποστήριξης ίνας SPME

(β) Διάταξη υποδοχής ίνας SPME - τομή

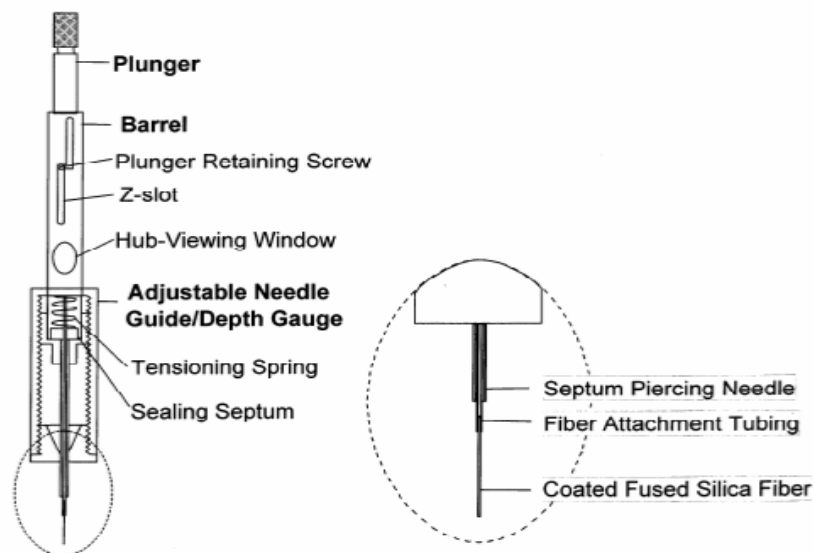


Fig. 4. Design of the first commercial SPME device made by Supelco.

**ΕΙΚΟΝΑ 2:** Συσκευή SPME της Supelco

### **2.3 ΜΟΡΦΕΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ SPME**

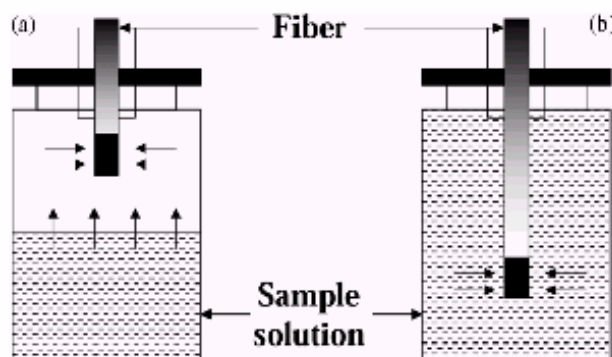
Με τη χρήση της SPME μπορούν να διαχωριστούν τρεις μορφές εκχύλισης: απευθείας εκχύλιση, εκχύλιση στην υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος και εκχύλιση με μεμβράνη προστασίας.

Στην απευθείας εκχύλιση, η επικαλυμμένη ίνα εισάγεται στο δείγμα και οι αναλύτες μεταφέρονται από τη μήτρα του δείγματος στην επικάλυψη της ίνας, μεταφέρονται, δηλαδή, απευθείας στη φάση εκχύλισης. Για να επιτευχθεί γρήγορη εκχύλιση, απαιτείται κάποια ανάδευση, ώστε να ενταθεί η μεταφορά των στοιχείων από το διάλυμα στην περιοχή της ίνας. Για αέρια δείγματα, η φυσική μεταφορά και διάχυση στο μέσο είναι αρκετή για να επιτευχθεί γρήγορα ισορροπία. Για υγρά δείγματα, απαιτούνται τεχνικές ισχυρότερης ανάδευσης, όπως γρήγορη ροή του δείγματος, γρήγορη κίνηση της ίνας ή της φιάλης που περιέχει το δείγμα, μηχανική ανάδευση ή χρήση υπερήχων. Αυτές οι κινήσεις γίνονται για να μειώσουν τις συνέπειες της προστασίας του ρευστού και την αργή διάχυση των στοιχείων σε υγρά μέσα στην ζώνη κοντά στην ίνα [8,12].

Στην περίπτωση της εκχύλισης στην υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος, τα αναλυόμενα στοιχεία μεταφέρονται στην ίνα μέσα από ένα στρώμα αέρα. Με αυτό τον τρόπο, επιτυγχάνεται αρχικά η προστασία της ίνας από βλάβες που μπορούν να προκαλέσουν σε αυτή στοιχεία υψηλού μοριακού βάρους και άλλα μη πτητικά υποπαράγωγα που βρίσκονται στο υγρό περιβάλλον του δείγματος, όπως πρωτεΐνες ή χουμικά υλικά. Αυτού του τύπου η εκχύλιση επιτρέπει, ακόμα, τη μετατροπή διαφόρων συνθηκών του περιβάλλοντος και κυρίως του pH, χωρίς την καταστροφή της ίνας. Οι ποσότητες των στοιχείων ως προς ανάλυση που εκχυλύνονται στην επικαλυμμένη ίνα από το ίδιο φιαλίδιο δείγματος μέχρι την ισορροπία, τόσο με χρήση της απευθείας εκχύλισης, όσο και με χρήση της εκχύλισης με υπερκείμενη αέρια φάση, είναι ακριβώς οι ίδιες. Αυτό είναι αποτέλεσμα του ότι η συγκέντρωση ισορροπίας είναι ανεξάρτητη της θέσης της ίνας στο σύστημα δείγματος και χώρου πάνω από αυτό. Αν η παραπάνω συνθήκη δεν ικανοποιείται, σημαντική διαφορά στην ευαισθησία μεταξύ των δύο μορφών εκχύλισης υφίσταται μόνο στην περίπτωση πολύ πτητικών στοιχείων [8,12].

Η μέθοδος SPME με μεμβράνη προστασίας χρησιμοποιείται για την εκχύλιση αναλυτών που βρίσκονται σε πολύ μολυσμένα δείγματα, ώστε να προστατευτεί η επικάλυψη από ζημιά και καταστροφή [8].

Στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 3) απεικονίζονται οι διαφορές μεταξύ των δύο μορφών εκχύλισης, της εκχύλισης στην υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος και της απευθείας εκχύλισης [12].



**ΕΙΚΟΝΑ 3:** Μορφές SPME: (a) Στην υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος (headspace), (b) Απευθείας δειγματοληψία, υγρής φάσης (immersion)

Η εκλογή του τύπου SPME που θα χρησιμοποιηθεί πρέπει να γίνεται ιδιαίτερα προσεχτικά, γιατί επηρεάζει και την κινητική της εκχύλισης [8,12]. Όταν η επικαλυμμένη ίνα βρίσκεται στην υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος, τα αναλυόμενα στοιχεία αφαιρούνται αρχικά από την αέρια φάση και ακολουθεί έμμεση εκχύλιση από το περιβάλλον. για τον λόγο αυτό, τα πτητικά στοιχεία εκχυλύνονται γρηγορότερα από τα ημιπτητικά, αφού βρίσκονται σε υψηλότερη συγκέντρωση στην υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος, γεγονός που συνεισφέρει στην αύξηση του ρυθμού μεταφοράς μάζας διαμέσου αυτής. Η θερμοκρασία έχει σημαντική επίδραση στην κινητική της διαδικασίας, αφού μέσω αυτής καθορίζεται η τάση ατμών των στοιχείων. Οι χρόνοι αποκατάστασης της ισορροπίας για τα πτητικά συστατικά είναι μικρότεροι στην περίπτωση της υπερκείμενης αέριας φάσης από ότι είναι στην απευθείας εκχύλιση κάτω από παρόμοιες συνθήκες ανάδευσης. Αυτό το συμπέρασμα είναι αποτέλεσμα του ότι ένα σημαντικό ποσοστό των προς ανάλυση στοιχείων βρίσκεται στον υπερκείμενο χώρο του δείγματος πριν την έναρξη της εκχύλισης και του ότι οι συντελεστές διάχυσης στην αέρια φάση είναι συνήθως τέσσερις τάξεις μεγέθους μεγαλύτεροι από ότι στην υγρή φάση. Παρόλο που η συγκέντρωση των ημιπτητικών συστατικών στην αέρια φάση σε θερμοκρασία δωματίου είναι μικρή, οι ρυθμοί μεταφοράς μάζας είναι σημαντικά μικρότεροι και οδηγούν σε μεγάλους χρόνους εκχύλισης για τέτοια συστατικά. Η κατάσταση μπορεί να βελτιωθεί με τη

χρήσης αποτελεσματικότερων τεχνικών ανάδευσης, όπως οι υπέρηχοι που οδηγούν σε περαιτέρω μείωση του χρόνου εκχύλισης. Μια άλλη εναλλακτική λύση είναι η αύξηση της θερμοκρασίας ώστε να επιτευχθεί έτσι η μείωση της ποσότητας που εκχυλίζεται όταν αποκαθίσταται η ισορροπία, αλλά κάτι τέτοιο είναι αποδεκτό μόνο αν τα όρια της ανίχνευσης των προς ανάλυση στοιχείων συνεχίζουν να ικανοποιούνται [12].

#### **2.4 ΥΛΙΚΑ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ ΤΗΣ ΙΝΑΣ SPME**

Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας εκχύλισης εξαρτάται από τη σταθερά κατανομής των αναλυόμενων στοιχείων μεταξύ της επικάλυψης της ίνας και του περιβάλλοντος του δείγματος. Αυτή η χαρακτηριστική παράμετρος περιγράφει τις ιδιότητες μιας επικάλυψης και της εκλεκτικότητας της προς τα αναλυόμενα στοιχεία σε σχέση με άλλα συστατικά του περιβάλλοντος του δείγματος. Συγκεκριμένες επικαλύψεις μπορεί να αναπτυχθούν για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Ο όγκος της επικάλυψης καθορίζει επίσης την ευαισθησία της μεθόδου και γενικά πιο παχιές επικαλύψεις οδηγούν σε μεγαλύτερους χρόνους εκχύλισης επειδή η διάχυση είναι αργή στο εσωτερικό πολυμερές υλικό της φάσης εκχύλισης. Για το λόγο αυτό είναι σημαντικό να χρησιμοποιείται η κατάλληλη επικάλυψη για κάθε συγκεκριμένη εφαρμογή. Η επιλογή της επικάλυψης της ίνας και ο σχεδιασμός αυτής μπορεί να βασιστεί σε εμπειρία χρήσης χρωματογραφικών διατάξεων [12].

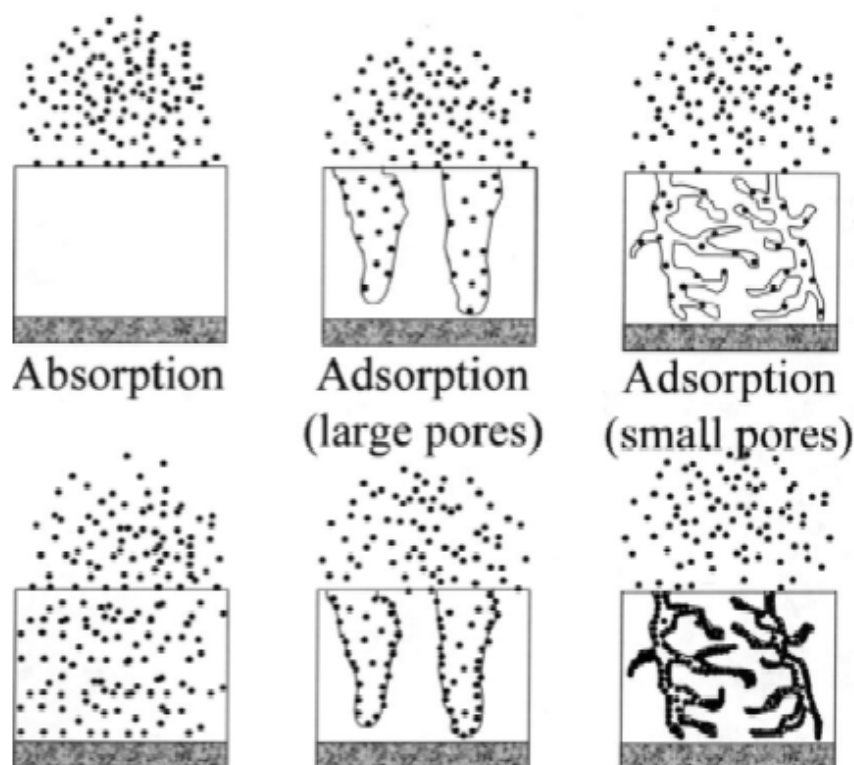
Στις μέρες μας, έχουν ερευνηθεί μια ποικιλία πειραματικών υλικών επικάλυψης και έχουν προετοιμαστεί για ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών. Έχουν αναπτυχθεί εκτός από τα υγρά πολυμερή υλικά επικάλυψης, όπως το Polydimethylsiloxane PDMS για γενικές εφαρμογές, και άλλα πιο εξειδικευμένα υλικά. Στον Πίνακα 6 παρουσιάζονται κάποια από τα διαθέσιμα στο εμπόριο υλικά επικάλυψης ινών SPME από την Supelco, Bellefonte, PA και οι προτεινόμενες χρήσεις τους [12].

**ΠΙΝΑΚΑΣ 6**

*Εμπορικά διαθέσιμα υλικά επικάλυψης ινών SPME (Supelco, Bellefonte, PA)*

Stationary phase	Recommended use
<i>Polydimethylsiloxane (PDMS)</i>	
100 μm/non-bonded	Volatiles
30 μm/non-bonded	Non-polar semivolatiles
7 μm/bonded	Moderately polar to non-polar semivolatiles
<i>Polydimethylsiloxane / divinylbenzene (PDMS / DVB)</i>	
65 μm/partially crosslinked	Polar volatiles
60 μm/partially crosslinked	General purpose (for HPLC only)
<i>Polydimethylsiloxane / Carboxen (PDMS / Carboxen)</i>	
75 μm/partially crosslinked	Trace-level volatiles
<i>Carbowax / divinylbenzene (CW / DVB)</i>	
65 μm/partially crosslinked	Polar analytes
<i>Carbowax / templated resin (CW / TPR)</i>	
50 μm/partially	Cross-linked surfactants (for HPLC)
<i>Polyacrylate</i>	
85 μm/partially crosslinked	Polar semivolatiles

Οι βασικοί τύποι υλικών επικάλυψης που είναι διαθέσιμοι στο εμπόριο είναι δύο. Ο ευρύτερα χρησιμοποιούμενος είναι το PDMS, που είναι υγρό υλικό επικάλυψης. Παρόλο που μοιάζει με στερεό είναι στην πραγματικότητα ένα υψηλού ιξώδους μη νευτώνικό υγρό. Το PA είναι ένα στερεό κρυσταλλικό υλικό επικάλυψης που μεταμορφώνεται σε υγρό σε θερμοκρασίες εκρόφησης. Και τα δύο υλικά εκχylούν τα στοιχεία με απορρόφηση. Τα υπόλοιπα υλικά επικάλυψης, όπως το PDMS-DVB (divinylbenzene), το Carbowax-DVB, το Carbowax-TR (επίστρωση ρητίνης-DVB με ενιαίο μέγεθος πόρων) και το Carbonex είναι μείγματα υλικών, στα οποία η κύρια φάση εκχylίσης είναι ένα στερεό πορώδες υλικό, το οποίο εκχylύει τα αναλυόμενα στοιχεία με προσρόφηση. Η ομοιότητα των ονομασιών είναι παραπλανητική, αφού οι βασικές αρχές της απορρόφησης και της προσρόφησης είναι διαφορετικές. Στην ακόλουθη εικόνα (Εικόνα 4) φαίνονται τα στάδια της αρχικής φάσης και της φάσης αποκατάστασης της ισορροπίας της διαδικασίας εκχylίσης για υλικά επικάλυψης με βάση την προσρόφηση αλλά και την απορρόφηση [9,13].



**ΕΙΚΟΝΑ 4:** Σύγκριση των μηχανισμών απορρόφησης και προσρόφησης (τομές της επικαλυμμένης ίνας). Τα πάνω διαγράμματα απεικονίζουν το αρχικό στάδιο της διαδικασίας και τα κάτω διαγράμματα την μόνιμη κατάσταση – κατάσταση ισορροπίας

Ανεξάρτητα από τη φύση του υλικού επικάλυψης, τα μόρια των αναλυόμενων στοιχείων έρχονται αρχικά σε επαφή με την επιφάνεια. Στην συνέχεια, είτε μεταναστεύουν στο σώμα του υλικού επικάλυψης, είτε παραμένουν στην επιφάνειά του και αυτό εξαρτάται από το μέγεθος του συντελεστή διάχυσης του συστατικού στο υλικό επικάλυψης της ίνας. Οι συντελεστές διάχυσης των οργανικών μορίων στο PDMS είναι κοντά σε αυτούς των οργανικών διαλυτών. Για τον λόγο αυτό, η διάχυση στο PDMS είναι σχετικά γρήγορη και αυτό το υλικό επικάλυψης εκχυλίζει τα στοιχεία μέσω απορρόφησης. Οι συντελεστές διάχυσης στο PA είναι χαμηλότεροι κατά σχεδόν μια τάξη μεγέθους, αλλά εξακολουθούν να είναι αρκετά μεγάλοι ώστε η απορρόφηση να είναι ο κύριος μηχανισμός της εκχύλισης. Οι συντελεστές διάχυσης των οργανικών μορίων στο σώμα του Divinylbenzene και του Carbonex είναι τόσο μικροί που μέσα στο ίδιο χρονικό διάστημα ανάλυσης με SPME σχεδόν όλα τα μόρια παραμένουν στην επιφάνεια του υλικού επικάλυψης. Αν τα οργανικά μόρια

παραμένουν εκεί για ένα πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα (μέρες ή εβδομάδες και όχι ώρες), υπάρχει και πάλι μικρή πιθανότητα να διαχυθούν στο εσωτερικό του υλικού επικάλυψης και πάλι σε πολύ μικρή απόσταση. Έτσι, η προσρόφηση θεωρείται ο μοναδικός μηχανισμός εκχύλισης για αυτά τα υλικά επικάλυψης [9].

Είναι γενικά αποδεκτό ότι η χημική φύση των αναλυόμενων στοιχείων καθορίζει τον τύπο του πολυμερές υλικού που θα χρησιμοποιηθεί στην εκχύλιση. Η επιλογή του υλικού επικάλυψης βασίζεται πρωταρχικά στην πολικότητα και την πτητικότητα των προς ανάλυση συστατικών. Το PDMS είναι η πιο χρήσιμη υγρού τύπου επικάλυψη. Είναι πολύ ανθεκτική και τα χαρακτηριστικά εκχύλισης μπορούν εύκολα να εκτιμηθούν από την μεγάλη εμπειρία σε σχέση με την αέρια χρωματογραφία και την χρήση αυτού του τύπου επικάλυψης. Παρόλα αυτά, σε ειδικές περιπτώσεις μπορούν να εξεταστούν και άλλα προσροφητικά υλικά. Η σταθερά κατανομής των αναλυόμενων στοιχείων και το πάχος της ίνας επηρεάζουν την ευαισθησία της μεθόδου. Όπως ήδη αναφέρθηκε, παχύτερα υλικά επικάλυψης απαιτούν μεγαλύτερους χρόνους αποκατάστασης της ισορροπίας, και για τον λόγο αυτό το υλικό που επιλέγεται πρέπει να είναι το λεπτότερο δυνατό, που, όμως, μπορεί να εκτελέσει τον προσδιορισμό με επαρκή ευαισθησία [12].

Γενικά, η polyacrylate ίνα (PA) είναι πιο πολική και είναι κατάλληλη για τις πολικές ενώσεις. Μόνο μερικοί από τους μελετούμενους PAHs, όπως οι naphthalene, fluoranthene, phenanthrene, anthracene, pyrene και benzo[a]pyrene αναλύονται από την ίνα PDMS. Επιπλέον, λόγω των διαφορετικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων και των τοξικών χαρακτηριστικών, αυτοί οι PAHs εμφανίζουν διαφορετικές συμπεριφορές προσρόφησης στην πολυμερή οργανική φάση καθώς επίσης και στα περιβαλλοντικά μέσα [4].

## **2.5 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ SPME**

Η SPME βασίζεται σε διαδικασίες αποκατάστασης της ισορροπίας πολλαπλών φάσεων. Στην παρακάτω ανάλυση, θεωρείται η ύπαρξη μόνο τριών φάσεων: η επικάλυψη της ίνας, η αέρια φάση ή η υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος και ένα ομοιογενοποιημένο περιβάλλον, όπως καθαρό νερό ή αέρας. Κατά την διάρκεια της περιόδου ανάλυσης, τα στοιχεία μετακινούνται μεταξύ των τριών φάσεων μέχρι να αποκατασταθεί η ισορροπία. Βέβαια αυτό είναι ένα ιδανικό



σύστημα που δεν λαμβάνει υπόψη την ανομοιογένεια του περιβάλλοντος του δείγματος και τα χημικά ή φυσικά χαρακτηριστικά των προς ανάλυση στοιχείων, όπως η αστάθεια και η αποικοδόμηση [12].

Η ολική μάζα των προς ανάλυση στοιχείων κατά την διάρκεια της εκχύλισης αντιπροσωπεύεται από το παρακάτω ισοζύγιο μάζας:

$$C_0 V_s = C_c^\infty V_c + C_h^\infty V_h + C_s^\infty V_s \quad (1)$$

Όπου  $C_0$  είναι η αρχική συγκέντρωση των προς ανάλυση στοιχείων στο δείγμα,  $C_c^\infty$ ,  $C_h^\infty$ ,  $C_s^\infty$  είναι οι τελικές συγκεντρώσεις ισορροπίας των στοιχείων στην επικάλυψη της ίνας στην υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος και στο δείγμα (coating, headspace, sample) και  $V_c$ ,  $V_h$  και  $V_s$  είναι αντίστοιχα οι όγκοι της επικάλυψης, της υπερκείμενης αέριας φάσης του δείγματος και του δείγματος [12].

Ο συντελεστής κατανομής, επικάλυψη ίνας / υπερκείμενη αέρια φάση (coating / headspace) του δείγματος μπορεί να οριστεί ως εξής:

$$K_{ch} = C_c^\infty / C_h^\infty \quad (2)$$

Ο συντελεστής κατανομής, υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος / δείγμα (headspace / sample) μπορεί να οριστεί ως εξής:

$$K_{hs} = C_h^\infty / C_s^\infty \quad (3)$$

Η μάζα των στοιχείων που απορροφούνται είτε επάνω είτε στο εσωτερικό της επικάλυψης δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$n = C_c^\infty V_c \quad (4)$$

Και με τον συνδυασμό των εξισώσεων (2) και (4) μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$n = \frac{K_{ch} K_{hs} V_c V_o V_s}{K_{ch} K_{hs} V + K_{hs} V_h + V_s} \quad (5)$$

Επιπλέον ισχύει ότι:

$$K_{cs} = K_{ch} K_{hs} \quad (6)$$

Και η εξίσωση (5) μπορεί να απλοποιηθεί ως εξής:

$$n = \frac{K_{cs} V_c C_0 V_s}{K_{cs} V_s + K_{hs} V_h + V_s} \quad (7)$$

Είναι σημαντικό ότι η εξίσωση (7) δηλώνει ότι η ποσότητα των στοιχείων που εκχυλύνονται είναι ανεξάρτητη της θέσης της ίνας στο σύστημα. Μπορεί να τοποθετηθεί απευθείας μέσα στο δείγμα ή στην υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος [12].

Οι όροι του παρανομαστή της εξίσωσης (7) παριστάνουν την χωρητικότητα καθεμιάς από τις τρεις φάσεις: επικάλυψη της ίνας ( $K_{hs} V_c$ ), της υπερκείμενης αέριας φάσης του δείγματος ( $K_{hs} V_h$ ) και της μήτρας του δείγματος ( $V_s$ ). Αν δεν υπάρχει αέρια φάση πάνω από το δείγμα (όπως στην περίπτωση της εκχύλισης με SPME ενός εντελώς γεμισμένου φιαλιδίου με υγρό δείγμα), ο όρος ( $K_{hs} V_h$ ) μπορεί να απαλειφθεί από την εξίσωση (7) [12,14]:

$$n = \frac{K_{cs} V_c C_0 V_s}{K_{cs} V_s + V_s} \quad (8)$$

Σε πολλές περιπτώσεις, η σταθερά κατανομής επικάλυψης ίνας / μήτρα δείγματος είναι σχετικά μικρή σε σχέση με τον λόγο της μήτρας του δείγματος προς τον όγκο της επικάλυψης ( $V_c \ll V_s$ ). Σε αυτή την περίπτωση, η χωρητικότητα της μήτρας του δείγματος είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την χωρητικότητα της επικάλυψης της ίνας και η εξίσωση (8) παίρνει την μορφή:

$$n = K_{cs} V_c C_0 \quad (9)$$

Αυτό δείχνει ότι δεν είναι απαραίτητο να είναι ακριβώς προσδιορισμένος ο όγκος του δείγματος επειδή η ποσότητα των στοιχείων που εκχυλύνονται από την επικαλυμμένη ίνα είναι ανεξάρτητη του όγκου του δείγματος ( $V_s$ ) που παρέχεται προς εκχύλιση:

$$K_{cs}V_c \ll V_s \dot{\eta} \frac{C_c^\infty}{C_s^\infty} V_c \ll V_s \quad (10)$$

Έτσι υποδηλώνεται ότι ο λόγος της συγκέντρωσης των αναλυόμενων στοιχείων μεταξύ του δείγματος και της επικάλυψης της ίνας σε κατάσταση ισορροπίας πρέπει να είναι ο ίδιος για αρκετές τάξεις μεγέθους διαφοράς όγκου μεταξύ των δύο φάσεων. Για τον λόγο αυτό, η μέθοδος SPME μπορεί εύκολα να προσαρμοστεί σε εφαρμογές πεδίου και να χρησιμοποιηθεί απευθείας για μετρήσεις σε άγνωστους όγκους δείγματος. Στην πράξη δεν υπάρχει ανάγκη συλλογής ενός συγκεκριμένου όγκου δείγματος πριν την ανάλυση, καθώς η ίνα μπορεί να εκτεθεί απευθείας σε αέρα περιβάλλοντος, νερό, γραμμή παραγωγής, κ.λ.π. Η ποσότητα των στοιχείων που θα εκχυλίσουν ανταποκρίνεται στη συγκέντρωση αυτών στο περιβάλλον του δείγματος, χωρίς να εξαρτάται από τον όγκο του δείγματος [12]. Επιπλέον, παρατηρείται μια γραμμική σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης των αναλυτών σε υδατικά δείγματα και της ποσότητας που απορροφάται από την ίνα. Αυτό οδηγεί σε μια γραμμική ανταπόκριση του ανιχνευτή του GC όταν οι συνθήκες απορρόφησης στο δείγμα και οι συνθήκες εκρόφησης στο σημείο εισαγωγής του αέριου χρωματογράφου είναι αναπαραγωγιμίσιμες [14].

Όλες οι παραπάνω εξισώσεις περιορίζονται σε υγρού τύπου πολυμερικές επικαλύψεις, όπου η εκχύλιση βασίζεται σε φαινόμενα απορρόφησης και εξαρτάται ισχυρά από τη φάση του όγκου εκχύλισης. Παρόλα αυτά, η θεώρηση για στερεά απορροφητικά υλικά επικάλυψης (με βάση την απορρόφηση) είναι με μερικούς περιορισμούς ανάλογη για χαμηλές συγκεντρώσεις των αναλυτών [12].

Για την βαθύτερη κατανόηση της βελτιστοποίησης της μεθόδου κρίνεται σκόπιμο να παρουσιαστεί και μια σύντομη περιγραφή των σημαντικότερων παραμέτρων που σχετίζονται με την κινητική της διαδικασίας της εκχύλισης [12].

Η τεχνική SPME είναι μια μέθοδος εκχύλισης που βασίζεται στην αποκατάσταση της ισορροπίας, αλλά φυσικά σε κάθε μήτρα παρατηρείται ένα αποτέλεσμα εξάντλησης στην περιοχή γύρω από την ίνα, που σημαίνει ότι η συγκέντρωση των αναλυτών στην μήτρα κοντά στην ίνα είναι πάντα χαμηλότερη από ότι στο σώμα του διαλύματος. Η τέλεια ανάδευση του δείγματος εξυπηρετεί στην εξουδετέρωση αυτής της βαθμίδας συγκέντρωσης. Ο χρόνος που απαιτείται για να αποκατασταθεί η ισορροπία του αναλύτη μεταξύ του πολυμερικού υλικού της φάσης εκχύλισης και της μήτρας του δείγματος εξαρτάται μόνο από το πάχος της

επικάλυψης και τον συντελεστή διάχυσης των αναλυόμενων στοιχείων στην επικάλυψη. Δηλαδή:

$$t_c = \frac{a^2}{2D} \quad (11)$$

Όπου  $t_c$  είναι ο χρόνος αποκατάστασης της ισορροπίας,  $a$  είναι το πάχος του πολυμερούς υλικού της φάσης εκχύλισης και  $D$  είναι ο συντελεστής διάχυσης των αναλυόμενων συστατικών στην εκχυλλόμενη φάση [12].

Στην πράξη, μια βαθμίδα συγκέντρωσης προκύπτει πάντα γύρω από την ίνα SPME. Το δείγμα είναι πάντα στάσιμο σε μια πολύ μικρή περιοχή γύρω από την ίνα και μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα οριακό στρώμα γύρω από αυτή, όπου τα φαινόμενα μεταγωγής μάζας που οφείλονται σε εξωτερική ανάδευση του δείγματος δεν είναι αποτελεσματικά. Καθώς η διάχυση είναι η κύρια διαδικασία που ευθύνεται για την μεταφορά μάζας σε αυτή την ζώνη, ο χρόνος αποκατάστασης της ισορροπίας των αναλυτών στη φάση εκχύλισης μπορεί να υπολογιστεί με την χρήση της ακόλουθης εξίσωσης:

$$t_c = 3 \frac{K_{cs} a^2}{D_s} \quad (12)$$

Όπου  $K_{cs}$  είναι ο συντελεστής κατανομής μεταξύ της επικάλυψης της ίνας και της μήτρας του δείγματος,  $a$  είναι το πάχος του πολυμερούς υλικού επικάλυψης της ίνας και  $D$  είναι ο συντελεστής διάχυσης των αναλυόμενων στοιχείων στη μήτρα του δείγματος [12].

Η εξίσωση (12) είναι ιδιαίτερα σχετική με την εφαρμογή της τεχνολογίας SPME για δειγματοληψία πεδίου, όπως για παράδειγμα αέρα εσωτερικού χώρου και ροή αποβλήτων. Επειδή το πάχος του οριακού στρώματος γύρω από την ίνα είναι ισχυρά εξαρτώμενο από την παρουσία μεταφοράς μάζας με συναγωγή (που είναι το αποτέλεσμα της ανάδευσης του δείγματος), ο ακριβής έλεγχος αυτού του παράγοντα είναι ζωτικής σημασίας για την επίτευξη επαναλήψιμων αποτελεσμάτων. Η επίτευξη, όμως, του ακριβούς ελέγχου της ροής σε αέρια δειγματοληψία δεν είναι απλό ζήτημα εξαιτίας φαινομένων φυσικής ανακύκλωσης του αέρα σε τέτοια περιβάλλοντα [12].

## **2.6 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΤΗΣ SPME**

Η απλότητα της μεθόδου και η πιστότητα των αποτελεσμάτων της, κάνουν την SPME μια εναλλακτική τεχνική, ανώτερη από πολλές άλλες τεχνικές εκχύλισης. Σε μερικές περιπτώσεις μάλιστα, αυτή η μέθοδος εξυπηρετεί αναλύσεις που με καμία άλλη τεχνική δεν θα μπορούσαν να γίνουν. Το ισχυρότερο πλεονέκτημά της οφείλεται στον πολύ μικρό όγκο δείγματος που χρειάζεται για την πραγματοποίηση μιας ανάλυσης. Εξαιτίας της διάταξης μιας συσκευής SPME που είναι μικρή και βολική, οι επικαλυμμένες ίνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκχύλιση στοιχείων από πολύ μικρά δείγματα. Επίσης, η μέθοδος ενδείκνυται για εφαρμογή σε φυσικά συστήματα. Πρέπει, ακόμα, να σημειωθεί ότι το κλάσμα των στοιχείων που εκλύονται αυξάνει, καθώς η αναλογία του επικαλυμμένου όγκου της ίνας προς τον όγκο του δείγματος αυξάνεται. Για μικρούς όγκους δείγματος, πλήρης εκχύλιση μπορεί να γίνει όταν οι σταθερές κατανομής είναι μεγάλες και αυτό χρησιμεύει όταν είναι απαραίτητη η εκχύλιση μέχρι εξάντληση. Η τεχνική SPME επιτρέπει, ακόμα, την γρήγορη εκχύλιση δείγματος και μεταφορά των αναλυόμενων στοιχείων στο αναλυτικό όργανο. Αυτές οι ιδιότητες της μεθόδου δημιουργούν ένα επιπλέον πλεονέκτημα της μεθόδου όταν μελετούνται ενδιάμεσες ενώσεις σε ένα σύστημα [12]. Επίσης, η SPME δεν χρειάζεται την χρήση διαλύτη και οι ίνες μπορούν να επαναχρησιμοποιούνται. Συνήθως, οι ενώσεις στα δείγματα εξάγονται στην πολυμερή φάση σύμφωνα με τη συγγένειά τους προς το επίστρωμα και έπειτα εκροφώνται θερμικά άμεσα στην είσοδο του αέριου χρωματογράφου [4].

Η μικροεκχύλιση στερεής φάσης (SPME) έχει τη δυνατότητα να υπερνικήσει πολλές δυσκολίες που συνδέονται με τις συμβατικές μεθόδους για την εκχύλιση οργανικών ουσιών από το ύδωρ. Η SPME πλεονεκτεί έναντι της υγρής - υγρής εκχύλισης επειδή αποβάλλει πλήρως τους διαλύτες από τη διαδικασία εκχύλισης και δεν απαιτεί ογκώδη γυαλικά. Ενώ η υγρή - υγρή και η στερεάς φάσης εκχύλιση στηρίζονται στην εξαντλητική αφαίρεση των αναλυτών από το υδάτινο δείγμα, η SPME είναι μια διαδικασία ισορροπίας που στηρίζεται στον αναλύτη, διαχωρίζοντας μεταξύ μιας υδάτινης φάσης και μιας πολυμερικής φάσης εκχύλισης. Η SPME επιτρέπει στην εκχύλιση και τη συγκέντρωση να εκτελεσθούν σε ένα ενιαίο βήμα, καθώς και την άμεση μεταφορά του αναλύτη στον αέριο χρωματογράφο. Κατά συνέπεια, άριστα όρια ανίχνευσης έχουν αναφερθεί για υδροφοβικές οργανικές ουσίες. Η τεχνική αυτή είναι απλή στην εκτέλεσή της, δεν χρησιμοποιεί διαλύτη, και

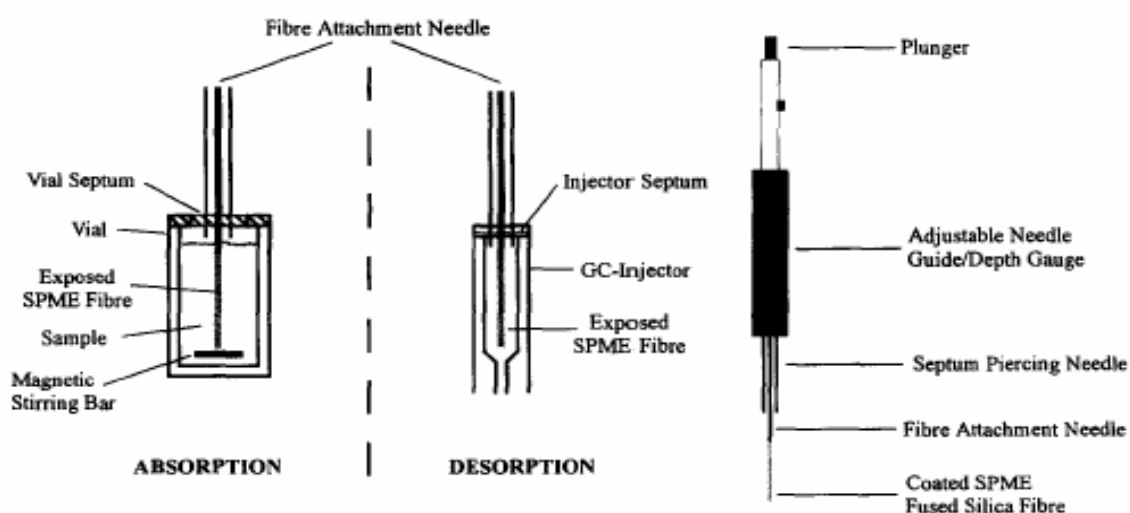
είναι αρκετά γρήγορη αφού ο χρόνος προετοιμασίας των δειγμάτων μπορεί να μειωθεί σε μερικά λεπτά [15].

Συμπερασματικά, η SPME είναι μια πολύ απλή, γρήγορη, ευαίσθητη, και ακριβής τεχνική για την εκχύλιση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των μη πολικών υδρογονανθράκων από υδάτινα δείγματα. Η ποσοτική ανάλυση σύνθετων υδάτινων δειγμάτων μπορεί να γίνει σε 15 λεπτά, ακόμα κι αν οι χρόνοι ισορρόπησης για τους υδρογονάνθρακες κυμαίνονται από μερικά λεπτά πρακτικά σε αρκετές ώρες. Η τεχνική προσφέρει πολύ μεγάλη ευαισθησία, απαιτεί μόνο μικρές ποσότητες δείγματος (π.χ., 2 mL), και είναι ευαίσθητη στους προσδιορισμούς ιχνών παρουσία υψηλών ποσοτήτων άλλων οργανικών παρεμβάσεων. Η εμπορικά διαθέσιμη ίνα είναι απλή στο να χρησιμοποιηθεί, ανέξοδη, και εξαιρετικά ανθεκτική, δεδομένου πάρα πολλές εκχυλίσσεις μπορούν να εκτελεσθούν από μια ενιαία ίνα χωρίς μια απώλεια απόδοσης, ακόμη και με δείγματα που είναι ιδιαίτερα ρυπασμένα [15].

### 3. ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ SPME – GC / MS ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΡΑΗs

#### 3.1 ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ SPME – GC / MS

Όπως έχει ήδη ειπωθεί, η συνηθέστερη αναλυτική οργανολογία που συνδυάζεται με την μέθοδο SPME είναι η αέρια χρωματογραφία. Στην SPME αρχικά γίνεται η απορρόφηση του δείγματος από την ίνα και στη συνέχεια η εκρόφηση του αναλύτη από το πολυμερικό στρώμα στο αέριο στρώμα του θερμαινόμενου εισαγωγέα του GC. Και τα δύο αυτά στάδια φαίνονται στην ακόλουθη εικόνα ( Εικόνα 2 ) [14].



**ΕΙΚΟΝΑ 5:** Απεικόνιση της διαδικασίας SPME και του εξοπλισμού ανάλυσης του Δείγματος

Τυπικοί μηχανισμοί έγχυσης αέριων χρωματογράφων, όπως διαμοιρασμού/μη διαμοιρασμού (split/splitless), μπορούν να εφαρμοστούν στην SPME αρκεί να χρησιμοποιείται μια στενή είσοδος με εσωτερική διάμετρο κοντά στην εξωτερική διάμετρο της βελόνας. Η λεπτή είσοδος είναι απαραίτητη για την αύξηση της γραμμικής ροής γύρω από την ίνα, ώστε να απομακρύνονται αποτελεσματικά οι εκροφημένες ενώσεις που βρίσκονται στην ίνα. Ο διαμοιρασμός θα πρέπει να τίθεται εκτός λειτουργίας κατά τη διάρκεια της έγχυσης. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, η εκρόφηση των ενώσεων από την ίνα είναι πολύ γρήγορη, όχι μόνο εξαιτίας του ότι τα υλικά επικάλυψης είναι πολύ λεπτά αλλά και επειδή η υψηλή θερμοκρασία του

μηχανισμού έγχυσης μειώνει δραματικά τη σταθερά κατανομής υλικού επικάλυψης/αερίου και αυξάνει τους συντελεστές διάχυσης. Η ταχύτητα της εκρόφησης σε πολλές περιπτώσεις περιορίζεται από τον χρόνο που απαιτείται για την εισαγωγή της ίνας στη θερμή ζώνη [13].

Ο θερμαινόμενος μηχανισμός έγχυσης διαμοιρασμού/μη διαμοιρασμού με προγραμματιζόμενο διάφραγμα έγχυσης ή με άνοιγμα στην είσοδο του αερίου χρωματογράφου, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη θερμική εκρόφηση των στοιχείων από την ίνα. Η ίνα του SPME αποσύρεται στο εσωτερικό της βελόνας, όταν το έμβολο τραβηχτεί. Αυτό προστατεύει την ίνα όταν η βελόνα της σύριγγας τρυπάει το διάφραγμα ενός φιαλιδίου το οποίο περιέχει ένα δείγμα ή σε αυτή την περίπτωση του μηχανισμού έγχυσης του GC. Το έμβολο στη συνέχεια μπορεί να πιεστεί προς τα κάτω, έτσι ώστε να εκτεθεί η ίνα στη ροή του φέροντος αερίου του αερίου χρωματογράφου κατά τη διάρκεια της θερμικής εκρόφησης. Η βελτιστοποίηση του χρόνου εκρόφησης είναι ένα από τα πρώτα βήματα που πρέπει να γίνουν αν πρόκειται να αναπτυχθεί μια νέα μέθοδος SPME. Οι ίνες SPME προετοιμάζονται πριν χρησιμοποιηθούν σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία (π.χ. 300° C για την 85  $\mu$ m polyacrylate fibre) κάτω από ήλιο για αρκετές ώρες, προκειμένου να μειωθεί η διαρροή. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί πού απλά με έκθεση της ίνας σε ένα διαμοιρασμού/μη διαμοιρασμού μηχανισμό έγχυσης, ενώ η ροή του αερίου είναι ανοιχτή. Η εκρόφηση των στοιχείων μπορεί να πάρει από μερικά δευτερόλεπτα μέχρι αρκετά λεπτά και εξαρτάται από την κατηγορία του συστατικού. Γενικά, δεν υπάρχει ανάγκη για περισσότερα πολύπλοκα βήματα. Παρόλα αυτά, η αρχική θερμοκρασία του φούρνου πρέπει να είναι 60 – 90° C χαμηλότερη από το σημείο βρασμού του πρώτου επηρεαζόμενου συστατικού [14].

Η βαθμονόμηση για την ανάλυση με SPME επιτυγχάνεται με πρότυπα διαλύματα που περιέχουν τα προς ανίχνευση στοιχεία σε οργανικούς διαλύτες, όπως η μεθανόλη, και τα οποία εμβολιάζονται μέσα σε νερό σε διάφορες ποσότητες. Αν τα αποτελέσματα δεν έχουν καλή επαναληψιμότητα, η χρήση και δευτερευόντων προτύπων διαλυμάτων μπορεί να απαιτείται. Βέλτιστος ποσοτικός προσδιορισμός μπορεί να επιτευχθεί αν υπάρχουν και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ισοτροπικά πρότυπα διαλύματα των προς ανάλυση στοιχείων που επιδεικνύουν παρόμοια χημική και φυσική συμπεριφορά με αυτά. Παρόλο που η τεχνική SPME εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από μερικούς βασικούς παράγοντες, όπως το pH ή η συγκέντρωση άλατος που επηρεάζει την ιονική ισχύ του δείγματος, όμοιες συνθήκες εκχύλισης μπορούν να



επιτευχθούν μόνο όταν αυτές οι παράμετροι τυποποιηθούν για την τεχνική SPME. Η μέγιστη επιλεκτικότητα για τον έλεγχο των περιβαλλοντικών μήτρων μπορεί να επιτευχθεί εάν οι συζεύξεις οργανικών τεχνικών, όπως GC/MS, χρησιμοποιούνται για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των αναλυτών σε αυτά τα δείγματα [14].

Η επιλεκτικότητα κερδίζεται περαιτέρω από την κατάλληλη επιλογή της πολυμερούς φάσης που χρησιμοποιείται για την εκχύλιση. Η επιλεκτικότητα της οργανολογίας που είναι πολύ σημαντική για το σαφή προσδιορισμό των οργανικών ουσιών, ειδικά στα άγνωστα δείγματα, ενισχύει την μοναδικότητα της ανάλυσης με SPME-GC. Αν πρόκειται να αναλυθούν βιομηχανικά απόβλητα, υπάρχει ανάγκη για επιλεκτική ανίχνευση από το GC/MS. Συχνά παρατηρούμενες παρεμβολές από την μήτρα μειώνονται με την ανάλυση με SPME, επειδή οι παρεμβολές των συστατικών της μήτρας μπορούν να επηρεάσουν την ίνα μόνο μέχρι να αποκατασταθεί η ισορροπία. Παρόλα αυτά εξακολουθούν να υπάρχουν και άλλες παρεμβολές από την ίδια τη μήτρα που καθορίζουν την ποσότητα των αναλυτών που είναι ελεύθεροι στο δείγμα. Εντούτοις, αυτό δεν είναι μια επίδραση που είναι σημαντική για την ανάλυση με SPME. Είναι βέβαια κατανοητό ότι η SPME είναι λιγότερο αποτελεσματική αν τα περιβαλλοντικά δείγματα αναλύονται, όπως σε αυτήν την περίπτωση πολλά συχνά άγνωστα συστατικά της μήτρας του δείγματος ανταγωνίζονται με τους αναλύτες για απορρόφηση στο πολυμερικό σώμα. Επομένως, οι ενώσεις προσδιορίζονται πρώτα δοκιμαστικά με λιγότερο εξειδικευμένες μεθόδους ανίχνευσης όπως η GC/NPD και αργότερα επιβεβαιώνονται με την GC/MS, όπου κάτω από επιλεγμένες ιονικές συνθήκες SIM πολλές χαρακτηριστικές μάζες ενός συστατικού ενδιαφέροντος μπορούν να ελεγχθούν για επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων. Η επιλεκτικότητα που επιτυγχάνεται με τη χρησιμοποίηση μιας πολυμερικής φάσης συγκεκριμένης για τις υπό μελέτη ενώσεις θα πρέπει να ενισχυθεί από περισσότερο επιλεκτικά συστήματα ανίχνευσης όταν θα αναλυθούν πολύπλοκα και ιδιαίτερος ρυπασμένα δείγματα [14].

### **3.2 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΟΥ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΥ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ SPME – GC / MS**

Τα πλεονεκτήματα του συνδυασμού της μικροεκχύλισης στερεής φάσης SPME με την αέρια χρωματογραφία με φασματομετρία μαζών (GC–MS) είναι τα ακόλουθα :

- Η εκχύλιση πραγματοποιείται χωρίς την χρήση διαλυτών
- Οι μέθοδοι είναι πολύ απλές και γρήγορες
- Εμφανίζουν μεγάλη ευαισθησία και επιλεκτικότητα
- Δεν επηρεάζονται από το περιβάλλον του δείγματος αν κάποιες από τις παραμέτρους, όπως η ιονική ισχύς και το pH, ελεγχθούν. Έτσι, σχετικά υψηλά περιεχόμενα άλλων οργανικών δεν επηρεάζουν την εκχύλιση
- Χρειάζεται μόνο ένας πολύ μικρός όγκος δείγματος για την ανάλυση, περίπου 1–10 ml
- Οι ίνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν επανειλημμένα (σε αντίθεση με την SPE που το στοιχείο φίλτρου καταστρέφεται μετά από κάθε χρήση)

Ο μικρός όγκος που απαιτείται κατά τον συνδυασμό των δύο μεθόδων εξυπηρετεί την χρήση τους σε ένα πλήθος εφαρμογών, στις οποίες ο όγκος του δείγματος είναι αναγκαστικά περιορισμένος, π.χ. ανάλυση σε νέφη, βροχή, νερό ιζήματος. Η SPME μπορεί να συνδυαστεί με έναν απλό αέριο χρωματογράφο, αλλά αν πρόκειται να προσδιοριστούν οργανικοί ρύποι στην περιοχή του ppt, ο συνδυασμός με GC–MS εμφανίζει μεγαλύτερη ευαισθησία και επιλεκτικότητα [14].

### **3.3 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΩΝ SPME – GC / MS ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ PAHS**

Η ανάλυση των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων μπορεί να εκτελεσθεί με διάφορες χρωματογραφικές και ηλεκτροφορητικές μεθόδους. Το κύριο πρόβλημα με τον έλεγχο των PAHs ακόμη και με χρήση αέριας χρωματογραφίας τριχοειδούς στήλης είναι η πολύ χαμηλή συγκέντρωση των αναλυτών και η πολυπλοκότητα των περιβαλλοντικών μίτρων. Η προσυγκέντρωση και ο προδιαχωρισμός, επομένως, απαιτούνται για να επιτευχθεί η απαραίτητη ευαισθησία και επιλεκτικότητα. Διάφορες μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί για αυτούς τους λόγους. Εντούτοις, απαιτούν συχνά μεγάλους όγκους διαλυτών, καταναλώνουν πολύ χρόνο και είναι αρκετά ακριβές, παράγουν παράγοντες χαμηλής συγκέντρωσης και παρουσιάζουν αρκετούς περιορισμούς [10].

Ο συνδυασμός της μικροεκχύλισης στερεής φάσης με την αέρια χρωματογραφία με φασματομετρία μαζών έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την ανίχνευση πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων σε υδατικά δείγματα.

Συγκεκριμένα, οι Potter και Pawliszyn χρησιμοποίησαν μια ίνα 15  $\mu\text{m}$  PDMS για την εκχύλιση PAHs από υδατικά δείγματα. Οι μεγάλες σταθερές κατανομής των ημιπτητικών PAHs οδήγησαν σε πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης στο επίπεδο του  $\text{ng} / \text{l}$  (ppt) με εφαρμογή GC/MS [14].

Όπως έχει ήδη ειπωθεί, οι πιο βασικοί τύποι δειγματοληψίας στην SPME είναι η απευθείας δειγματοληψία, που η ίνα βυθίζεται στο υδατικό διάλυμα, και η δειγματοληψία υπερκείμενης αέριας φάσης, όπου η ίνα εκτίθεται σε έναν υπερκείμενο χώρο πάνω από το υγρό (ή στερεό) δείγμα.. Η απευθείας δειγματοληψία είναι ευρέως διαδεδομένη στην SPME προσέγγιση, αλλά για πτητικές ενώσεις και αρκετά ρυπασμένα δείγματα προτιμάται η χρήση της δειγματοληψίας υπερκείμενης αέριας φάσης, αφού καταλήγει σε γρηγορότερους χρόνους ισορροπίας και μεγαλύτερη επιλεκτικότητα. Στην περίπτωση των PAHs σε υδατικές μήτρες δείγματος, έχουν εφαρμοστεί και μελετηθεί και οι δύο μέθοδοι δειγματοληψίας. Βρέθηκε ότι η SPME με δειγματοληψία στην υπερκείμενη αέρια φάση εκχυλίζει αποτελεσματικά μόνο τα PAHs χαμηλού μοριακού βάρους (ακόμα και όταν εφαρμόζονται αυξημένες θερμοκρασίες, π.χ.  $80^\circ \text{C}$ ), όπου η απευθείας SPME κατέληξε στην ανίχνευση και των 16 PAHs [16].

Προηγούμενες μελέτες για την βελτιστοποίηση της τεχνικής SPME στην εκχύλιση των PAHs από υδατικά δείγματα αποκάλυψε ότι η εκχύλιση εντείνεται με τη χρήση είτε μιας πολυακρυλικής (PA) ίνας, ή μιας PDMS ίνας. Παρόλο που η χρήση της PA ίνας αύξησε την απόκριση του σήματος για τα PAHs των δύο και τριών δακτυλίων σε σχέση με την PDMS ίνα, διαπιστώθηκε ότι τα PAHs με μεγαλύτερο μοριακό βάρος εκχυλίζονται καλύτερα με τη χρήση της PDMS ίνας [16].

Άλλες παράμετροι που έχουν ελεγχθεί για την βελτιστοποίηση της μεθόδου της SPME αποτελούν η ιοντική δύναμη των υδατικών διαλυμάτων και η ανάδευση του δείγματος. Η προσθήκη άλατος μπορεί να αυξήσει σημαντικά την ευαισθησία της μεθόδου, ειδικά για πολικούς αναλύτες εξαιτίας της επίδρασης της εξαλάτωσης. Βέβαια, πρέπει να σημειωθεί ότι πολύ υψηλές περιεκτικότητες αλατιού κατά την διάρκεια της απευθείας SPME μπορούν να καταστρέψουν ανεπανόρθωτα την ίνα, περιορίζοντας έτσι τη διάρκεια ζωής της και προκαλώντας ανακρίβεια στις μετρήσεις. Παρακολουθώντας την ανάδευση του δείγματος κατά την SPME, προέκυψε ότι η συνεπής ανάδευση του υδατικού διαλύματος προάγει την εκχύλιση των αναλυτών, καθώς μειώνει τους χρόνους εκχύλισης [16].

Ο διαχωρισμός των PAHs που προκύπτει από την εφαρμογή της SPME-GS/MS αποδίδει έναν αριθμό από κοντινά εξαγόμενα ζεύγη κορυφών με σημαντικές μεταβολές χρόνου μεταξύ των ζευγών. Παρόλο που η μέθοδος της κρούσης του ηλεκτρονίου της GC/MS αποτελεί μια δυνατή τεχνική, δεν παρέχει φασματική ανάλυση των κρίσιμων ζευγών. Η μέθοδος USEPA 8270C καθορίζει καθαρά ότι η ανάλυση με αέρια χρωματογραφία είναι επαρκής αν το ύψος της τομής ανάμεσα σε παρακείμενες ισομερικές κορυφές είναι μικρότερο από 25% από το άθροισμα των υψών των δύο κορυφών [16].

## 4. ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΩΝ ΥΠΕΡΗΧΩΝ

### 4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το δεύτερο μισό του τελευταίου αιώνα η κατάσταση του παγκόσμιου υδάτινου περιβάλλοντος επιδεινώθηκε, ως αποτέλεσμα της αλόγιστης χρήσης πολύπλοκων οργανικών ενώσεων, των οποίων τα απόβλητα κατέληγαν σε συμβατικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Η έρευνα και η ανάπτυξη πρωτοποριακών τεχνικών κατά την διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας έδειξε ότι οι Εξελιγμένες Τεχνικές Οξείδωσης (Advanced Oxidation Processes, AOP) είναι πολύ ελπιδοφόρες τεχνικές για την επεξεργασία τέτοιων ρυπασμένων εκροών χωρίς την παραγωγή ιλύος ή επικίνδυνων στερεών παραπροϊόντων. Η καταστροφή ή ανοργανοποίηση των οργανικών ρύπων με τέτοιου είδους διεργασίες, βασίζεται στην οξειδωτική αποικοδόμηση με επίθεση ελευθέρων ριζών και συγκεκριμένα της ρίζας υδροξυλίου, που ως γνωστόν είναι ισχυρότατο οξειδωτικό μέσο [17].

Οι ελεύθερες ρίζες με τις οποίες επιτυγχάνεται αποικοδόμηση των ρυπαντών κατά τις Εξελιγμένες Τεχνικές Οξείδωσης, δημιουργούνται με μια ποικιλία μεθόδων, όπως: i. φωτοχημική υπεριώδη ακτινοβολία (με τη βοήθεια ενός ισχυρού οξειδωτικού μέσου ή/και ενός ημιαγωγού), ii. καταλυτικές διεργασίες με Fenton και photo-Fenton, iii. αποικοδόμηση με χρήση ακτινοβολίας-γ, iv. τεχνικές ακτινοβολίας με εκπομπή ηλεκτρονίων και v. αποικοδόμηση με χρήση υπερήχων. Από αυτές τις τεχνικές, η αποικοδόμηση με υπέρηχους μέχρι στιγμής χρησιμοποιείται σπάνια παρά τις μοναδικές, έντονες συνθήκες που δημιουργούνται από τα υπερηχητικά κύματα σε υγρό μέσο και οι οποίες τα μετατρέπουν σε ένα εξαιρετικά κατάλληλο μέσο για «χημεία υψηλής ενέργειας». Υπό κατάλληλες συνθήκες, τα φαινόμενα αυτά ευνοούν την οξειδωτική καταστροφή των ρυπαντικών παραγόντων και επιπλέον παρέχουν ένα εξαιρετικό μέσο για θερμική διάσπαση στην αέρια φάση. Έτσι, η παραγωγή ελευθέρων ριζών από την χρήση υπερήχων επεκτείνει τους στόχους των Εξελιγμένων Τεχνικών Οξείδωσης πέρα από την οξειδωτική καταστροφή στην υγρή φάση και στην αέρια αποδόμηση και αυτό εξαιτίας των πολύ ειδικών συνθηκών που δημιουργούνται από την ανάπτυξη και την καταστροφή ακουστικών σπηλαίων σε νερό που εφαρμόζονται υπέρηχοι [17].

Γενικά, ως χημεία υπερήχων ορίζεται η χημική δραστηριότητα που προκαλείται ή/και καταλύεται από την έντονη πίεση των ηχητικών κυμάτων σε ένα

υγρό μέσο. Τα συστήματα εφαρμογής υπερήχων είναι εξαιρετικά ευαίσθητα και για τον προσδιορισμό των κατάλληλων συνθηκών λειτουργίας τους απαιτείται πολλή καλή γνώση και κατανόηση των φυσικών και χημικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα [17].

#### **4.2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΥΠΕΡΗΧΩΝ**

Ως υπέρηχος ορίζεται κάθε ήχος με συχνότητα μεγαλύτερη από τη μέγιστη συχνότητα στην οποία το ανθρώπινο αυτί αντιδρά (π.χ. 16 kHz). Στην πράξη, στην τεχνική των υπερήχων υπάρχουν οι εξής ζώνες συχνοτήτων, η κάθε μια με ξεχωριστό πεδίο εφαρμογής:

- ii. Χαμηλής συχνότητας ή συμβατικής ισχύος υπέρηχοι (20-100 kHz)
- iii. Μεσαίας συχνότητας ή υπέρηχοι χημικών αντιδράσεων (300-1000 kHz)

Αυτή είναι και η ζώνη μέσα στην οποία οι χημικές αντιδράσεις αποικοδόμησης καταλύονται διαμέσου ακραίων συνθηκών θερμοκρασίας και πίεσης, λόγω του σχηματισμού, της ανάπτυξης και της καταστροφής ακουστικών κοιλοτήτων σ' ένα υγρό, με την εφαρμογή υπερήχων [17].

Όταν ένα υγρό εκτεθεί σε ακουστικό πεδίο, τα κύματα πίεσης των ηχητικών δονήσεων δημιουργούν ένα είδος ακουστικής πίεσης, το μέγεθος της οποίας εξαρτάται από το χρόνο που εφαρμόζεται το πεδίο και τη συχνότητα του, και αποτελείται από εναλλασσόμενους κύκλους συμπίκνωσης και αραιώσης. Αν η εφαρμοζόμενη πίεση είναι ίση με την αρνητική πίεση που αναπτύσσεται στον κύκλο αραιώσης των κυμάτων, και τόση ώστε η απόσταση μεταξύ των μορίων του ρευστού να ξεπεράσει την κρίσιμη μοριακή απόσταση στην οποία τα μόρια συγκρατούνται ενωμένα, το υγρό διασπάται σχηματίζοντας κοιλότητες που περιέχουν αέρια, διαλυμένα πτητικά συστατικά που έχουν διαχυθεί μέσα σ' αυτές και ατμούς του διαλύτη. Το φαινόμενο ονομάζεται ακουστική σπηλαιώση (acoustic cavitation), και αποτελείται από τρία ξεχωριστά και διαδοχικά στάδια:

- Σχηματισμός πυρήνα (nucleation)
- Ανάπτυξη φυσαλίδας- διαστολή (bubble growth)

- Κατάρρευση της φυσαλίδας προς το εσωτερικό – “καταστροφική κατάρρευση” (implosive collapse)

Το πρώτο στάδιο είναι μια διεργασία πυρηνοποίησης, μέσω της οποίας πυρήνες δημιουργούνται από μικροφυσαλίδες που βρίσκονται εγκλωβισμένες σε μικρορωγμές αιωρούμενων σωματιδίων που βρίσκονται μέσα στο υγρό. Στο δεύτερο στάδιο, οι φυσαλίδες αναπτύσσονται και διαστέλλονται ανάλογα με την ένταση του εφαρμοζόμενου ηχητικού κύματος. Με υψηλής έντασης υπερήχους μια μικρή κοιλότητα μεγαλώνει γρήγορα εξαιτίας αδρανειακών συνεπειών, ενώ σε χαμηλότερες εντάσεις, η ανάπτυξη γίνεται με πολύ αργότερο ρυθμό και διαρκεί πολύ περισσότερους ακουστικούς κύκλους. Το τρίτο στάδιο της δημιουργίας συμβαίνει μόνο αν η ένταση των υπερήχων ξεπερνάει το λεγόμενο ‘κατώφλι ακουστικής σπηλαιώσης’ (acoustic cavitation threshold, συνήθως λίγα  $\text{watt/cm}^2$  για συνηθισμένα υγρά που εκτίθενται σε συχνότητα υπερήχων 20 kHz). Κάτω από αυτές τις συνθήκες, οι φυσαλίδες γίνονται πολύ μεγάλες σε τέτοιο βαθμό που δεν μπορούν πλέον να απορροφήσουν ενέργεια από το ηχητικό περιβάλλον για να διατηρηθούν, με αποτέλεσμα να συμπιέζονται βίαια, οδηγούμενα στην ‘καταστροφική κατάρρευση’ [17].

Κατά τη διάρκεια του σταδίου της κατάρρευσης, οι θερμοκρασίες και οι πιέσεις που απελευθερώνονται είναι τόσο ακραίες που τα εγκλωβισμένα στις φυσαλίδες αέρια υφίστανται μοριακό θρυμματισμό, που είναι και το θεμελιώδες φαινόμενο στην χημεία των υπερήχων. Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί ότι λίγο πριν την καταστροφική κατάρρευση των συμπιεσμένων και γεμισμένων με αέριο κοιλοτήτων του νερού, οι φυσαλίδες παράγουν ένα στιγμιαίο φως που αποκαλείται φωταύγεια-φωτοβολία υπερήχων (sonoluminescence) και ανιχνεύεται με μια κορυφή στα 310 nm και μια συνεχή σειρά σε όλο το ορατό φάσμα. Το φάσμα της φωταύγειας του νερού συνδέθηκε με την δημιουργία ενώσεων υψηλής ενέργειας (π.χ. διεγερμένες ρίζες υδροξυλίου) από την μοριακή αποδόμηση συμπιεσμένων αερίων, παρά με την ακτινοβολία μελανού σώματος. Όπως και η φωτοχημεία, η χημεία των υπερήχων εμπλέκει την εισαγωγή πολύ μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα, αλλά ο τύπος της μοριακής διέγερσης είναι θερμικός σε αντίθεση με την ηλεκτρονική διέγερση που υφίστανται τα μόρια στις φωτοχημικές διεργασίες. Η χημεία των υπερήχων τοποθετείται μεταξύ της υψηλής ενέργειας και της μοριακής φυσικής και για τον λόγο αυτό απαιτείται η χρήση μικροσκοπικής περιγραφής των φαινομένων [17].

Προς το παρόν, δεν υπάρχει ομοφωνία για την εξήγηση της κατάρρευσης των φυσαλίδων, εκτός από το ότι κατά την διάρκεια της συμπεριφοράς των φυσαλίδων επικρατούν ακραίες και μη ισορροπίας συνθήκες. Υπάρχουν δύο ανταγωνιστικές θεωρίες οι οποίες προσπαθούν να εξηγήσουν το φαινόμενο, η ‘hot spot’ και η ‘electrical theory’.

Από αυτές η πλέον αποδεκτή και η περισσότερο ευνοούμενη είναι η ‘hot spot theory’, η οποία δέχεται ότι η κατάρρευση είναι τόσο γρήγορη που η συμπίεση των αερίων στο εσωτερικό των κοιλοτήτων είναι αδιαβατική. Η θερμοκρασία και η πίεση που αναπτύσσονται στο εσωτερικό της φυσαλίδας φτάνουν μέχρι τους 4200-5000 °K και τις 200-500 atm. Το εντοπιζόμενο ‘hot spot’ δημιουργείται από την αστραπιαία κατάρρευση των ακουστικών κοιλοτήτων, έχει πολύ μικρή διάρκεια ζωής (10 ms) και υποδηλώνει την ύπαρξη ακραίων ρυθμών θέρμανσης και ψύξης στην περιοχή του  $10^{10}$  K/s [17].

Η ‘electrical theory’ δέχεται ότι ηλεκτρικό φορτίο αναπτύσσεται στην επιφάνεια της φυσαλίδας, το οποίο δημιουργεί ένα μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο κατά μήκος της, που είναι ικανό για θραύση δεσμών. Η θεωρία αυτή είναι λιγότερο δημοφιλής, προτιμάται, όμως, για την εξήγηση του φαινομένου της φωτοβολίας υπερήχων [17].

### **4.3 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΥΠΕΡΗΧΩΝ**

Η πλειοψηφία των συστημάτων υπερήχων με ενδεχόμενη βιομηχανική εφαρμογή είναι ετερογενή, όπου η αύξηση της χημικής δραστηριότητας είναι συνδεδεμένη με τις φυσικές συνέπειες των υπερήχων, όπως η μεταφορά μάζας και ενέργειας, η επιφανειακή ενεργοποίηση και η ανάμειξη φάσεων [17].

Η ομογενής χημεία των υπερήχων προέρχεται καθαρά από το αποτέλεσμα των ακραίων συνθηκών κατάρρευσης των μικροφυσαλίδων. Τέτοιες ακραίες συνθήκες έχει αναφερθεί ότι δημιουργούν μοναδικά καταλυτικά αποτελέσματα, που οφείλονται στα χαρακτηριστικά συστημάτων υπερήχων, όπως είναι η ικανότητα δημιουργίας στοιχείων υψηλής ενέργειας, η απομίμηση συνθηκών αντιδράσεων διαχωρισμού σε μικροσκοπική κλίμακα (π.χ. υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις). Αυτά τα φαινόμενα αρχίζουν μέσα στις κοιλότητες που αποτελούνται από μικροφυσαλίδες γεμάτες με ατμό του υγρού μέσου και/ή διαλυμένα πτητικά συστατικά και αέρια που έχουν



διαχυθεί μέσα σε αυτές. Κατά την κατάρρευση αυτών των κοιλοτήτων σε υδατικά συστήματα, τα αεριοποιημένα υγρά μόρια που έχουν παγιδευτεί στις διαστελλόμενες φυσαλίδες διασπώνται όπως στην πυρόλυση και δημιουργούν πολύ ενεργές ρίζες, όπως οι ρίζες υδροξυλίου. Σε μη υδάτινους οργανικούς διαλύτες ή υγρά μέσα που περιέχουν πτητικά οργανικά αέρια και συστατικά, η καταστροφή των κοιλοτήτων οδήγησε όχι μόνο στην δημιουργία ριζών υδροξυλίου και υδρογόνου, αλλά και στον σχηματισμό οργανικών ριζών, όπως επιβεβαιώθηκε και από πειραματικές μελέτες με φασματοσκοπία ESR [17].

Οι ρίζες υδροξυλίου που δημιουργούνται από την εφαρμογή υπερήχων στο νερό μπορεί να αντιδράσουν στην αέρια φάση, δηλαδή μέσα στη φυσαλίδα, ή μπορεί να επανασυνδυαστούν στην ψυχρότερη διεπιφάνεια αερίου-υγρού ή/και στο κύριο σώμα του διαλύματος για την παραγωγή υπεροξειδίου του υδρογόνου  $H_2O_2$  και νερού  $H_2O$ . Αυτά φαίνονται και στις παρακάτω αντιδράσεις [17]:



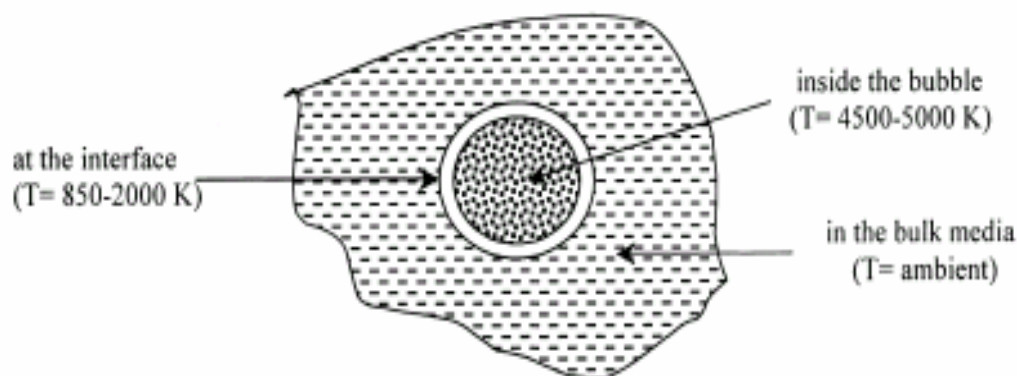
Αν το διάλυμα είναι κορεσμένο με οξυγόνο, σχηματίζονται υπεροξειδικές και υδροξυλικές ρίζες στην αέρια φάση και η επαναντίδραση τους στην διεπιφάνεια ή το σώμα του διαλύματος οδηγεί στην επιπλέον παραγωγή παράγει  $H_2O_2$ , όπως φαίνεται και παρακάτω:



Η εμπειρία στην ομογενή χημεία υπερήχων έχει αποδείξει ότι υπάρχουν τρία πιθανά σημεία στα οποία λαμβάνουν μέρος οι χημικές αντιδράσεις σε υγρά που τους έχει εφαρμοστεί ακτινοβολία υπερήχων. Αυτά είναι:

- Το εσωτερικό της φυσαλίδας, στην οποία λαμβάνει χώρα πυρόλυση των πτητικών συστατικών στην αέρια φάση και θερμική διάσπαση του νερού σε ρίζες  $\text{H}^\bullet$  και  $\text{HO}^\bullet$
- Η διεπιφάνεια αερίου/υγρού, στην οποία η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη βέβαια (850-2000 °K) από το εσωτερικό της φυσαλίδας, αλλά αρκετή για να προκαλέσει θερμική διάσπαση. Επίσης οι ελεύθερες ρίζες που σχηματίζονται μέσα στην φυσαλίδα από το νερό, συσσωρεύονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στην διεπιφάνεια και προκαλούν αποικοδόμηση μέσω ελευθέρων ριζών
- Ο κύριος όγκος του διαλύματος, όπου συμβαίνουν αντιδράσεις μέσω ελευθέρων ριζών  $\text{H}^\bullet$  και  $\text{HO}^\bullet$  που διαφεύγουν από την διεπιφάνεια (παρατηρείται ο λιγότερος βαθμός αντιδραστικότητας)

Τα σημεία αυτά στα οποία πραγματοποιούνται οι χημικές αντιδράσεις φαίνονται και στην ακόλουθη εικόνα (Εικόνα 6):



**ΕΙΚΟΝΑ 6:** Πιθανά σημεία χημικών αντιδράσεων σε ομογενή μέσα

Όσον αφορά λοιπόν την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, οι οργανικοί ρύποι μπορούν να καταστραφούν είτε μέσα στη φυσαλίδα και στην διεπιφάνεια με αντιδράσεις πυρόλυσης και υδροξυλίωσης, είτε στο σώμα του διαλύματος με

οξειδωτική αποικοδόμηση από ρίζες υδροξυλίου και υπεροξειδίου του υδρογόνου. Η έκταση της οξείδωσης σ' αυτό το στάδιο περιορίζεται από την ποσότητα των ελευθέρων ριζών  $\text{HO}^\bullet$  που υπάρχουν στο διάλυμα, που αυτή περιορίζεται από το χρόνο ζωής των ελευθέρων ριζών, από την διάρκεια κατάρρευσης των φυσαλίδων, καθώς και από την γεωμετρία του αντιδραστήρα [17].

Γενικά ισχύει ότι υδρόφιλες και μη πτητικές οργανικές ενώσεις καταστρέφονται μέσω αντιδράσεων ελευθέρων ριζών στην διεπιφάνεια αερίου/υγρού ή στο κύριο σώμα του διαλύματος, ενώ υδρόφοβες και πτητικές ενώσεις διασπώνται θερμικά μέσα ή στην διεπιφάνεια των φυσαλίδων [17].

Τα περισσότερο σημαντικά αποτελέσματα του φαινομένου της σπηλαιώσης παρατηρούνται όταν η συχνότητα των κυμάτων είναι ίση με την συχνότητα συντονισμού της φυσαλίδας. Η ακτίνα συντονισμού μιας φυσαλίδας που διεγείρεται από κύματα χαμηλής συχνότητας αναφέρεται να είναι  $\sim 170 \mu\text{m}$  (στα 20 kHz) και οι κοιλότητες που παγιδεύουν τέτοιες φυσαλίδες θεωρούνται σταθερές ή μεγάλου χρόνου ζωής (γύρω στα 10  $\mu\text{s}$ ). Σε αυτού του είδους της κοιλότητας, το στάδιο της κατάρρευσης καθυστερεί μέχρι να παρέλθει ένας αριθμός κύκλων συμπύκνωσης και αραίωσης, κατά την διάρκεια των οποίων επαρκείς όγκοι πτητικών συστατικών και ατμών του διαλύτη μέσα στο υγρό μπορούν να εισέλθουν στην αέρια φάση. Η καθυστερημένη ανάπτυξη και η μακρά διάρκεια κατάρρευσης των γεμισμένων με αέρια φυσαλίδων επιτρέπουν την απομάκρυνση των ριζών και την επαναντίδραση τους στην διεπιφάνεια με αποτέλεσμα να αναστέλλεται η μεταφορά των ριζών υδροξυλίου στον κύριο όγκο του διαλύματος. Οι αντιδράσεις αποικοδόμησης λοιπόν λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό και στη διεπιφάνεια των φυσαλίδων (όπου η πίεση και η θερμοκρασία είναι αρκετά υψηλές) και γι' αυτό το λόγο ευνοείται η αποικοδόμηση των πτητικών και υδρόφοβων ενώσεων, οι οποίες εύκολα διαχέονται στο εσωτερικό της φυσαλίδας [17].

Αντιθέτως, η ακτίνα συντονισμού των φυσαλίδων που διεγείρονται από μεσαίας συχνότητας κύματα υπερήχων (300-1000 kHz) είναι εξαιρετικά μικρά (4.6  $\mu\text{m}$  στα 500 kHz). Σε αυτή την περίπτωση γίνεται σχηματισμός μη σταθερών κοιλοτήτων πολύ μικρού χρόνου ζωής (0,4  $\mu\text{s}$  κατά μέσο όρο), που κατά κύριο λόγο είναι κενές ή γεμάτες με ατμό. Οι θερμοκρασίες και οι πιέσεις που αναπτύσσονται είναι πολύ υψηλότερες από αυτές στις σταθερές κοιλότητες και μεγαλύτερες ποσότητες ενέργειας απελευθερώνονται στο σώμα του διαλύματος κατά τη διάρκεια

της αστραπιαίας και βίαιης κατάρρευση τους. Επιπλέον, οι κοιλότητες είναι τόσο μικρής διάρκειας και η καταστροφή τους είναι τόσο αστραπιαία, που ο χρόνος για αντιδράσεις απομάκρυνσης των ριζών στην φυσαλίδα ή στην διεπιφάνεια είναι ανεπαρκής. Κατά συνέπεια, οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στην διεπιφάνεια αερίου/υγρού και στον κύριο όγκο του διαλύματος και τα μεσαίας συχνότητας κύματα υπερήχων ευνοούν την καταστροφή μη πτητικών και υδρόφιλων ενώσεων. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στην υψηλή πιθανότητα μεταφοράς των ριζών υδροξυλίου στο σώμα του διαλύματος, κατά τη διάρκεια του σταδίου της κατάρρευσης των ακουστικών σπηλαίων [17].

Είναι, λοιπόν, προφανές ότι η επιλογή της κατάλληλης ζώνης συχνότητων των υπερήχων έχει εξαιρετική σημασία για την επίτευξη του επιθυμητού βαθμού καταστροφής των ρυπαντικών ουσιών. Η επιλογή βασίζεται πρωταρχικά στις φυσικοχημικές ιδιότητες των συστατικών, όπως η τάση ατμών (ή η σταθερά του Henry), η διαλυτότητα και ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού. Οι υδροφοβικές χημικές ενώσεις με υψηλές τάσεις ατμών εμφανίζουν ισχυρή τάση να διαχέονται στο εσωτερικό της φυσαλίδας στην αέρια φάση και οπότε η καταστροφή τους γίνεται στην διεπιφάνεια αερίου/υγρού και/ή μέσα στην φυσαλίδα. Έτσι, τα υδατικά διαλύματα που εμπεριέχουν πτητικούς ρυπαντές θα πρέπει να εκτίθενται σε υπέρηχους υψηλής ισχύος (μέσω των οποίων δημιουργούνται σταθερά σπήλαια μακράς ζωής), ώστε να ευνοείται η πρόκληση θερμικών και οξειδωτικών αποτελεσμάτων και στην διεπιφάνεια αερίου/υγρού. Αντίθετα, τα υδρόφιλα συστατικά με χαμηλή τάση ατμών και χαμηλές συγκεντρώσεις εμφανίζουν την τάση να παραμένουν στο κύριο σώμα του διαλύματος εξαιτίας των απωστικών δυνάμεων που ασκούνται από και προς τις υδρόφοβες επιφάνειες των φυσαλίδων. Η μεταφορά αυτή των ριζών στο σώμα του μέσου, όπως έχει ήδη αναφερθεί, θα είναι μέγιστη όταν η κατάρρευση της φυσαλίδας θα είναι γρήγορη, όταν δηλαδή θα εφαρμόζονται υπέρηχοι μεσαίας συχνότητας. Επίσης, σε αυτή την συχνότητα και για υψηλές συγκεντρώσεις τέτοιων ενώσεων παρατηρείται και καταστροφή μέσω θερμικής διάσπασης, με τον σχηματισμό προϊόντων πυρόλυσης μαζί με υδροξυλιωμένες ενδιάμεσες ενώσεις κατά την εφαρμογή υπερήχων στα 300-500 kHz. Σε αυτή την περίπτωση τα μη πτητικά συστατικά μετακινούνται προς την φυσαλίδα και/ή συσσωρεύονται στη διεπιφάνεια της φυσαλίδας/υγρού. Η πιθανή, λοιπόν, περιοχή για θερμική διάσπαση των μη πτητικών ενώσεων είναι η διεπιφάνεια της φυσαλίδας,

στην οποία οι ενώσεις προσροφούνται κατά τον σχηματισμό και την ανάπτυξη των ακουστικών σπηλαίων [17].

Το κύριο ενδιαφέρον των επιστημόνων που ασχολούνται με συστήματα υπερήχων είναι η επίτευξη μέγιστων αποδόσεων στις χημικές αντιδράσεις και η μέγιστη καταστροφή των ρυπαντικών παραγόντων στις βέλτιστες συνθήκες. Η έρευνα και η ανάπτυξη των συστημάτων υπερήχων επέδειξε την σπουδαιότητα δύο βασικών στρατηγικών για την επίτευξη της μέγιστης αποδοτικότητας. Αυτές είναι η βελτιστοποίηση της παροχής ισχύος και των τεχνικών χαρακτηριστικών του αντιδραστήρα και η διέγερση του φαινομένου της σπηλαιώσης. Η πρώτη στρατηγική απαιτεί μια προσέγγιση σε κάποια μηχανικά, τεχνικά χαρακτηριστικά (όπως η επιλογή του μετατροπέα κ.α.) και η δεύτερη στρατηγική, η αύξηση δηλαδή της σπηλαιώσης ώστε να μεγιστοποιηθούν οι χημικές αντιδράσεις, αναφέρεται στην προσθήκη διαφόρων αερίων και στερεών στο σύστημα ώστε να ελεγχθεί και να συγκριθεί η αποτελεσματικότητά τους στην αύξηση των ρυθμών και της απόδοσης των αντιδράσεων [17].

Τα καθαρά υδατικά μέσα εμφανίζουν πολύ υψηλό όριο σπηλαιώσεων που μπορούν να δεχτούν. Ισχύει ότι στα καθαρά υδατικά μέσα είναι δύσκολη η δημιουργία φυσαλίδων και κάθε είδος ακαθαρσίας ως παρεμβολή στη δομή ενός υγρού μέσου ευνοεί το φαινόμενο της σπηλαιώσης. Τα διαλυμένα αέρια λειτουργούν μέσα στο διάλυμα ως πυρήνες για τον σχηματισμό κοιλοτήτων και καθώς αυτά απομακρύνονται από το μίγμα αντίδρασης μετά την κατάρρευση των φυσαλίδων, γίνεται δυσκολότερα η έναρξη του φαινομένου σπηλαιώσης. Ο πιο εύκολος τρόπος ώστε να ευνοηθεί η σπηλαιώση είναι ο κορεσμός του διαλύματος με κάποιο διαλυτό αέριο, γεγονός που επιταχύνει την δημιουργία κοιλοτήτων με την προσθήκη μεγάλου αριθμού πυρήνων, ενώ παράλληλα αυξάνονται οι συνθήκες κατάρρευσης με την αύξηση της θερμοκρασίας στο εσωτερικό των φυσαλίδων. Επειδή, όμως, το πρώτο αποτέλεσμα της σπηλαιώσης είναι η αφαίρεση αερίου, θα πρέπει να γίνεται συνεχής εισαγωγή αερίου στο διάλυμα σε όλη την διάρκεια της διεργασίας, ώστε να διατηρούνται οι αναγκαίες επιθυμητές συνθήκες. Η επιλογή του αερίου είναι πολύ σημαντική, επειδή η τελική θερμοκρασία της υπό κατάρρευση φυσαλίδας συνδέεται (με εκθετική συνάρτηση) με μια παράμετρο του αερίου, που καλείται 'πολυτροπικός λόγος', και είναι ο λόγος των ειδικών θερμοτήτων  $C_p/C_v$  των αερίων που περιέχονται στην φυσαλίδα. Επίσης, σημαντική είναι και η φύση των αερίων κορεσμού, εξαιτίας

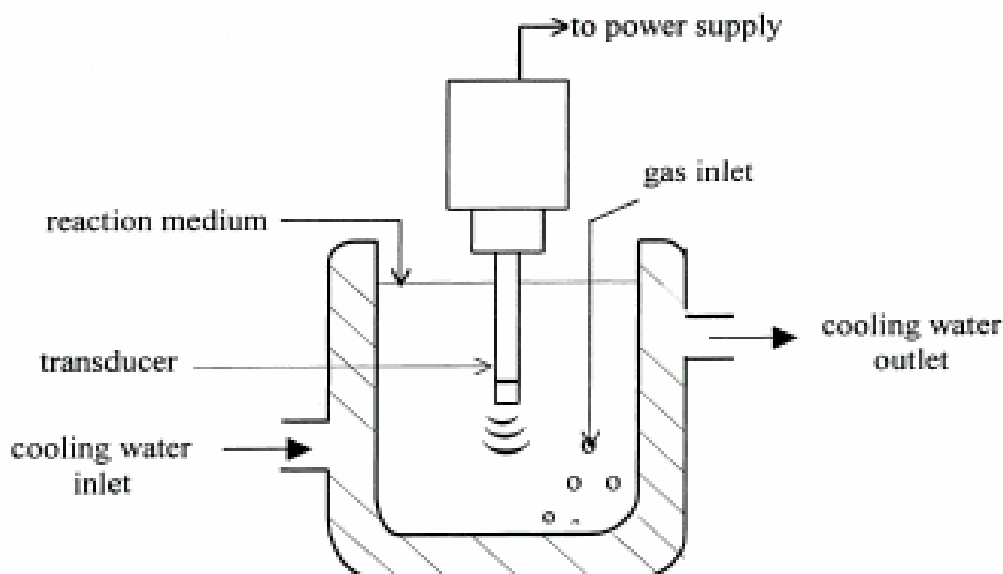
της αντίστροφης σχέσης που υπάρχει μεταξύ της θερμικής αγωγιμότητας ενός αερίου και της θερμοκρασίας που αναπτύσσεται μέσα στη φυσαλίδα. Ακόμα, μια άλλη συνηθισμένη μέθοδος για την ενίσχυση του φαινομένου της σπηλαίωσης είναι η προσθήκη στερεών καταλυτών στο μέσο της αντίδρασης, όπως γυάλινα σφαιρίδια,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και ταλκ. Η παρουσία τέτοιων υλικών έχει αναφερθεί ως ιδιαίτερα χρήσιμη για την διάσπαση των ενώσεων και για την ενεργοποίηση και την αλλαγή των χημικών ιδιοτήτων της επιφάνειας του καταλύτη κατά την διάρκεια της εφαρμογής των υπερήχων στο υγρό μέσο [17].

#### **4.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΥΠΕΡΗΧΩΝ**

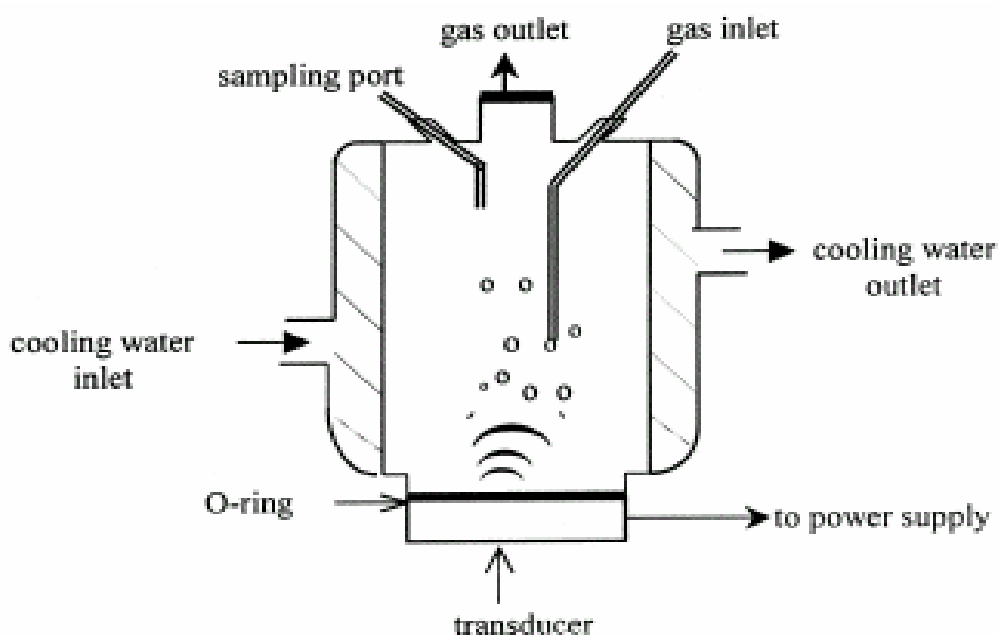
Τα αρχικά βήματα, πριν την εφαρμογή, είναι η εκλογή του υλικού, του εξοπλισμού και του εξαρτήματος που θα παράγει τους υπέρηχους, και βέβαια η σχεδίαση και η τεχνική συναρμολόγηση του αντιδραστήρα. Για βέλτιστα αποτελέσματα, είναι πού σημαντικό τα ζητήματα αυτά να επιλύονται με συνεργασία μεταξύ του ερευνητή και του κατασκευαστή. Τα πειραματικά σχέδια έχουν συνήθως συγκεκριμένους προσδιορισμένους στόχους, αλλά μπορεί να έχουν και μεγαλύτερο εύρος εφαρμογών, ανάλογα με την συχνότητα λειτουργίας, η οποία καθορίζει τον τύπο της συσκευής υπερήχων που είναι συμβατή με το μέσο αντίδρασης και τις ρυπαντικές ουσίες που επιθυμείται να αντιμετωπιστούν [17].

Τυπικά σχέδια αντιδραστήρων που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές εργαστηριακής κλίμακας για την αντιμετώπιση ρυπαντικών παραγόντων παρουσιάζονται στις παρακάτω εικόνες (Εικόνες 7 και 8) [17].

Η δημιουργία των συνθηκών για την πρόκληση των χημικών αντιδράσεων με χρήση υπερήχων στις περιβαλλοντικές διεργασίες αποικοδόμησης οδηγεί στην καταστροφή των ρυπαντικών ουσιών, είτε άμεσα διαμέσου αντιδράσεων θερμικής αποικοδόμησης, είτε έμμεσα από την παραγωγή ή/και την διέγερση ριζών υδροξυλίου σε διεργασίες εξελιγμένης οξειδωσης. Αν οι τεχνικές χρήσης υπερήχων χρησιμοποιούνται σε περιβαλλοντικές εφαρμογές ως στάδια περαιτέρω επεξεργασίας για την απομάκρυνση δύσκολα αποικοδομήσιμων ενώσεων, τότε θα απαιτείται κυρίως η χρήση υπερήχων μεσαίας συχνότητας, αφού τέτοιου είδους χημικές ενώσεις είναι συνήθως μακρομόρια με πολύπλοκη δομή και υδροφιλικές ιδιότητες [17].



**ΕΙΚΟΝΑ 7:** Τυπικός αντιδραστήρας υπερήχων με ηχόδιο (*horn type*) για την παραγωγή χαμηλής συχνότητας κυμάτων στο μέσο της αντίδρασης για πτητικές ενώσεις



**ΕΙΚΟΝΑ 8:** Τυπικός αντιδραστήρας υπερήχων τύπου πλάκας (*plate type*) για την παραγωγή υψηλής συχνότητας κυμάτων από τον πυθμένα για μη πτητικές ενώσεις

#### 4.5 ΧΡΗΣΗ ΥΠΕΡΗΧΩΝ ΚΑΙ PAHS

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών, ιδιαίτερη προσοχή έχει δοθεί στις εξελιγμένες και θερμοχημικές διαδικασίες (τεχνικές) οξείδωσης για την καταστροφή των διάφορων οργανικών ρύπων, που βρίσκεται συνήθως στα ύδατα και στα υδάτινα απόβλητα. Αν και διαδικασίες, όπως η χρήση UV ακτινοβολίας, η οξείδωση υπεροξειδίου υδρογόνου, η ozonation, η οξείδωση υγρού αέρα και η ηλεκτροχημική οξείδωση, έχουν ερευνηθεί περιεκτικά και έχουν υιοθετηθεί στην αποκατάσταση του ύδατος, σχετικά λίγες μελέτες παρουσιάζουν την χρήση του συστήματος υπερήχων ως πιθανή τεχνολογία επεξεργασίας. Στις μελέτες αυτές, οι προσπάθειες έχουν επικεντρωθεί στην αναζήτηση της περιοχής στην οποία γίνεται η αποικοδόμηση των PAHs, καθώς του προσδιορισμού του επικρατέστερου μηχανισμού αποικοδόμησης, αλλά και στην επίδραση διαφόρων χημικών ουσιών στον ρυθμό αποικοδόμησής τους.

Η αποικοδόμηση των ρύπων σε υδάτινη φάση με χρήση υπερήχων εμφανίζεται γενικά ως αποτέλεσμα της σπηλαιώσης των φυσαλίδων και περιλαμβάνει διάφορες αντιδράσεις και ζώνες αντιδράσεων, όπως η πυρόλυση μέσα στη φυσαλίδα ή/και στην διεπιφάνεια φυσαλίδας-υγρού και οι προκαλούμενες αντιδράσεις από ρίζες υδροξυλίου στην διεπιφάνεια φυσαλίδας-υγρού ή/και στον κύριο όγκο του διαλύματος [18]. Όπως έχει αναφερθεί σε μια πρόσφατη μελέτη, η διαδικασία είναι σε θέση να αποικοδομήσει αποτελεσματικά διάφορες ενώσεις, όπως οι φαινόλες, οι χλωροφαινόλες, οι νιτροφαινόλες, τα πολυχλωριωμένα διφαινόλια, τα chloroaromatics, τα φυτοφάρμακα, οι χρωστικές ουσίες, τα CFCs, οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες και διάφορες επιφανειοδραστικές, που συναντώνται σε σχετικά αραιά διαλύματα (χαρακτηριστικά στην περιοχή των micro-, σε mili- molar) [19].

Είναι αξιοσημείωτο ότι σχετικά λίγες μελέτες έχουν ασχοληθεί με την αποικοδόμηση πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs) με χρήση υπερήχων, που είναι γνωστοί τοξικοί και επικίνδυνοι ρύποι. Οι PAHs, μια κατηγορία περιβαλλοντικών ρύπων που προέρχονται κυρίως από την ελλιπή καύση φυσικών καυσίμων, εισάγονται στα υπόγεια νερά και τα επιφανειακά ύδατα μέσω διαδικασιών έκπλυσης. Ενώ η διαλυτότητά τους είναι γενικά αρκετά χαμηλή και μειώνεται συνήθως με το αυξανόμενο μοριακό βάρος, η επικινδυνότητά τους μπορεί να είναι σχετικά υψηλή, κάνοντας κατά συνέπεια την παρουσία τους στον κύκλο ύδατος έναν



οξύ και χρόνιο κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία και την περιβαλλοντική ποιότητα. Οι Wheat και Tumeo μελέτησαν την αποικοδόμηση του φαινανθρενίου (phenanthrene) και του διφαινυλίου (diphenyl) με την χρήση υπερήχων σε αερισμένα υδάτινα διαλύματα με την παρουσία ιόντων σιδήρου  $\text{Fe}^{3+}$  [20]. Σε περαιτέρω μελέτες, μελετήθηκαν η αποικοδόμηση με χρήση υπερήχων του ανθρακενίου (anthracene), του φαινανθρενίου (phenanthrene) και του πυρενίου (pyrene) στα 20 kHz με έμφαση στην επίδραση των συστατικών της μήτρας (π.χ. φουλβικό και βενζοϊκό οξύ, πεντανόλη, πεντάνιο και νιτρικό dodecyl θειικό άλας) και των εξαγνισμένων αερίων (π.χ. άζωτο και οξυγόνο) στην κινητική της αποικοδόμησης των PAHs [21,22]. Σε μια άλλη έρευνα μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων συνθηκών λειτουργίας (όπως η επίδραση του pH, η ένταση των υπερήχων, η αναλογία νερού:αιθανόλης) και της παρουσίας συστατικών της μήτρας (όπως υπεροξειδίο του υδρογόνου) και εξαγνισμένων αερίων (όπως αργό) στην σονοχημική αποικοδόμηση του φαινανθρενίου (phenanthrene), του ανθρακενίου (anthracene), του πυρενίου (pyrene), του κορονενίου (coronene), του 1-μεθυλναφθαλενίου (1-methylnaphtalene) και του 1,12-βενζοπερυλενίου (1,12-benzoperylene) στα 20 kHz σε μίγματα νερού:αιθανόλης [23]. Έχουν μελετηθεί, ακόμα, η αποικοδόμηση με χρήση υπερήχων του φαινανθρενίου (phenanthrene) στα 30 kHz με έλεγχο της επιρροής των παραμέτρων όπως η εφαρμοσμένη δύναμη, η θερμοκρασία υγρής φάσης και το φως [24].

Κάποια γενικά συμπεράσματα που εξήχθηκαν από κάποιες από τις παραπάνω μελέτες είναι ότι η αποικοδόμηση των PAHs κατά την χρήση υπερήχων θεωρείται ότι είναι κινητικής ψευδοπρώτης τάξης και ότι γενικά η προσθήκη κάποιων ουσιών προκαλεί μείωση της κινητικής σταθεράς αποικοδόμησης των PAHs. Λαμβάνοντας υπόψιν και τις φυσικοχημικές ιδιότητες των προστιθέμενων συστατικών, προκύπτει ότι η αποικοδόμηση των PAHs συμβαίνει κατά κύριο λόγο στις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στο σώμα του διαλύματος και σε πολύ μικρότερο βαθμό στην αέρια φάση στο εσωτερικό των φυσαλίδων. Γενικά, η αποικοδόμηση με υπέρηχους υδροφοβικών ρυπαντικών ουσιών μπορεί να ανασταλθεί σημαντικά από την παρουσία άλλων διαλυμένων ενώσεων. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι τα διάφορα συστατικά του περιβάλλοντος απομακρύνουν ενεργές ενδιάμεσες ενώσεις με αποτέλεσμα να εμποδίζουν την αποικοδόμηση των PAHs ή στο ότι η παρουσία επιπρόσθετων διαλυμένων ενώσεων μεταβάλλει την διαδικασία σπηλαίωσης ή στο ότι οι διαλυμένες ουσίες του περιβάλλοντος ίσως να εμποδίζουν την πρόσβαση των PAHs στις περιοχές σπηλαίωσης. Η τελευταία εξήγηση πιστεύεται να είναι και η πιο

πιθανή. Οι ρίζες του υδροξυλίου, που υπάρχουν συνήθως κατά την διάρκεια εφαρμογής υπερήχων στα εξεταζόμενα υδατικά διαλύματα, δεν συναντώνται σε ικανές ποσότητες, ώστε να προσμετρηθούν στον βαθμό αποικοδόμησης των PAHs. Αυτό το συμπέρασμα, μαζί με την παρατήρηση ενός πολικού προϊόντος που εμφανίζεται να είναι το ίδιο με το φωτοχημικό προϊόν, οδηγεί στην άποψη ότι οι αντιδράσεις πυρόλυσης ή/και καύσης που πραγματοποιούνται μέσω κατιονικών ριζών PAHs είναι ο επικρατέστερος μηχανισμός αποικοδόμησης στην διάσπαση των PAHs σε υγρά διαλύματα με υπέρηχους [21,22].

---

## Πειραματικό μέρος

---

## **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ, ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ**

#### **5.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ**

Γενικά, τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων είναι τα ακόλουθα:

- ♦ Πρότυπα διαλύματα των naphthalene, acenaphthylene ή phenanthrene
- ♦ Ακετονικό διάλυμα με acenaphthene-d<sub>10</sub>, phenanthrene-d<sub>10</sub> και chrysene-d<sub>12</sub>
- ♦ Ακετονιτρίλιο και ακετόνη
- ♦ 1-βουτανόλη (1-Butanol)
- ♦ Ένυδρος θειικός σίδηρος (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O)
- ♦ Χλωριούχο νάτριο (NaCl)
- ♦ Απιονισμένο νερό

Αποθεμάτα πρότυπων διαλυμάτων που περιέχουν τα naphthalene, acenaphthylene ή phenanthrene σε μια συγκέντρωση 500 µg/ml σε ακετονιτρίλιο (>99% καθαρότητα, αγορασμένα από την Aldrich-Chemie GmbH & Co, Steinheim, Germany) χρησιμοποιήθηκαν για την προετοιμασία των υδάτινων εμβολιασμένων διαλυμάτων που περιέχουν είτε ίσες συγκεντρώσεις και των τριών PAHs (σε συγκέντρωση 50 ή 100 µg/L το καθένα), είτε κάθε PAH μόνο του (σε συγκεντρώσεις 150 ή 450 µg/L). Ένα ακετονικό διάλυμα 500 µg/ml με acenaphthene-d<sub>10</sub>, phenanthrene-d<sub>10</sub> και chrysene-d<sub>12</sub>, που αγοράστηκε από την Supelco (Sigma-Aldrich Chemie), χρησιμοποιήθηκε ως εσωτερικό πρότυπο διάλυμα (internal standard solution). Το απιονισμένο νερό που χρησιμοποιήθηκε για την προετοιμασία των δειγμάτων λήφθηκε από ένα σύστημα καθαρισμού ύδατος που προμηθεύτηκε από την εταιρία Barnstead/Thermolyne (EASYpure® RF). Η 1-βουτανόλη, το FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O και το NaCl που χρησιμοποιήθηκαν ως σωματίδια της μήτρας κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αποικοδόμησης με χρήση υπερήχων, αγοράστηκαν από την LabScan,

Lancaster και Merck αντίστοιχα. Όλοι οι οργανικοί διαλύτες ήταν της ποιότητας Suprasolv και αγοράστηκαν από την Merck. Τα δύο πρότυπα διαλύματα διατηρήθηκαν κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες (περίπου 4°C) και σε σκοτεινή περιοχή.

## **5.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΥΠΕΡΗΧΩΝ**

Τα περισσότερα από τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε συχνότητα υπερήχων 80 kHz. Σε αυτήν την περίπτωση, μια συσκευή (γεννήτρια) υπερήχων Ultrason 250 (LabPlant Ltd, UK) με ηχόδιο (horn-type), ικανή να λειτουργεί είτε συνεχώς είτε με παλμικό τρόπο (pulse mode) με μεταβλητή δυνατότητα ρύθμισης της ισχύος εξόδου μέχρι 150 W, χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα με εφαρμογή υπερήχων. Για εκείνα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε συχνότητα 24 kHz, χρησιμοποιήθηκε μια συσκευή υπερήχων UP 400S (Dr Hielscher GmbH, Germany) με ηχόδιο, ικανή να λειτουργεί είτε συνεχώς είτε με παλμικό τρόπο με μεταβλητή δυνατότητα ρύθμισης της ισχύος εξόδου μέχρι 300 W. Σε καθεμία περίπτωση, η διάδοση των κυμάτων υπερήχων στο υγρό μέσο γίνεται με την βοήθεια ενός ανοξείδωτου μακρόστενου αισθητήρα από μίγμα τιτανίου με διάμετρο 7 mm. Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν στο εσωτερικό μιας κυλινδρικής γυάλινης διάταξης (δοχείο χωρητικότητας 200 ml) η οποία παραμένει κλειστή κατά τη διάρκεια της υπερηχητικής ακτινοβολίας. Η διάταξη αυτή βυθίστηκε σε λουτρό ύδατος που είναι συνδεδεμένο με μια μονάδα ελέγχου θερμοκρασίας (Polystat cc2, Huber, Germany). Για να αποφευχθούν οποιεσδήποτε φωτοχημικές αντιδράσεις, το γυάλινο δοχείο καλύφθηκε με αλουμινόχαρτο κατά την διάρκεια της διεξαγωγής των πειραμάτων.

Στις παρακάτω εικόνες (Εικόνες 9 και 10) παρουσιάζεται η διάταξη του αντιδραστήρα υπερήχων που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων για την αποικοδόμηση των PAHs, στην συγκεκριμένη μελέτη.



**ΕΙΚΟΝΕΣ 9 ΚΑΙ 10:** Αντιδραστήρας υπερήχων με ηχόδιο (Ultrason 250, LabPlant Ltd)

### 5.3 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

Τα δείγματα που προήλθαν περιοδικά (σε τακτά καθορισμένα χρονικά διαστήματα) από την γυάλινη διάταξη της συσκευής υπερήχων αναλύθηκαν όσον αφορά στην συγκέντρωση σε PAHs με τη βοήθεια της μεθόδου της μικροεκχύλισης στερεάς φάσης (SPME) σε συνδυασμό με την αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μαζών (GC/MS). Η συσκευή SPME και η ίνα των 100  $\mu\text{m}$  PDMS που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση προμηθεύτηκαν από την Supelco (Bellefonte, PA, USA). Η ίνα προετοιμάστηκε στην αρχή κατάλληλα (conditioning) σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή. Η οργανολογία της αέριας χρωματογραφίας σε συνδυασμό με την φασματομετρία μαζών είναι GCMS-QP5050A της Shimadzu Corporation (Japan), εφοδιασμένη με μηχανισμό έγχυσης διαμοιρασμού/μη διαμοιρασμού.

Έχει πρόσφατα παρουσιαστεί ένα βελτιστοποιημένο πρωτόκολλο για SPME/GC-MS ικανό να τα επίπεδα ιχνών των PAHs στο νερό, ελαχιστοποιώντας παράλληλα και το γενικό χρόνο προετοιμασίας των δειγμάτων και τη χρήση τοξικών οργανικών διαλυτών. Σύμφωνα με αυτό το πρωτόκολλο που περιγράφεται λεπτομερώς σε πρόσφατη δημοσίευση, τα όρια ανίχνευσης είναι 0,01  $\mu\text{g/L}$  για το acenaphthylene και το phenanthrene και 0,02  $\mu\text{g/L}$  για το naphthalene [16].

---

## **Αποτελέσματα-Συζήτηση αποτελεσμάτων**

---



## **ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ**

### **6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

#### **6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

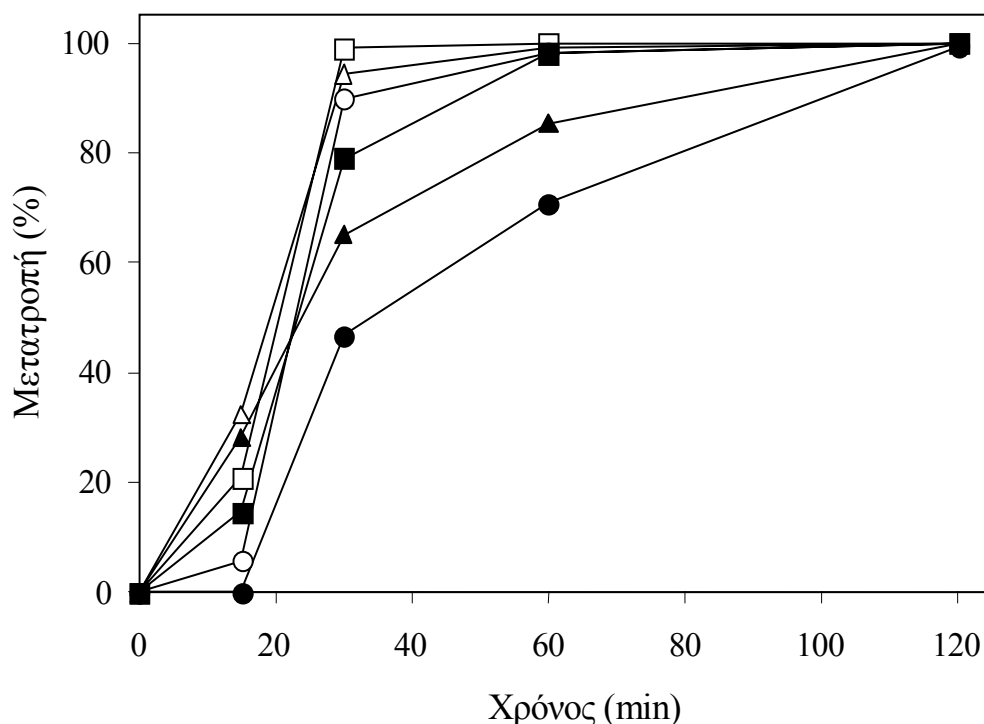
Μετά την εφαρμογή των υπερήχων στα υδατικά διαλύματα των PAHs, τα δείγματα που ελήφθησαν αναλύθηκαν με SPME/GC-MS και έτσι αποδόθηκε η σχέση της συγκέντρωσης-χρόνου των επιλεγμένων PAHs και έγιναν οι γραφικές παραστάσεις της μετατροπής του μίγματος των τριών PAHs και του κάθε PAH ξεχωριστά ως προς τον χρόνο εφαρμογής των υπερηχητικών κυμάτων. Με αυτόν τον τρόπο κατανοείται με την βοήθεια των γραφικών παραστάσεων η ικανότητα διάσπασης, αποικοδόμησης των PAHs από την εφαρμογή υπερήχων σε υδατικά διαλύματα.

Σε συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας (αρχικές συγκεντρώσεις των 150, 300 και 450 µg/L, θερμοκρασίες στους 20 και 40 °C, εφαρμοζόμενη ισχύς στα 45, 75 και 150 W και συχνότητες υπερήχων στα 24 και 80 kHz), όλοι οι PAHs παρουσίασαν ευαισθησία στην επεξεργασία με εφαρμογή υπερήχων και, στις περισσότερες περιπτώσεις, πλήρης αποικοδόμηση θα μπορούσε να επιτευχθεί μέχρι τα 120 λεπτά της επεξεργασίας. Τα γραφήματα και τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω.

#### **6.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ**

Το παρακάτω διάγραμμα (Γράφημα 1) παρουσιάζει τη μετατροπή του μίγματος των τριών PAHs υπό την εφαρμογή υπερήχων σε σχέση με τον χρόνο κατεργασίας με υπέρηχους σε 80 kHz, 150 W, 20°C και ολικές αρχικές συγκεντρώσεις σε 150 και 300 µg/L. Όπως φαίνεται, όλοι οι PAHs αποικοδομούνται εύκολα στις προκείμενες συνθήκες και πλήρης απομάκρυνση μπορεί να επιτευχθεί μέσα σε 60-120 min της εφαρμογής υπερήχων. Εν τούτοις, η μετατροπή εμφανίζεται να μειώνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης και αυτό εκδηλώνεται

περισσότερο κατά τη διάρκεια των αρχικών σταδίων της διαδικασίας.



**ΓΡΑΦΗΜΑ 1:** Μετατροπή του μίγματος των PAHs κατά την αποικοδόμηση με χρήση

υπερήχων σε 80 kHz, 150 W, 20 °C και ποικίλες ολικές αρχικές

συγκεντρώσεις

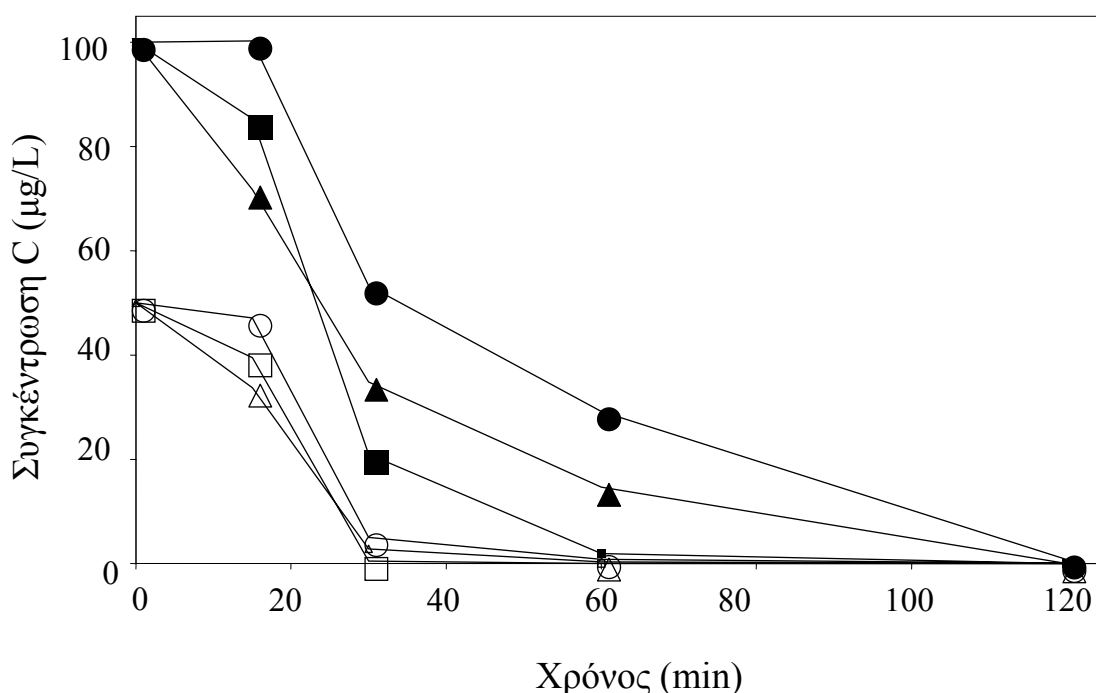
-Δ, -▲- naphthalene, -□-, -■- acenaphthylene, -○-, -●-phenanthrene

Ανοιχτά σύμβολα: 150 μg/L

Κλειστά σύμβολα: 300 μg/L

Η μείωση των ρυθμών μετατροπής σε υψηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις αξίζει να σημειωθεί, αλλά επιπλέον πρέπει να τονιστεί ότι ο συνολικός αριθμός των μορίων PAHs που αποδομούνται αυξάνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης. Αυτό φαίνεται καθαρά και στο παρακάτω διάγραμμα (Γράφημα 2). Το Γράφημα 2 παρουσιάζει την μεταβολή της συγκέντρωσης των τριών PAHs σε μίγμα υπό την εφαρμογή υπερήχων σε σχέση με τον χρόνο κατεργασίας με υπέρηχους σε 80 kHz, 150 W, 20°C και ολικές αρχικές συγκεντρώσεις σε 50 και 100 μg/L. Όπως αναμένεται, ο ολικός αριθμός των PAHs που αποικοδομούνται αυξάνεται σε υψηλότερη αρχική συγκέντρωση και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι υπάρχει μεγάλος

αριθμός μορίων PAHs διαθέσιμων για αποδόμηση. Ενδεικτικά μπορούμε να παρατηρήσουμε στο διάγραμμα ότι στα 15 min και για το Np έχουν καταστραφεί στην περίπτωση αρχικής συγκέντρωσης 100  $\mu\text{g/L}$  περίπου 28.23, ενώ στην περίπτωση αρχικής συγκέντρωσης 50  $\mu\text{g/L}$  το ποσοστό είναι μικρότερο αφού έχουν καταστραφεί περίπου 16.25. Βέβαια, θα περίμενε κανείς μεγαλύτερες διαφορές μεταξύ των ποσοτήτων των PAHs των δύο διαφορετικών αρχικών συγκεντρώσεων που αποδομούνται, αλλά αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι κάτω από τις παρούσες εργαστηριακές συνθήκες η διαδικασία αποδόμησης είναι αρκετά γρήγορη.



**ΓΡΑΦΗΜΑ 2:** Μεταβολή της συγκέντρωσης των PAHs κατά την αποικοδόμηση με

χρήση υπερήχων σε 80 kHz, 150 W, 20 °C και ποικίλες ολικές αρχικές συγκεντρώσεις

-Δ, -▲- naphthalene, -□-, -■- acenaphthylene, -○-, -●-phenanthrene

Ανοιχτά σύμβολα: 50  $\mu\text{g/L}$

Κλειστά σύμβολα: 100  $\mu\text{g/L}$

Γενικά, η αποικοδόμηση των χημικών ενώσεων με χρήση υπερήχων μπορεί να εμφανιστεί μέσω δύο ευδιάκριτων διαδρομών, και αυτές είναι η οξείδωση από ρίζες υδροξυλίου και η πυρολυτική αποσύνθεση [19]. Οι υδροφοβικές και πτητικές ενώσεις τείνουν να μεταναστεύσουν προς τη φυσαλίδα και να αποικοδομηθούν κυρίως μέσω

των ριζών υδροξυλίου και πυρολιτικών αντιδράσεων που εμφανίζονται στην περιοχή της διεπιφάνειας φυσαλίδας-υγρού και μέσα στην φυσαλίδα, ενώ οι υδρόφιλες και μη πτητικές ενώσεις τείνουν να συσσωρεύσουν στην υγρή φάση, όπου αποικοδομούνται μέσω αντιδράσεων των ριζών υδροξυλίου. Δεδομένου ότι όλοι οι PAHs που εξετάζονται σε αυτήν την μελέτη είναι υδροφοβικοί και ημιπτητικοί, είναι λογικό να υποτεθεί ότι αποικοδομούνται εν μέρει μέσω θερμικών αντιδράσεων που εμφανίζονται μέσα στη φυσαλίδα [2,22].

Ο ακόλουθος πίνακας (Πίνακας 7) παρουσιάζει την επίδραση της ισχύος εξόδου και της συχνότητας των υπερήχων στην αποικοδόμηση του μίγματος των PAHs σε 20°C και 150 µg/L της συνολικής αρχικής συγκέντρωσης. Όπως φαίνεται, η μετατροπή αυξάνεται με την αύξηση της εφαρμοζόμενης ισχύος και της συχνότητα των υπερήχων. Η ευεργετική επίδραση της ισχύος στις ταχύτητες αποικοδόμησης θεωρείται ότι οφείλεται στην αυξανόμενη δραστηριότητα σπηλαίωσης που εμφανίζεται στα υψηλότερα επίπεδα ισχύος. Καθώς η ισχύς αυξάνεται, ο αριθμός των κοιλοτήτων που καταρρέουν αυξάνεται επίσης, οδηγώντας κατά συνέπεια σε ενισχυμένους ρυθμούς αποικοδόμησης. Αυτά τα αποτελέσματα συμφωνούν με τα αποτελέσματα που αναφέρονται από τους Park et al., οι οποίοι διαπίστωσαν ότι ο βαθμός αποικοδόμησης του pyrene μετά από 60 min εφαρμογής υπερήχων στα 20 kHz και στους 25°C διπλασίασε σχεδόν την αύξηση της έντασης της ισχύος από 50 σε 600 W [23].

Στις συνθήκες οι οποίες εφαρμόζονται σε αυτήν την μελέτη, η αύξηση της συχνότητας υπερήχων από 24 έως 80 kHz ασκεί μια θετική επίδραση στην αποικοδόμηση των PAHs. Αν και η επίδραση της συχνότητας είναι ένα σύνθετο ζήτημα που συνδέεται με τη δυναμική του σχηματισμού φυσαλίδων, γενικά θεωρείται ότι οι υπέρηχοι υψηλότερης συχνότητας μπορούν πραγματικά να αυξήσουν τον αριθμό των ελεύθερων ριζών στο σύστημα, επειδή, αν και η δημιουργία κοιλοτήτων είναι λιγότερο βίαια, υπάρχουν περισσότερα φαινόμενα σπηλαίωσης και έτσι περισσότερες ευκαιρίες για την παραγωγή ελευθέρων ριζών [18]. Επιπλέον, δεδομένου ότι η διάρκεια ζωής των φυσαλίδων είναι πιο σύντομη στις υψηλότερες συχνότητες, οι ελεύθερες ρίζες έχουν μεγαλύτερη πιθανότητα να δραπέτεύσουν από τη φυσαλίδα και να μεταναστεύσουν προς τον κύριο (υγρό) όγκο του διαλύματος πριν να υποβληθούν σε οποιεσδήποτε αντιδράσεις ανασυνδυασμού [25].

**ΠΙΝΑΚΑΣ 7**

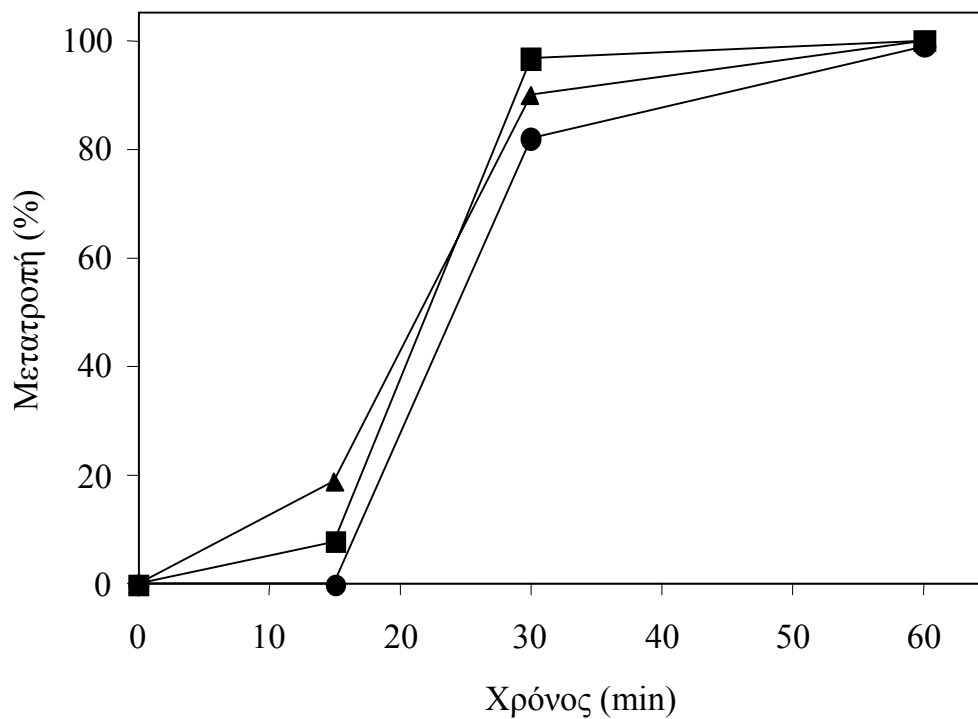
*Επίδραση της ισχύος εξόδου και της συχνότητας υπερήχων στην μετατροπή του μίγματος των PAHs κατά την αποικοδόμηση με εφαρμογή υπερήχων σε 20° C και 150 μg/L ολικής αρχικής συγκέντρωσης*

<b>Πειραματικές συνθήκες</b>	<b>Naphthalene conversion (%)</b>	<b>Acenaphthylene conversion (%)</b>	<b>Phenanthrene conversion (%)</b>
150 W, 80 kHz, 30 min	94.2	99.0	89.8
150 W, 80 kHz, 60 min	99.2	>99.9*	98.2
75 W, 80 kHz, 30 min	60.6	91.6	57.6
75 W, 80 kHz, 60 min	92.2	>99.9*	>99.9*
45 W, 80 kHz, 30 min	39.4	53.2	7.4
45 W, 80 kHz, 60 min	52.8	77.2	58.6
150 W, 24 kHz, 30 min	77.6	80.7	73.8
150 W, 24 kHz, 60 min	84.4	96.6	83.0
75 W, 24 kHz, 30 min	55.7	77.4	32.7
75 W, 24 kHz, 60 min	83.4	87.8	59.9

\* Τιμές κάτω από το όριο προσδιορισμού

Το Γράφημα 3, που απεικονίζεται παρακάτω, παρουσιάζει τη μετατροπή του μίγματος των PAHs με εφαρμογή υπερήχων σε σχέση με τον χρόνο κατεργασίας με υπέρηχους σε 80 kHz, 150 W, 40°C και ολική αρχική συγκέντρωση 150 μg/L. Αν και η πλήρης αποικοδόμηση των PAHs μπορεί να επιτευχθεί μετά από περίπου 60 min στους 40°C, τα αρχικά ποσοστά (δηλαδή μέσα στα πρώτα 15 min) εμφανίζονται να μειώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό το φαινόμενο θεωρείται ότι συνδέεται με την επίδραση της θερμοκρασίας και στο ενεργειακό κατώτατο όριο σχηματισμού των φυσαλίδων και στην ένταση της κατάρρευσης των φυσαλίδων, όπως συζητείται λεπτομερώς και σε άλλη μελέτη [18]. Εν συντομία, η αύξηση των θερμοκρασιών είναι πιθανό να διευκολύνει το σχηματισμό φυσαλίδων λόγω μιας αύξησης της πίεσης ατμού ισορροπίας. Εντούτοις, αυτή η ευεργετική επίδραση αντισταθμίζεται (καταστέλλεται) από το γεγονός ότι οι φυσαλίδες περιέχουν

περισσότερο ατμό που μειώνει την κατάρρευση φυσαλίδων και μειώνει συνεπώς και τη μέγιστη θερμοκρασία ( $T_{\max}$ ).



**ΓΡΑΦΗΜΑ 3:** Μετατροπή του μίγματος των PAHs κατά την αποικοδόμηση με εφαρμογή υπερήχων σε 80 kHz, 150 W, 40 °C και 150 µg/L ολικής αρχικής συγκέντρωσης  
 - ▲ - naphthalene, - ■ - acenaphthylene, - ● - phenanthrene

Επιπλέον, οι αυξανόμενες θερμοκρασίες είναι πιθανόν να ευνοήσουν την απαέρωση της υγρής φάσης, μειώνοντας κατά συνέπεια τον αριθμό των πυρήνων του αερίου που είναι διαθέσιμοι για το σχηματισμό φυσαλίδων. Σε μια πρόσφατη μελέτη, εξετάστηκε η αποικοδόμηση ενός υδάτινου διαλύματος phenanthrene (100 ml) με χρήση υπερήχων σε συχνότητα υπερήχων 30 kHz (που μεταδίδεται μέσω ενός συστήματος υπερήχων με ηχόδιο), σε ισχύ εξόδου 32.5 W και σε αρχική συγκέντρωση 600 µg/L [24]. Το phenanthrene βρέθηκε να αντιστέκεται στην sonochemical αποικοδόμηση στους 20°C, εντούτοις, η αύξηση της θερμοκρασίας του κύριου όγκου στους 40°C οδηγεί σε απομάκρυνση περίπου 80%. Πρέπει να επισημανθεί ότι η επίδραση της θερμοκρασίας στην αποικοδόμηση με εφαρμογή

υπερήχων είναι ένα σχετικά σύνθετο ζήτημα, αρκετά σχετικό με τις ιδιότητες και τις συνθήκες αντίδρασης κάθε συγκεκριμένου συστήματος που μελετάται. Επομένως, δεν είναι παράξενο ότι διάφοροι μελετητές έχουν παρουσιάσει αντιφατικά συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση της θερμοκρασίας [18,19]. Σε ορισμένα συστήματα αντίδρασης, παραδείγματος χάριν, η καθαρή επίδραση της αύξησης στην θερμοκρασία του υγρού ( $T_0$ ) και συνεπώς της ( $T_{max}$ ) προκαλεί αύξηση στους ρυθμούς αποικοδόμησης. Αυτό εμφανίζεται μέχρι το σημείο στο οποίο η επίδραση του cushioning του ατμού αρχίζει να εξουσιάζει το σύστημα και οι περαιτέρω αυξήσεις στην θερμοκρασία της υγρής μάζας οδηγούν σε μειωμένα ποσοστά-ρυθμούς αντίδρασης.

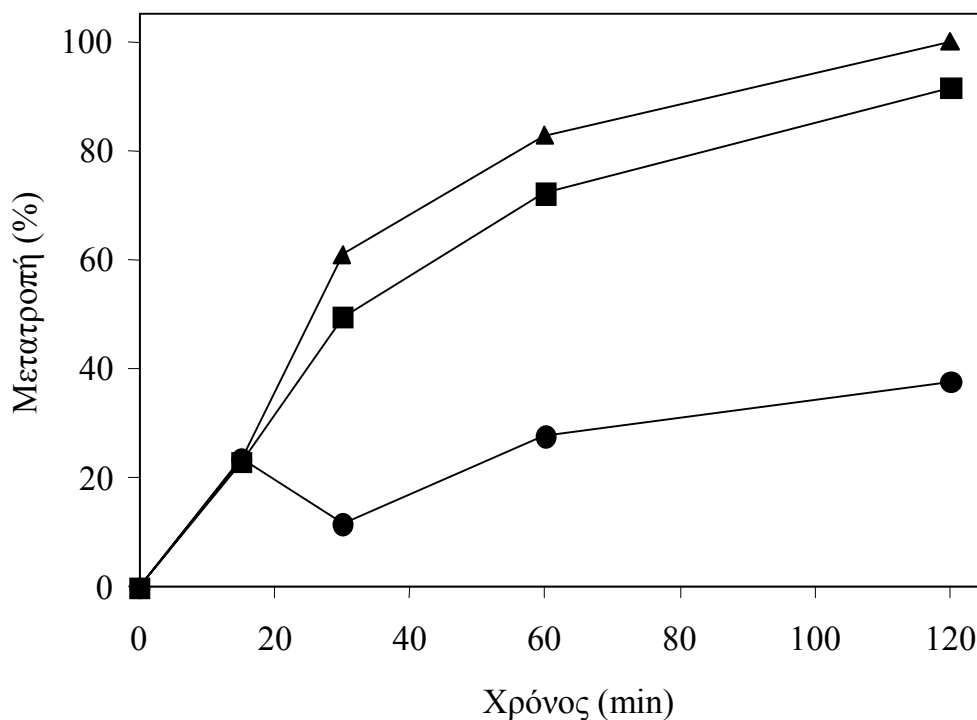
### **6.3 ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ ΥΠΟ ΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΤΗΣ ΜΗΤΡΑΣ**

Η προσθήκη των αναστολέων ριζών αντίδρασης (radical scavengers, συλληπτικές ρίζες, ρίζες καθαριστές ή παγίδες) συχνά επιβεβαιώνει την παρουσία ενός μηχανισμού αλυσίδας ριζών. Οι ρυθμοί αποικοδόμησης των μολυσματικών παραγόντων θα πρέπει να μειωθούν αρκετά με την παρουσία αυτών των ανασταλτικών ριζών, για να προκύψει τελικά το συμπέρασμα ότι περιλαμβάνεται μια αλυσιδωτή αντίδραση ελευθέρων ριζών. Είναι δυνατό να ληφθούν πληροφορίες για τις sonochemical ζώνες αντίδρασης από τον έλεγχο του τύπου της συλληπτικής ρίζας, στην οποία οι ελεύθερες ρίζες βρίσκονται ή παράγονται. Για παράδειγμα, η 1-βουτανόλη είναι μια γνωστή ένωση αναστολέας (συλληπτικό αντιδραστήριο) για την αεριώδη περιοχή ή/και την διεπιφάνεια της φυσαλίδας που καταρρέει, ενώ τα ανόργανα άλατα, όπως ιωδιούχο κάλιο (potassium iodide) ή βρωμιούχο (bromide), κατοικούν στον κύριο υγρό όγκο ή ενδεχομένως στην διεπιφάνεια της δημιουργημένης κοιλότητας της φυσαλίδας [26].

Σε περαιτέρω πειράματα, μελετήθηκε η επίδραση της 1-βουτανόλης στην αποικοδόμηση των PAHs. Το ακόλουθο διάγραμμα (Γράφημα 4) παρουσιάζει τη μετατροπή μίγματος των PAHs με εφαρμογή υπερήχων σε σχέση με τον χρόνο κατεργασίας με υπέρηχους σε 80 kHz, 150 W, 20°C, 150 μg/L της ολικής αρχικής συγκέντρωσης και με την παρουσία 320 μg/L της 1-βουτανόλης.

Όπως σαφώς φαίνεται από τα γραφήματα 1 και 4, η προσθήκη της 1-βουτανόλης οδηγεί σε μείωση των ρυθμών αφαίρεσης αν και, στις προκείμενες

συνθήκες, δεν παρατηρήθηκε πλήρης παρεμπόδιση της αποικοδόμησης των PAHs. Αυτή η πληροφορία δείχνει ότι αν και υπερισχύουν οι αντιδράσεις της υγρής φάσης στην αποικοδόμηση των PAHs, εμφανίζονται επίσης και οι αντιδράσεις αέριας φάσης. Αυτό είναι σύμφωνο και με την εργασία των Laughrey et al. οι οποίοι μελέτησαν τη sonochemical αποικοδόμηση του pyrene, του anthracene και του phenanthrene υπό την παρουσία διάφορων συλληπτικών ριζών (συμπεριλαμβανομένων του χουμικού και βενζοϊκού οξέος, του πεντανίου και της πεντανόλης μεταξύ άλλων) και παρουσίασαν μια παρόμοια τάση στα στοιχεία τους και στα αποτελέσματά τους [22].



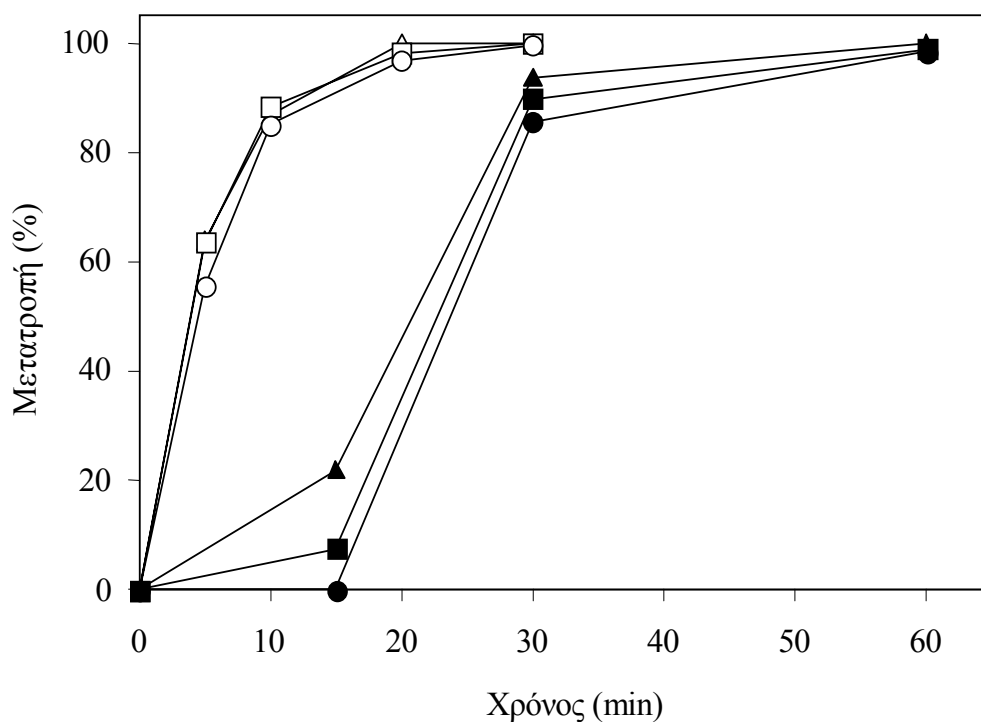
**ΓΡΑΦΗΜΑ 4:** Μετατροπή του μίγματος των PAHs κατά την αποικοδόμηση με εφαρμογή υπερήχων σε 80 kHz, 150 W, 20 °C, 150 μg/L και με την παρουσία 320 μg/L της 1-butanol  
 - ▲ - naphthalene, - ■ - acenaphthylene, - ● - phenanthrene

Κατά τη διάρκεια της υπερηχητικής ακτινοβολίας, οι ρίζες υδροξυλίου που αναπτύσσονται λόγω των θερμολυτικών αντιδράσεων του νερού επανασυνδυάζονται για να σχηματίσουν υπεροξείδιο του υδρογόνου το οποίο τείνει να συσσωρευτεί στο



διάλυμα και, με την μοριακή μορφή του, δεν διαδραματίζει συνήθως έναν σημαντικό ρόλο στην οξειδωση οργανικών ειδών [18]. Για την ενίσχυση της απόδοσης της αποικοδόμησης, είναι επιθυμητή η αποτελεσματικότερη χρησιμοποίηση του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την προσθήκη σιδηρούχου ιόντος, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την προσομοίωση μιας αντίδρασης ομοειδούς με την αντίδραση Fenton. Η σύμπραξη μεταξύ του σιδήρου και του υπερήχου έχει καταδειχθεί σε διάφορες πρόσφατες μελέτες σχετικά με την sonochemical αποικοδόμηση των αλκυλοφαινόλων, του 1,4-διοξανίου, του MTBE και των χλωροφαινόλων [27,28,29,30].

Στο ακόλουθο γράφημα (Γράφημα 5) παρουσιάζεται η μετατροπή του μίγματος των PAHs υπό την εφαρμογή υπερήχων σε σχέση με τον χρόνο κατεργασίας με υπέρηχους σε 80 kHz, 150 W, 20°C, 150 μg/L της ολικής αρχικής συγκέντρωσης και υπό την παρουσία ιόντων  $\text{Fe}^{2+}$ .



**ΓΡΑΦΗΜΑ 5:** Μετατροπή του μίγματος των PAHs κατά την αποικοδόμηση με εφαρμογή υπερήχων σε 80 kHz, 150 W, 20 °C και με την παρουσία  $\text{Fe}^{2+}$

-Δ, -▲- naphthalene, -□-, -■- acenaphthylene, -○-, -●-phenanthrene

Ανοιχτά σύμβολα: 75 mg/L  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Κλειστά σύμβολα: 100 g/L  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Όπως φαίνεται καθαρά από τα γραφήματα 1 και 5, η προσθήκη του  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  σε μια συγκέντρωση 75 mg/L ενισχύει αρκετά την αποικοδόμηση των PAHs, με σχεδόν πλήρη μετατροπή που επιτυγχάνεται μετά από περίπου 20 min εφαρμογής των υπερήχων. Αντίθετα, η προσθήκη του  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  σε μια συγκέντρωση 100 g/L, αν και δεν εμποδίζει την πλήρη αφαίρεση των PAHs, έχει μια καταστρεπτική επίδραση στους αρχικούς ρυθμούς αποικοδόμησης και αυτό οφείλεται ενδεχομένως στο γεγονός ότι μια υπερβολική ποσότητα σιδήρου ενεργεί ως συλληπτικό αντιδραστήριο για τις ρίζες υδροξυλίου. Οι Yim et al. και οι Nagata et al. οι οποίοι μελέτησαν την sonochemical αποικοδόμηση της 4-n-εννεϋλιοφαινόλης (4-n-nonylphenol) και της 3-χλωροφαινόλης (3-chlorophenol) αντίστοιχα σε διάφορες συγκεντρώσεις του  $\text{Fe}^{2+}$  ανέφεραν ότι υπήρξε μια βέλτιστη συγκέντρωση σιδήρου πέρα από την οποία η αποικοδόμηση βρέθηκε να μειώνεται [27,30].

Σε περαιτέρω πειράματα, η αποικοδόμηση των PAHs με εφαρμογή υπερήχων μελετήθηκε σε 80 kHz, 150 W, 20°C, 150 μg/L της ολικής αρχικής συγκέντρωσης και με την παρουσία 100 g/L NaCl. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 8). Ανάλογα με τη φύση των μολυσματικών παραγόντων, η προσθήκη του άλατος στο διάλυμα μπορεί να μειώσει την διαλυτότητά τους και να αυξήσει συνεπώς την υδροφοβικότητά τους λόγω της επίδρασης της εξαλάτωσης. Αυτό αναμένεται να ενισχύσει τη διάχυση των διαλυμένων ουσιών (solutes) από τον κύριο όγκο του διαλύματος στην διεπιφάνεια φυσαλίδας-υγρού, οδηγώντας κατά συνέπεια σε αυξανόμενους ρυθμούς αποικοδόμησης. Οι Seymour και Gupta οι οποίοι μελέτησαν την sonochemical αποικοδόμηση του χλωροβενζολίου, της p-αιθυλφαινόλης (p-ethylphenol) και της φαινόλης σε 20 kHz, ανέφεραν ότι η προσθήκη του NaCl βελτίωσε ουσιαστικά τους ρυθμούς αποικοδόμησης [31]. Αυτό αποδόθηκε στην επίδραση της εξαλάτωσης, ενώ ο ρόλος των χλωριούχων ριζών στην ενίσχυση της οξειδωσης ήταν πιθανά ασήμαντος. Όπως φαίνεται από τους Πίνακες 7 και 8, η προσθήκη NaCl περιόρισε την αρχική αποικοδόμηση των PAHs (δηλαδή μέσα στα πρώτα 15-30 min της αντίδρασης). Μια πιθανή εξήγηση θα ήταν ότι η προσθήκη του άλατος στο μίγμα αντίδρασης οδηγεί στην μείωση της πίεση ατμών και στην αύξηση της επιφανειακής τάσης, και οι δύο από τις οποίες τείνουν να μειώσουν τον αριθμό φυσαλίδων που διαμορφώνονται. Αυτή η υπόθεση υποστηρίζεται από την εργασία των Chen και Smirniotis που επίσης διαπίστωσαν ότι η προσθήκη NaCl ή  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  είχε μια καταστρεπτική επίδραση στην sonochemical αποικοδόμηση της φαινόλης σε 20 kHz [32].

**ΠΙΝΑΚΑΣ 8**

*Μετατροπή του μίγματος των PAHs κατά την αποικοδόμηση με εφαρμογή υπερήχων σε 80 kHz, 150 W, 20 °C, 150 µg/L ολικής αρχικής συγκέντρωσης και με την παρουσία 100 g/L NaCl*

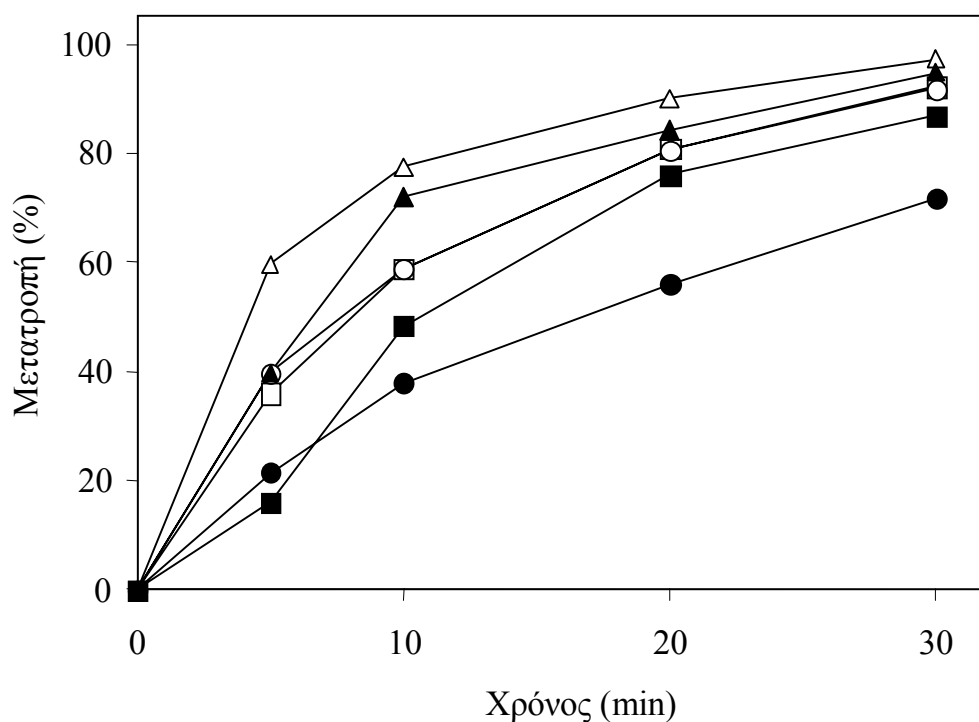
<b>Χρόνος εφαρμογής υπερήχων (min)</b>	<b>Naphthalene conversion (%)</b>	<b>Acenaphthylene conversion (%)</b>	<b>Phenanthrene conversion (%)</b>
15	0	7.5	2.4
30	75.1	>99.9*	75.9
60	96.9	>99.9*	96.9
120	>99.9*	>99.9*	99.7
15 (χωρίς NaCl)	32.5	20.9	5.7

\* Τιμές κάτω από το όριο προσδιορισμού

**6.4 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ**

Σε περαιτέρω πειράματα, διαλύματα που περιέχουν κάθε PAH ξεχωριστά υπόκειντο σε υπερηχητική ακτινοβολία σε 80 kHz, 150 W, 20°C και αρχικές συγκεντρώσεις 150 και 450 µg/L. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο παρακάτω γράφημα (Γράφημα 6).

Όπως τα πειράματα με τα μίγματα των PAHs, η μετατροπή μειώνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης. Εν τούτοις, η δραστηριότητα του μίγματος των PAHs είναι διαφορετική από αυτή στα διαλύματα μονών συστατικών. Αυτό μπορεί να φανεί με την σύγκριση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων με τα διαλύματα των μονών PAH και του μίγματος των PAHs που εκτελέστηκαν σε μια κοινή αρχική συγκέντρωση 150 µg/L (δηλαδή ανοικτά σύμβολα στα γραφήματα 5 και 1 αντίστοιχα). Η αποικοδόμηση του μίγματος των PAHs εμφανίζεται να είναι πιο αργή από αυτή του κάθε μεμονωμένου PAH.



**ΓΡΑΦΗΜΑ 6:** Μετατροπή του κάθε PAH ξεχωριστά σε διάλυμα κατά την αποικοδόμηση με εφαρμογή υπερήχων σε 80 kHz, 150 W, 20 °C και διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις

-Δ, -▲- naphthalene, -□-, -■- acenaphthylene, -○-, -●-phenanthrene

Ανοικτά σύμβολα: 150 µg/L

Κλειστά σύμβολα: 450 µg/L

Σε προηγούμενες μελέτες, η αποικοδόμηση με χρήση υπερήχων διάφορων PAHs όπως phenanthrene, anthracene και pyrene, καθώς επίσης και 1-methylnaphthalene, 1,12-benzoperylene και coronene, βρέθηκε να είναι πρώτης τάξης όσον αφορά στην συγκέντρωση των PAH, δηλαδή [21,22,23]:

$$-dC_i / dt = kC_i \quad (3)$$

Με μετατροπή και ολοκλήρωση της εξίσωσης (3), προκύπτει η εξίσωση (4):

$$\ln(C_{i,o} / C_i) = kt \quad (4)$$

όπου  $K$  είναι μια προφανής σταθερά του ρυθμού αντίδρασης, και  $C_o$  και  $C_i$  είναι η συγκέντρωση των PAH σε χρόνους μηδέν και  $t$  αντίστοιχα.

Εάν τα δεδομένα σχεδιαστούν σύμφωνα με την μορφή της εξίσωσης (4) οι σταθερές ρυθμού μπορεί να υπολογιστούν από τις κλίσεις των αντίστοιχων ευθειών γραμμών. Ο παρακάτω πίνακας (Πίνακας 9) συνοψίζει τις σταθερές ρυθμού της sonochemical αποικοδόμησης των PAHs κατά τη διάρκεια των πειραμάτων που περιγράφονται στο διάγραμμα 6.

### **ΠΙΝΑΚΑΣ 9**

*Σταθερές ρυθμού πρώτης τάξης ( $1/\text{min} \times 10^{-3}$ ) για την αποικοδόμηση με εφαρμογή υπερήχων κάθε PAH ξεχωριστά σε διάλυμα*

Source	Naphthalene	Acenaphthylene	Phenanthrene
This work (150 $\mu\text{g/L}$ ) <sup>a</sup>	121.7 (0.9759)	84.6 (0.9990)	83.6 (0.9971)
This work (450 $\mu\text{g/L}$ ) <sup>a</sup>	98.9 (0.9817)	67.8 (0.9888)	42.2 (0.9956)
Ref. [4] <sup>b</sup>	na	na	354 $\pm$ 18
Ref. [5] <sup>c</sup>	na	na	660 $\pm$ 120
Ref. [6] <sup>d</sup>	na	na	2.07

Οι αριθμοί στις παρενθέσεις δείχνουν τις τιμές του συντελεστή συσχετισμού ( $r^2$ ) για την γραμμική παλινδρόμηση του λογάριθμου της συγκέντρωσης σε σχέση με τον χρόνο

na: not available – μη διαθέσιμο στοιχείο

<sup>a</sup> Συχνότητα: 80 kHz, Ισχύς: 150 W, Θερμοκρασία κύριου όγκου: 20° C, Όγκος υγρού: 200 ml, Αρχική συγκέντρωση: 150  $\mu\text{g/L}$  ή 450  $\mu\text{g/L}$ , Εφαρμογή υπερήχων: συνεχής, Υγρό ενδιάμεσο μέσο: νερό

<sup>b</sup> Συχνότητα: 20 kHz, Ισχύς: 600 W, Θερμοκρασία κύριου όγκου: 20° C, Όγκος υγρού: 50-100 ml, Αρχική συγκέντρωση: 20-100  $\mu\text{g/L}$ , Εφαρμογή υπερήχων: παλμική (κύκλοι εφαρμογής υπερήχων, 1 s on, 9 s off ή 1 s on, 4 s off), Υγρό ενδιάμεσο μέσο: νερό

<sup>c</sup> Συχνότητα: 20 kHz, Ισχύς: 600 W, Θερμοκρασία κύριου όγκου: 20° C, Όγκος υγρού: 50-70 ml, Αρχική συγκέντρωση: 20-100  $\mu\text{g/L}$ , Εφαρμογή υπερήχων: παλμική (κύκλοι εφαρμογής υπερήχων, 1 s on, 4 s off), Υγρό ενδιάμεσο μέσο: νερό

<sup>d</sup> Συχνότητα: 20 kHz, Ισχύς: 50 W, Θερμοκρασία κύριου όγκου: 25° C, Όγκος υγρού: 16 ml, Αρχική συγκέντρωση:  $40 \cdot 10^3$  µg/L, Εφαρμογή υπερήχων: συνεχής, Υγρό ενδιάμεσο μέσο: 70:30 νερό:αιθανόλη

Πράγματι, η αποικοδόμηση εμφανίζεται να ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης σε σχέση με την συγκέντρωση των PAH. Πρέπει να επισημανθεί ότι καμία προσπάθεια δεν έγινε να υπολογιστούν οι σταθερές ρυθμού από τα στοιχεία των πειραμάτων με τα μίγματα των PAHs επειδή κανένα δείγμα δεν λήφθηκε κατά τη διάρκεια των αρχικών σταδίων (δηλαδή στα πρώτα 5-10 min) της αντίδρασης, καθιστώντας κατά συνέπεια την ανάλυση ανακριβή. Στον Πίνακα 9 συμπεριλαμβάνονται επίσης και οι τιμές των σταθερών του ρυθμού της αποικοδόμησης του phenanthrene που αναφέρονται στη λογοτεχνία. Αυτές οι τιμές είναι αρκετά διαφορετικές από αυτές που αναφέρονται στη μελέτη μας, καθώς επίσης και μεταξύ τους και αυτό οφείλεται πιθανώς στις διαφορετικές πειραματικές συνθήκες που υιοθετούνται σε κάθε μελέτη. Καμία πληροφορία σχετικά με τις σταθερές των sonochemical ρυθμών αποικοδόμησης των naphthalene και acenaphthylene δεν είναι διαθέσιμη στη λογοτεχνία.

## 6.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η υπερηχητική ακτινοβολία χαμηλής συχνότητας αποδείχθηκε ένα βιώσιμο εργαλείο για την αποτελεσματική αποικοδόμηση των PAHs σε υδατικά διαλύματα. Η SPME σε συνδυασμό με την αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μαζών (GC/MS) έκανε δυνατόν τον έλεγχο των μεταβατικών συγκεντρώσεων χαμηλού επιπέδου. Η έκταση της αποικοδόμησης σχετίζεται με τον χρόνο εφαρμογής των υπερήχων και με τις συνθήκες λειτουργίας, όπως η ένταση και η συχνότητα υπερήχων, η θερμοκρασία και η αρχική συγκέντρωση, και εξαρτάται επίσης από την παρουσία ειδών της μήτρας. Τα τελευταία μπορούν να ασκήσουν είτε ευεργετική είτε καταστρεπτική επίδραση στην αποικοδόμηση ανάλογα με τον τύπο τους και την λειτουργία τους, δηλαδή εάν ενεργούν ως ρίζες 'προωθητές' ή ως συλληπτικές ρίζες. Επιπλέον, η παρουσία τους μπορεί να αλλάξει τις φυσικοχημικές ιδιότητες του μίγματος αντίδρασης και να έχει επιπτώσεις συνεπώς στην διαδικασία σπηλαίωσης και στους σχετικούς μηχανισμούς και στις διαδρομές της αντίδρασης.

Συμπερασματικά, θα μπορούσαμε να πούμε ότι σε συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας (αρχικές συγκεντρώσεις των 150, 300 και 450  $\mu\text{g/L}$ , θερμοκρασίες στους 20 και 40  $^{\circ}\text{C}$ , εφαρμοζόμενη ισχύς στα 45, 75 και 150 W και συχνότητες υπερήχων στα 24 και 80 kHz), όλοι οι PAHs παρουσίασαν ευαισθησία στην επεξεργασία με εφαρμογή υπερήχων και, στις περισσότερες περιπτώσεις, πλήρης αποικοδόμηση θα μπορούσε να επιτευχθεί μέχρι τα 120 λεπτά της επεξεργασίας. Η μετατροπή βρέθηκε να μειώνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης και τη θερμοκρασίας και τη μείωση της ισχύς και της συχνότητας, καθώς επίσης και με την παρουσία περίσσιας διαλυμένων αλάτων. Η προσθήκη της 1-βουτανόλης, ένα γνωστό συλληπτικό αντιδραστήριο (καθαριστής, ένωση παγίδα) ριζών υδροξυλίου, ουσιαστικά κατέστειλε την αποικοδόμηση καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης, δίνοντας έμφαση κατά συνέπεια στο ρόλο των αντιδράσεων οξείδωσης στην αποικοδόμηση των PAHs. Αντίθετα, η προσθήκη ιόντων  $\text{Fe}^{2+}$  σε χαμηλή συγκέντρωση ενίσχυσε την αποικοδόμηση μέσω μιας αντίδρασης ομοειδούς της αντίδρασης του Fenton.

---

## Βιβλιογραφία

---



**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. R.M. Marce, F. Borrull, 'Solid – phase extraction of polycyclic aromatic compounds', *Journal of Chromatography A*, 885, 2000, 273 – 290
2. E. Manoli, C. Samara, 'Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis', *Trends in Analytical Chemistry*, 18, 1999, 417 – 428
3. Veronica Pino, Juan H. Ayala, Ana M. Afonso, Venerando Gonzalez, 'Micellar microwave – assisted extraction combined with solid – phase microextraction for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in a certified marine sediment', *Analytica Chimica Acta*, 477, 2003, 81 – 91
4. Ruey-an Doong, Sue-min Chang, Yuh-chang Sun, 'Solid – phase microextraction for determining the distribution of sixteen US Environmental Protection Agency polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples', *Journal of Chromatography A*, 879, 2000, 177 – 188
5. Jon Knutzen, 'Effects on marine organisms from polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and other constituents of waste water from aluminum smelters with examples from Norway', *The science of the Total Environment*, 163, 1995, 107 – 122
6. J.M. Neff, 'Fundamentals of Aquatic Toxicology', Rand & S.R. Petrocelli ed. Hemisphere Publ. Corp., Ch. 14, 1985, 416 – 454
7. Helena Prosen, Lucija Zupancic-Kralj, 'Solid – phase microextraction', *Trends in Analytical Chemistry*, 18, 1999, 272 – 281
8. Maria de Fatima Alpendurada, 'Solid – phase microextraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis', *Journal of Chromatography A*, 889, 2000, 3 – 14
9. Tadeusz Gorecki, Xiaomei Yu, Janusz Pawliszyn, 'Theory of analyte extraction by selected porous polymer fibers', *The Analyst*, 124, 1999, 643 – 649
10. Dj. Djozan, Y. Assadi, 'Monitoring of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water Using Headspace Solid-Phase Microextraction and Capillary Gas Chromatography', *Microchemical Journal*, 63, 1999, 276 - 284
11. E. Cortazar, O. Zuloaga, J. Sanz, J.C. Raposo, N. Etxebarria, L.A. Fernandez, 'MultiSimplex optimisation of the solid-phase microextraction-gas

- chromatographic–mass spectrometric determination of polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and phthalates from water samples’, *Journal of Chromatography A*, 978, 2002, 165 – 175
12. Zoltan Mester, Ralph Sturgeon, Janusz Pawliszyn, ‘Solid phase microextraction as a tool for trace element speciation’, *Spectrochimica Acta Part B*, 56, 2001, 233 – 260
  13. Heather Lord, Janusz Pawliszyn, ‘Evolution of solid-phase microextraction technology’, *Journal of Chromatography A*, 885, 2000, 153 – 193
  14. Ralf Eisert, Karsten Levsen, ‘Solid–phase microextraction coupled to gas chromatography: a new method for the analysis of organics in water’, *Journal of Chromatography A*, 733, 1996, 143 – 157
  15. John J. Langenfeld, Steven B. Hawthorne, David J. Miller, ‘Quantitative analysis of fuel-related hydrocarbons in surface water and wastewater samples by solid-phase microextraction’, *Analytical Chemistry*, 68, 1996, 144 - 155
  16. Eleftheria Psillakis, Alexander Ntelekos, Dionissios Mantzavinos, Efthymios Nikolopoulos and Nicolas Kalogerakis, ‘Solid–phase microextraction to monitor the sonochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in water’, *J. Environ. Monit.*, 5, 2003, 135 – 140
  17. N.H. Ince, G. Tezcanli, R.K. Belen, I.G. Apikyan, ‘Ultrasoynd as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications’, *Applied Catalysis B: Environmental*, 29, 2001, 167 - 176
  18. L.H. Thompson, L.K. Doraiswamy, ‘Sonochemistry: science and engineering’, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 1999, 1215 - 1249
  19. Y.G. Adewuyi, ‘Sonochemistry: environmental science and engineering applications’, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 2001, 4681 - 4715
  20. P.H. Wheat, M.A. Tumeo, ‘Ultrasound inducted aqueous polycyclic aromatic hydrocarbon reactivity’, *Ultrasonics Sonochemistry*, 4, 1997, 55 - 59
  21. E. Taylor Jr., B.B. Cook, M.A. Tarr, ‘Dissolved organic matter inhibiton of sonochemical degradation of aqueous polycyclic aromatic hydrocarbons’, *Ultrasonics Sonochemistry*, 6, 1999, 175 – 183
  22. Zachary Laughrey, Erin Bear, Robert Jones, Matthew A. Tarr, ‘Aqueous sonolytic decomposition of polycyclic hydrocarbons’, *Ultrasonics Sonochemistry*, 8, 2001, 353 - 357

23. J.K. Park, S.W. Hong, W.S. Chang, 'Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by ultrasonic irradiation', *Environ. Technol.*, 21, 2000, 1317
24. C. Little, M.J. Hepher, M. El-Sharif, 'The sono-degradation of phenanthrene in an aqueous environment', *Ultrasonics*, 40, 2002, 667 – 674
25. C. Petrier, A. Francony, 'Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenal and carbon tetrachloride degradation', *Ultrasonics Sonochemistry*, 4, 1997, 295 - 300
26. D.G. Wayment, D.J. Casadonte Jr., 'Variable frequency sonochemistry II: frequency dependence of the sonochemical degradation of alachlor', *Ultrasonics Sonochemistry*, 9, 2002, 251 - 257
27. B. Yim, Y. Yoo, Y. Maeda, 'Sonolysis of alkylphenols in aqueous solution with Fe(II) and Fe(III)', *Chemosphere*, 50, 2003, 1015-1023
28. M.A. Beckett, I. Hua, 'Enhanced sonochemical decomposition of 1,4-dioxane by ferrous iron', *Wat. Res.*, 37, 2003, 2372 - 2376
29. B. Neppolian, H. Jung, H. Choi, J.H. Lee, J.W. Kang, 'Sonolytic degradation of methyl tert-butyl ether: the role of coupled fenton process and persulphate ion', *Wat. Res.*, 36, 2002, 4699 - 4708
30. Y. Nagata, M. Nakagawa, H. Okuno, Y. Mizukoshi, B. Yim, Y. Maeda, 'Sonochemical degradation of chlorophenols in water', *Ultrasonics Sonochemistry*, 7, 2000, 115 - 120
31. J.D. Seymour, R.B. Gupta, 'Oxidation of aqueous pollutants using ultrasound: salt-induced enhancement', *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 1997, 3453 - 3457
32. Y.C. Chen, P. Smirniotis, 'Enhancement of photocatalytic degradation of phenol and chlorophenols by ultrasound', *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 2002, 5958 - 5965