



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΕΘΝΙΚΗΣ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΕΠΕΑΕΚ

ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ
ΣΥΓΧΡΗΜΑΤΟΔΟΤΗΣΗ
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ



Η ΠΑΙΔΕΙΑ ΣΤΗΝ ΚΟΡΥΦΗ
Επιχειρησιακό Πρόγραμμα
Εκπαίδευσης και Αρχικής
Επαγγελματικής Κατάρτισης

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«Έλεγχος Ποιότητας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος»

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΑΧΕΟΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΟΥ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟΥ ΓΙΑ ΤΟΝ
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΕΥΡΕΟΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΜΙΚΡΟΡΥΠΩΝ
ΣΕ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΚΑΙ ΝΕΡΑ**

ΑΝΤΩΝΙΟΥ ΧΡΥΣΟΥΛΑ

Χημικός

ΧΑΝΙΑ
ΙΟΥΛΙΟΣ 2007

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΑΧΕΟΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΟΥ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟΥ ΓΙΑ ΤΟΝ
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΕΥΡΕΟΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΜΙΚΡΟΡΥΠΩΝ
ΣΕ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΚΑΙ ΝΕΡΑ**

ΣΥΓΓΡΑΦΕΑΣ: ΑΝΤΩΝΙΟΥ ΧΡΥΣΟΥΛΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΔΙΑΜΑΝΤΟΠΟΥΛΟΣ

ΧΑΝΙΑ
ΙΟΥΛΙΟΣ 2007

Η εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η παρούσα διδακτορική διατριβή υλοποιήθηκε στα πλαίσια του προγράμματος ΕΠΕΑΕΚ II – ΗΡΑΚΛΕΙΤΟΣ, ΥΠΟΤΡΟΦΙΕΣ ΈΡΕΥΝΑΣ ΣΤΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ - (ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ). Τίτλος υποέργου: Ανάπτυξη ταχέως αναλυτικού πρωτοκόλλου για τον προσδιορισμό ευρέος φάσματος οργανικών μικρορρύπων σε υγρά απόβλητα και νερά.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Ε. Διαμαντόπουλο, για την ανάθεση της διδακτορικής διατριβής, για την ουσιαστική συμβολή και την πολύτιμη καθοδήγησή του σε όλη τη διάρκεια της πορείας αυτής της εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την υπεύθυνη του εργαστηρίου κ. Ελισάβετ Κουκουράκη για την πολύτιμη βοήθειά της και την υποστήριξή της. Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους υποψήφιους διδάκτορες του εργαστηρίου (Ελευθερία Κλώντζα, Έφη Τσολάκη, Μανόλη Διαλυνά και Ελευθερία Λουπασάκη) για την υποστήριξή τους.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την ηθική συμπαράσταση καθόλη τη διάρκεια της εργασίας.

Πολύ σημαντική ήταν και η βοήθεια της κ. Χριστίνας Κοτσιφάκη, υπεύθυνης του εργαστηρίου ελέγχου ποιότητας νερών και λυμάτων της ΔΕΥΑ Χανίων και του προσωπικού του εργαστηρίου κατά την προμήθεια και συλλογή των δειγμάτων.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς επιτροπής τον Καθηγητή κ. Νικόλαο Καλογεράκη και τον Αναπλ. Καθηγητή κ. Ευάγγελο Γιδαράκο για τις σημαντικές υποδείξεις τους κατά την αξιολόγηση και εξέταση της διδακτορικής διατριβής. Καθώς επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς επιτροπής τον Αναπλ. Καθηγητή κ. Διονύσιο Μαντζαβίνο, την Επικ. Καθηγήτρια κ. Ελευθερία Ψυλλάκη, τον Επικ. Καθηγητή κ. Ιωάννη Κωνσταντίνου και την Επικ. Καθηγήτρια κ. Δήμητρα Χελά για τις σημαντικές υποδείξεις κατά την αξιολόγηση της διατριβής.

Χανιά, Ιούλιος 2007.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Κατά τη διάρκεια της διδακτορικής διατριβής αναπτύχθηκαν ταχέα αναλυτικά πρωτόκολλα, στηριζόμενα σε τεχνικές SPME (Solid Phase Micro-Extraction), κατάλληλα για τον προσδιορισμό ευρέος φάσματος τοξικών μικρορρύπων. Για όλες τις μεθόδους που αναπτύχθηκαν μελετήθηκαν οι παράμετροι της εκχύλισης όπως ο τύπος της ίνας, η θερμοκρασία εκχύλισης, χρόνος εκχύλισης, ανάδευση, προσθήκη άλατος, ο όγκος δείγματος και ο χρόνος εκρόφησης. Μετά την ανάπτυξη των αναλυτικών πρωτοκόλλων, έγινε ο προσδιορισμός των ουσιών αυτών σε πραγματικά συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και σε φυσικά νερά που είναι αποδέκτες υγρών αποβλήτων

Αρχικά, αναπτύχθηκε μέθοδος Headspace SPME με αέρια χρωματογραφία με ανιχνευτή δέσμευσης ηλεκτρονίων για τον προσδιορισμό χλωριωμένων πτητικών οργανικών ενώσεων και εφαρμόστηκε για τον προσδιορισμό αυτών των ουσιών σε δείγματα πόσιμου νερού από το δίκτυο της πόλης των Χανίων (Κρήτη) και σε δείγματα από τη χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή από τον βιολογικό καθαρισμό των Χανίων. Οι ουσίες που μελετήθηκαν ήταν: τριαλογονομεθάνια, αλογονομένα ακετονιτρίλια, τετραχλωροαιθυλένιο (tetrachloroethylene), χλωροπικρίνη (chloropicrin), 1,1-διχλωρο-ακετόνη (1,1-dichloro-acetone), 1,1,1-τριχλωρο-2-προπανόνη (1,1,1-trichloro-2-propanone), τριχλωροαιθυλένιο (trichloroethylene) και 1,2 διχλωροαιθάνιο (1,2 dichloroethane). Τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου για όλες τις ουσίες κυμαινόταν από 0.08-23.8 ng/L. Η επαναληψιμότητα της μεθόδου ήταν πολύ καλή καθώς η σχετική τυπική απόκλιση (RSD%) κυμαινόταν από 0.1-10.8%. Οι σχετικές ανακτήσεις των ενώσεων στα δείγματα από τη χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή ήταν από 60-123%. Στα δείγματα πόσιμου νερού βρέθηκαν και τα τέσσερα τριαλογονομεθάνια (με το βρωμοφόρμιο να έχει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με τα υπόλοιπα) και τετραχλωροαιθυλένιο σε επίπεδα ng/L. Οι συγκεντρώσεις των παραπροϊόντων χλωρίωσης που βρέθηκαν στα δείγματα ήταν όλες πολύ πιο χαμηλές σε σχέση με τα όρια της νομοθεσίας. Επίσης, στα δείγματα από τη χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή ανιχνεύθηκαν τα τέσσερα τριαλογονομεθάνια, τετραχλωροαιθυλένιο, τριχλωροαιθυλένιο, 1,1,1-τριχλωρο-2-προπανόνη, 1,1-διχλωρο-ακετόνη και διχλωροακετονιτρίλιο.

Επίσης, έγινε ανάπτυξη Headspace SPME μεθόδου με αέρια χρωματογραφία με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας για τον προσδιορισμό των πτητικών και ημι-πτητικών ουσιών στα διάφορα στάδια επεξεργασίας των βιολογικών καθαρισμών. Οι ουσίες που μελετήθηκαν ήταν: μίγμα

πτητικών αρωματικών ενώσεων (υποκατεστημένα βενζόλια, εξαχλωρο-1,3-βουταδιένιο (hexachloro-1,3-butadiene), ναφθαλένιο (naphthalene), τετραχλωροαιθυλένιο (tetrachloroethene), τολουόλιο (toluene), τριχλωροαιθυλένιο (trichloroethene)), μίγμα φαινόλων (αλκυλ- και χλώρο-υποκατεστημένες φαινόλες), διμεθυλ-σουλφίδιο (dimethyl sulfide), διμεθυλ-δισουλφίδιο (dimethyl disulfide) και διθειάνθρακας (carbon disulfide). Τα όρια ανίχνευσης για τις θειούχες ενώσεις κυμαινόταν από 0.06-270 ng/L, για τις πτητικές αρωματικές ενώσεις από 0.6-31 ng/L, και για το μίγμα των φαινόλων από 0.033-17 μ g/L. Η επαναληψιμότητα της μεθόδου ήταν πολύ καλή καθώς το RSD% κυμαινόταν από 0.5-12.1%. Οι σχετικές ανακτήσεις των ενώσεων στα δείγματα από τη δευτεροβάθμια εκροή και τη χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή ήταν υψηλές καθώς κυμαινόταν από 70-118%. Οι ανακτήσεις των ενώσεων στα δείγματα από το ανεπεξέργαστο απόβλητο, την πρωτοβάθμια εκροή και τα στραγγίσματα από τις ταινιοφιλτρόπρεσες κυμαινόταν από 50-111%. Λόγω των χαμηλών ανακτήσεων σε αυτά τα δείγματα, για την ποσοτικοποίηση των ουσιών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της σταθερής προσθήκης (standard addition method). Οι θειούχες ενώσεις βρέθηκαν στο ανεπεξέργαστο απόβλητο και στην πρωτοβάθμια εκροή σε χαμηλές συγκεντρώσεις (ng/L). Επίσης, τα αλκυλ-υποκατεστημένα βενζόλια, ναφθαλένιο, τετραχλωροαιθυλένιο, τριχλωροαιθυλένιο και τολουόλιο ανιχνεύθηκαν σε όλα τα δείγματα (σε επίπεδα μ g/L). Η 2-χλώρο-φαινόλη και η 4-μεθυλ-φαινόλη ανιχνεύτηκαν στο ανεπεξέργαστο απόβλητο. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι οι συγκεντρώσεις όλων των ουσιών μειωνόταν από το ανεπεξέργαστο απόβλητο στη χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή.

Τέλος, αναπτύχθηκε απευθείας (direct) SPME μέθοδος με αέρια χρωματογραφία και ανιχνευτή φασματογράφο μάζας για τον προσδιορισμό ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών σε εκροές βιολογικών καθαρισμών. Οι ουσίες που μελετήθηκαν ήταν: 2,4-διχλωρο φαινόλη (2,4-dichloro phenol), 2,3,4-τριχλωρο φαινόλη (2,3,4-trichloro phenol), galaxolide, tonalide, τρικλοζάν (triclosan), οιστρόνη (estrone), 17-β-οιστραδιόλη (17-β-estradiol), 17-αιθινυλ-οιστραδιόλη (17-α-ethinyl estradiol), clofibric acid και carbamazepine. Η μέθοδος είχε πολύ καλή επαναληψιμότητα καθώς το RSD% των ενώσεων κυμαινόταν από 1.2-16.6 %. Τα όρια ανίχνευσης όλων των ενώσεων κυμαινόταν από 0.03-0.75 μ g/L. Η σχετική ανάκτηση στη δευτεροβάθμια εκροή ήταν υψηλή καθώς οι ανακτήσεις όλων των ουσιών ήταν από 75-105%. Στα δείγματα της εισόδου και της πρωτοβάθμιας εκροής οι σχετικές ανακτήσεις ήταν επίσης υψηλές καθώς κυμαινόταν από 80-93% για όλες τις ουσίες εκτός από το tonalide (60%). Η μέθοδος εφαρμόστηκε σε δείγματα εισόδου, πρωτοβάθμιας εκροής και δευτεροβάθμιας εκροής από τον

βιολογικό καθαρισμό των Χανίων, καθώς επίσης και σε δείγματα από την ΕΥΔΑΠ. Αυτό που παρατηρήθηκε ήταν ότι οι συγκεντρώσεις όλων των ουσιών μειωνόταν κατά τη διαδικασία της βιολογικής επεξεργασίας.

DEVELOPMENT OF ANALYTICAL METHODS FOR THE DETERMINATION OF A WIDE RANGE OF ORGANIC MICROPOLLUTANTS IN WATER AND WASTEWATER

Chrysoula Antoniou

Laboratory of Environmental Engineering and Management,
Technical University of Crete, 73100 Chania, Greece

ABSTRACT

The aim of the thesis was the development of analytical methods using SPME (Solid Phase Micro-Extraction) for the determination of a wide range of organic micropollutants in water and municipal wastewater. The extraction parameters such as types of SPME fiber, extraction temperature, extraction time, desorption time, salt effect and magnetic stirring were investigated for all methods that were developed. The developed methods were applied in water and wastewater samples.

A Headspace-solid-phase microextraction (HS-SPME) method and gas chromatography (with electron capture detector ECD) was developed for the determination of chlorinated volatile organic compounds in water and chlorinated secondary effluent samples from the Chania municipal wastewater treatment plant (Crete, Greece). The compounds that were studied in this method were THMs, halogenated acetonitriles, chloropicrin, 1,1-dichloro-acetone, 1,1,1trichloro-2-propanone, tetrachloroethylene, trichloroethylene and 1,2 dichloroethane. The detection limits for all the compounds ranged from 0.08-23.8 ng/L. The method had very good repeatability, since the relative standard deviations (%RSD) ranged from 0.1-10.8%. The relative recoveries of the compounds in the chlorinated secondary effluent samples ranged from 60% to 123%. The four THMs and tetrachloroethylene were found in the drinking water samples at ng/L concentration levels. Bromoform was at higher concentrations relative to the other THMs. All the disinfection by-products that were determined in the samples were at lower concentrations than the legislation limits. The four THMs, 1,1,1trichloro-2-propanone, 1,1-dichloro-acetone, tetrachloroethylene, trichloroethylene and dichloroacetonitrile were determined in the chlorinated secondary effluent samples.

A headspace-solid-phase microextraction (HS-SPME) and gas chromatography (with mass spectroscopy) was developed for the determination of volatile and semi-volatile organic compounds. This method was applied for the determination of the organic compounds in raw sewage, primary effluent, belt filtrate, secondary effluent and chlorinated secondary effluent

samples from the Chania municipal wastewater treatment plant. The organic compounds that were determined were: alkyl- and chloro- substituted benzenes, hexachloro-1,3-butadiene, naphthalene, tetrachloroethene, toluene, trichloroethene, alkyl- and chloro- substituted phenols, dimethyl sulfide, dimethyl disulfide και carbon disulfide. The detection limits for the sulfur compounds ranged from 0.06-270 ng/L, for the volatile organic compounds from 0.6-31 ng/L and for the phenols mixture from 0.033-17 µg/L. The method had very good repeatability, since the RSD% ranged from 0.5-12.1 %. The relative recoveries of the compounds in the secondary effluent and chlorinated secondary effluent samples ranged from 70-118%. The relative recoveries of the compounds in the raw sewage, primary effluent and belt filtrate samples ranged from 50-111%. The method of standard addition was used for the quantification of these samples, due to their low relative recoveries. The sulfur compounds were determined in the raw sewage and in the primary effluent samples at low concentrations (ng/L). Also, alkyl-substituted benzenes, naphthalene, tetrachloroethene, toluene and trichloroethene were determined in all samples (at µg/L concentration levels). 2-chloro-phenol and 4-methyl-phenol were found in the raw sewage samples. It was observed that the concentrations of the compounds were reduced from the raw sewage to the chlorinated secondary effluent samples.

Finally, a solid-phase microextraction (SPME) method and gas chromatography (with mass spectroscopy) was developed for the determination of pharmaceutical compounds, personal care products and endocrine disruptors in wastewater treatment plant effluents. Ten compounds were determined were: triclosan, 2,4-dichloro phenol, 2,3,4-trichloro phenol, galaxolide, tonalide, estrone, 17-β-estradiol, 17-α-ethinyl estradiol, clofibric acid and carbamazepine. The method had very good repeatability, since the RSD% ranged from 1.2-16.6%. The detection limits of the compounds ranged from 0.03-0.75 µg/L. The relative recoveries in the secondary effluent samples were high, since the recoveries of the compounds ranged from 75-105%. The relative recoveries in the raw sewage and in the primary effluent samples were also high, ranging from 80-93% for all the compounds except of tonalide (60%). The method was applied in raw sewage, primary effluent, and secondary effluent samples from the Chania municipal wastewater treatment plant and in samples from Athens municipal wastewater treatment plant. The concentrations of all the compounds were reduced during the biological treatment process.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	12
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	14
2.1 Παραπροϊόντα χλωρίωσης	17
2.1.1 Τριαλογονομεθάνια (Trihalomethanes, THMs)	17
2.1.2 Αλογονομένα ακετονιτρίλια	19
2.2 Οργανικοί διαλύτες	20
2.3 Υποκατεστημένα βενζόλια	22
2.3.1 Αλκυλ- υποκατεστημένα βενζόλια	22
2.3.2 Χλωρο- υποκατεστημένα βενζόλια	26
2.3.3 Μέθοδοι προσδιορισμού των υποκατεστημένων βενζολίων	30
2.3.4 Μέθοδοι απομάκρυνσης των υποκατεστημένων βενζολίων	34
2.4 Ναφθαλένιο	35
2.5 Ντινোসέβ (dinoseb)	35
2.6 Εξαχλωροβουταδιένιο (hexachlorobutadiene)	36
2.7 Υποκατεστημένες φαινόλες	36
2.7.1 Μέθοδοι προσδιορισμού των υποκατεστημένων φαινολών	39
2.7.2 Μέθοδοι απομάκρυνσης των υποκατεστημένων φαινολών	40
2.8 Θειούχες ενώσεις	41
2.9 Ενδοκρινικοί διαταράκτες και φαρμακευτικές ουσίες	41
2.9.1 Μέθοδοι προσδιορισμού των ενδοκρινικών διαταρακτών και των φαρμακευτικών ουσιών	46
2.9.2 Μέθοδοι απομάκρυνσης των ενδοκρινικών διαταρακτών και των φαρμακευτικών ουσιών	47
2.10. Μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (Solid Phase Microextraction, SPME)	49
2.10.1 Βασικές αρχές της SPME	49
2.10.2 Εμπορική συσκευή SPME	52
2.10.3 Επιλογή τρόπου εκχύλισης	54
2.10.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της SPME	55
2.10.4.1 Τύπος της ίνας	56
2.10.4.2 Χρόνος εκχύλισης	60
2.10.4.3 Θερμοκρασία εκχύλισης	61
2.10.4.4 Όγκος δείγματος	62
2.10.4.5 Ανάδευση δείγματος	62

2.10.4.6 Προσθήκη άλατος	64
2.10.4.7 pH δείγματος	65
2.10.4.8 Όγκος της οργανικής φάσης	65
2.10.4.9 Χρόνος εκρόφησης	66
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	69
3.1. Αντιδραστήρια	69
3.2 Δείγματα	71
3.3 Αναλυτικές μέθοδοι	72
3.3.1 pH	72
3.3.2 Μέτρηση αμμωνιακού αζώτου	72
3.3.3 Μέτρηση TOC, DOC	72
3.3.4 Μέτρηση COD	73
3.3.5 Μέτρηση Ολικών Αιωρούμενων Στερεών (TSS)	73
3.3.6 Ανάλυση ανιόντων	74
3.4 Υπολειμματικού χλωρίου	75
3.5 Ανάπτυξη μεθόδων SPME	75
3.5.1 Περιγραφή πειραμάτων SPME	75
3.5.2 Ποιοτικά χαρακτηριστικά αναλυτικών μεθόδων	76
3.6. Ανάπτυξη μεθόδου για τον προσδιορισμό αλογονομένων πτητικών οργανικών ενώσεων σε νερά και αστικά λύματα χρησιμοποιώντας HS-SPME	77
3.7 Ανάπτυξη μεθόδου για τον προσδιορισμό πτητικών και ημι-πτητικών οργανικών ουσιών σε αστικά λύματα με χρήση HS-SPME	79
3.8 Ανάπτυξη μεθόδου για τον προσδιορισμό ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών σε εκροές βιολογικών καθαρισμών χρησιμοποιώντας direct SPME	81
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	84
4.1 Προσδιορισμός αλογονομένων πτητικών οργανικών ενώσεων σε νερά και αστικά λύματα χρησιμοποιώντας HS-SPME	84
4.1.1 Βελτιστοποίηση συνθηκών SPME	84
4.1.2 Ποιοτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου	92
4.1.3 Εφαρμογή της μεθόδου σε δείγματα	94
4.2 Ανάλυση πτητικών και ημι-πτητικών οργανικών ουσιών σε αστικά λύματα με χρήση HS-SPME	99
4.2.1 Βελτιστοποίηση συνθηκών SPME	99
4.2.2 Ποιοτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου	113
4.2.3 Εφαρμογή της μεθόδου σε δείγματα	116

4.3 Ανάλυση ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών σε εκροές βιολογικών καθαρισμών χρησιμοποιώντας direct SPME	122
4.3.1 Βελτιστοποίηση συνθηκών SPME	122
4.3.2 Ποιοτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου	132
4.3.3 Εφαρμογή της μεθόδου σε δείγματα	133
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	137
6. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ	139
7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	140
8. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ	145

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ένας μεγάλος αριθμός οργανικών ενώσεων που υπάρχουν στα απόβλητα μπορεί να είναι επικίνδυνες τόσο για τον άνθρωπο όσο και για τους οργανισμούς που υπάρχουν στους αποδέκτες αυτών των αποβλήτων. Η χλωρίωση είναι μια μέθοδος απολύμανσης πόσιμων νερών και εκροών αποβλήτων που χρησιμοποιείται παγκοσμίως, όμως το μειονέκτημα της, είναι ο σχηματισμός παραπροϊόντων που μπορεί να έχουν επικίνδυνα αποτελέσματα στην υγεία. Επίσης, ουσίες που μπορεί να βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (επίπεδα ng/L) στα νερά, ή στις εκροές αποβλήτων, μπορεί να έχουν αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου. Τέτοιες ουσίες είναι οιστρογόνα, φαρμακευτικά προϊόντα και προϊόντα προσωπικής υγιεινής.

Η Αμερικάνικη Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (US Environmental Protection Agency (US EPA)) καθώς και η Ευρωπαϊκή Ένωση έχουν θεσπίσει μέγιστα επίπεδα συγκεντρώσεων για ένα μεγάλο αριθμό ουσιών που βρίσκονται στο πόσιμο νερό και στα απόβλητα και μπορεί να είναι επικίνδυνες για την ανθρώπινη υγεία. Όμως υπάρχουν και πολλές ακόμα ουσίες που δύναται να προκαλέσουν προβλήματα στον άνθρωπο και στους ζώντες οργανισμούς για τις οποίες δεν έχουν τεθεί μέγιστα όρια.

Οι ουσίες που μπορεί να αποτελέσουν κίνδυνο για την υγεία και το περιβάλλον βρίσκονται συνήθως σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (ng/L ή µg/L). Οπότε οι συνηθισμένες εργαστηριακές αναλύσεις (COD, TOC, BOD, ολικά στερεά, κ.α.) δεν αρκούν για τον προσδιορισμό των επικίνδυνων ουσιών. Γι' αυτό το λόγο είναι αναγκαία η ανάπτυξη αναλυτικών μεθόδων που έχουν χαμηλά όρια ανίχνευσης, είναι φιλικές προς το περιβάλλον (δεν χρησιμοποιούν διαλύτες) και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό πολλών ουσιών. Αυτά τα αναλυτικά πρωτόκολλα θα πρέπει να είναι απλά και να μπορούν να εφαρμοστούν εύκολα.

Κατά τη διάρκεια της διδακτορικής διατριβής αναπτύσσονται ταχέα αναλυτικά πρωτόκολλα, στηριζόμενα στην τεχνική SPME (Solid Phase Micro-Extraction), κατάλληλα για τον προσδιορισμό ευρέως φάσματος τοξικών μικρορρύπων. Τέτοιες ουσίες είναι βιομηχανικά προϊόντα και οι μεταβολίτες τους, ουσίες που επηρεάζουν το ενδοκρινολογικό σύστημα και φαρμακευτικά προϊόντα. Μετά την ανάπτυξη των αναλυτικών πρωτοκόλλων,

γίνεται ο προσδιορισμός των ουσιών αυτών σε πραγματικά συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και σε φυσικά νερά που είναι αποδέκτες υγρών αποβλήτων.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Πολλές ουσίες οι οποίες βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (επίπεδα ng/L) στα νερά, στα απόβλητα ή στις εκροές των αποβλήτων, μπορεί να έχουν αρνητικές επιπτώσεις στον άνθρωπο και το περιβάλλον. Τέτοιες ουσίες είναι υποκατεστημένα βενζόλια, φαινολικές ενώσεις και οργανικοί διαλύτες. Επίσης, οι θειούχες ενώσεις στις οποίες οφείλονται κυρίως οι δυσάρεστες οσμές. Ακόμα, τα παραπροϊόντα χλωρίωσης που σχηματίζονται κατά την απολύμανση των νερών και των εκροών μπορεί να έχουν επικίνδυνα αποτελέσματα στην υγεία. Επίσης, πολύ σημαντικές κατηγορίες ενώσεων που πρέπει να μελετούνται είναι τα φαρμακευτικά προϊόντα, τα οιστρογόνα και τα προϊόντα προσωπικής υγιεινής.

Η χλωρίωση είναι μια μέθοδος απολύμανσης πόσιμων νερών και εκροών αποβλήτων που χρησιμοποιείται παγκοσμίως (Yang and Shang, 2004). Τα κύρια παραπροϊόντα είναι τριαλογονομεθάνια (THMs), αλογονομένα οξέα (HAAs), αλογονομένα ακετονιτρίλια (HANs), αλογονομένες κετόνες (HKs), υδρίτης της χλωράλης (chloral hydrate) και χλωροπικρίνη (chloropicrin) (Singer, 1994). Ένας μεγάλος αριθμός μεθόδων αναφέρεται στη βιβλιογραφία για τον προσδιορισμό πτητικών οργανικών ενώσεων (Lampropoulou, et al, 2007). Αυτές οι μέθοδοι είναι εκχύλιση υγρού-υγρού, purge-and-trap (PT) και closed-loop stripping ανάλυση (CLSA).

Ένας αριθμός πτητικών οργανικών ενώσεων που εκλύονται από ανθρωπογενείς (όπως εργοστάσια επεξεργασίας αποβλήτων και χώροι απόθεσης απορριμμάτων) και φυσικές (όπως δάση και αγροτικές περιοχές) πηγές βρίσκονται τόσο σε εσωτερικούς (όπως τετραχλωροαιθυλένιο και τριχλωροαιθυλένιο), όσο και σε εξωτερικούς χώρους [BTX (benzene-toluene-xylene)]. Γενικά, πτητικές οργανικές ουσίες που εκλύονται είτε από φυσικές είτε από ανθρωπογενείς πηγές, παρόλο που είναι σε μικρές ποσότητες μπορεί να συμβάλλουν σημαντικά στα ολικά επίπεδα ατμοσφαιρικής ρύπανσης και στην ανθρώπινη υγεία. Η παρουσία των πτητικών οργανικών ενώσεων στο περιβάλλον αποτελεί κίνδυνο για την υγεία, γιατί ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις αυτές οι ουσίες είναι τοξικές, καρκινογενείς και μεταλλαξιογόνες. Όταν οι ουσίες αυτές οξειδώνονται παρουσία οξειδίων

του αζώτου, οδηγούν στο σχηματισμό φωτοχημικού νέφους, που είναι επιβλαβές για τους ανθρώπους, τα ζώα και τα φυτά (Nikolaou, et al., 2002).

Κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, εκλύονται άοσμες ενώσεις που μπορεί να έχουν αρνητικές επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία. Στις αστικές περιοχές οι εκπομπές πτητικών οργανικών ενώσεων από μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων μπορεί να είναι ένα σημαντικό μέρος των συνολικών εκπομπών υδρογονανθράκων. Επιπλέον μέχρι 40% του οργανικού φορτίου σε μονάδες επεξεργασίας αστικών ή βιομηχανικών αποβλήτων μπορεί να είναι πτητικές ουσίες. Αυτό εξαρτάται από χαρακτηριστικά της πηγής, από όπου προέρχονται τα απόβλητα, και τη φύση των υλικών που εισέρχονται στο σύστημα αποχέτευσης. Η θερμοκρασία των αποβλήτων στην πηγή και οι επικρατούσες συνθήκες καιρού (κυρίως ταχύτητα αέρα και θερμοκρασία) σε συνδυασμό με τη ροή και τις συγκεντρώσεις των ρύπων στην πηγή, είναι κρίσιμες παράμετροι που επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά των εκπομπών (Atasoy, et al. 2004).

Η εκπομπή πτητικών οργανικών ενώσεων από μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων μπορεί να συμβαίνει μέσω διαφόρων μηχανισμών οι οποίοι περιλαμβάνουν εξάτμιση, φωτοδιάσπαση και βιοαποδόμηση. Η εξάτμιση είναι συχνά ο πιο σημαντικός μηχανισμός για τις αέριες εκπομπές. Ο ρυθμός της εξάτμισης από την υγρή στην αέρια φάση εξαρτάται από την συγκέντρωση και τις ιδιότητες των πτητικών ουσιών, τα χαρακτηριστικά της υγρής φάσης και τις συνθήκες του περιβάλλοντος αέριου χώρου. Η βιοαποδόμηση συμβαίνει όταν οι μικροοργανισμοί διασπούν τις οργανικές ενώσεις σε μικρότερες ενώσεις για την ανάπτυξη νέων κυττάρων και παραγωγή ενέργειας. Ο ρυθμός της οργανικής αποδόμησης εξαρτάται από τη δομή της ένωσης, τις μεταβολικές απαιτήσεις των μικροοργανισμών και τις ειδικές περιβαλλοντικές συνθήκες του συγκεκριμένου τόπου (Tansel and Eyma, 1999).

Στις θειούχες ενώσεις οφείλεται συνήθως η δυσάρεστη οσμή στα εργοστάσια επεξεργασίας αστικών αποβλήτων. Οι φαινολικές ενώσεις που βρίσκονται στο περιβάλλον οφείλονται κυρίως στην παραγωγή εντομοκτόνων, πετροχημικών προϊόντων και χρωμάτων και θεωρούνται ως μερικοί από τους σημαντικότερους ρύπους.

Φυσικά οιστρογόνα (οιστρονή (estrone) και η 17-β-οιστραδιόλη (17-β-estradiol)) και συνθετικό οιστρογόνο (17-α-αιθινυλ-οιστραδιόλη (17-α-ethinyl estradiol)) που μπορεί να περιέχονται στο ανεπεξέργαστο απόβλητο, μπορούν να απομακρυνθούν

αποτελεσματικά με τη βιολογική διαδικασία καθαρισμού. Το clofibric acid είναι ο κύριος μεταβολίτης του clofibrate το οποίο χρησιμοποιείται ως ρυθμιστής των λιπιδίων και η carbamazepine χρησιμοποιείται ως αντιεπιληπτικό. Το galaxolide και το tonalide είναι δύο από τις σημαντικότερες ουσίες που χρησιμοποιούνται ευρέως ως συστατικά καθαριστικών, προϊόντων προσωπικής υγιεινής και άλλων καταναλωτικών αγαθών. Αυτές οι ουσίες έχουν ανιχνευθεί σε επεξεργασμένα απόβλητα, επιφανειακά νερά, και σε ψάρια εξαιτίας της μεγάλης κατανάλωσης που έχουν και της μικρής τους αποδόμησης. Το τρικλοζάν (triclosan) χρησιμοποιείται ευρύτατα ως αντιμικροβιακό, αντιβακτηριδιακό και συντηρητικό μέσο σε πολλά προϊόντα προσωπικής υγιεινής και καταναλωτικά αγαθά. Η 2,4-διχλωρο φαινόλη (2,4-dichloro phenol) και η 2,3,4-τριχλωρο φαινόλη (2,3,4-trichloro phenol) είναι μεταβολίτες του τρικλοζάν.

Οι ουσίες που μελετήθηκαν στη διδακτορική διατριβή παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 2.1. Οι ονομασίες των ουσιών στα ελληνικά και στα αγγλικά, οι εμπορικές ονομασίες καθώς και οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ουσιών παρουσιάζονται στους Πίνακες 1-10, στο Παράρτημα Α.

Πίνακας 2.1. Ουσίες που μελετήθηκαν

Αλογονομένες πτητικές οργανικές ενώσεις	Πτητικές και ημι-πτητικές οργανικές ουσίες		Ενδοκρινικοί διαταρακτές και φαρμακευτικές ουσίες
Chloroform	dimethyl sulfide	n-butylbenzene	2,4-dichloro phenol
Bromodichloro methane	carbon disulfide	1,2,4-trimethylbenzene	2,3,4-trichloro phenol
Dibromochloro methane	dimethyl disulfide	1,3-dichlorobenzene	Clofibric acid
Bromoform	trichloroethene	sec-butyl benzene	Galaxolide
Trichloroacetonitrile	tetrachloroethene	1,4-dichlorobenzene	Tonalide
Dichloroacetonitrile	Toluene	p-isopropyltoluene	Triclosan
Bromochloroacetonitrile	Benzene	1,2-dichlorobenzene	Carbamazepine
Dibromoacetonitrile	chlorobenzene	1,2,4-trichlorobenzene	Estrone
Chloropicrin	ethylbenzene	naphthalene	17-β-estradiol
1,1-dichloropropanone	p-xylene	Hexachloro-1,3-butadiene	17-α-ethinyl estradiol
1,1,1trichloropropanone	m-xylene	2-chlorophenol	
1,2-dichloroethane	o-xylene	2-methylphenol	
Trichloroethylene	styrene	4-methylphenol	
Tetrachloroethylene	Isopropyl benzene	2,4-dimethylphenol	
	bromobenzene	2,6-dichlorophenol	
	2-chlorotoluene	1,2,3-trichlorobenzene	
	n-propylbenzene	2,4,5-trichlorophenol	
	4-chlorotoluene	2,3,4,6-tetrachlorophenol	
	1,3,5-trimethylbenzene	Dinoseb	
	tert-butyl benzene		

2.1 Παραπροϊόντα χλωρίωσης

2.1.1 Τριαλογονομεθάνια (Trihalomethanes, THMs)

Ένας αριθμός πτητικών οργανικών ενώσεων που εκλύονται προέρχονται τόσο από ανθρωπογενείς (όπως εργοστάσια επεξεργασίας αποβλήτων και χώροι απόθεσης απορριμμάτων) όσο και από φυσικές (όπως δάση και αγροτικές περιοχές) πηγές. (Atasoy, et al. 2004)

Στα τριαλογονομεθάνια περιλαμβάνονται οι ενώσεις: τριχλωρομεθάνιο (χλωροφόρμιο) [trichloromethane (chloroform)], βρωμοδιχλωρομεθάνιο (bromodichloromethane), διβρωμοχλωρομεθάνιο (dibromochloromethane) και τριβρωμομεθάνιο (βρωμοφόρμιο) [tribromomethane (bromoform)].

Τα τριαλογονομεθάνια είναι αλογονο-υποκατεστημένα μεθάνια με τον γενικό τύπο CHX_3 , όπου X μπορεί να είναι συνδυασμός φθορίου, χλωρίου, βρωμίου ή ιωδίου. Τα τριαλογονομεθάνια σχηματίζονται ως παραπροϊόντα κατά την αντίδραση ενός αλογόνου (όπως χλώριο) με μια πρόδρομη ένωση (όπως χουμικό ή φουλβικό οξύ). Η κύρια πηγή των τριαλογονομεθανίων και κυρίως του χλωροφορμίου, στο υδατικό περιβάλλον, είναι η αντίδραση του χλωρίου με οργανικές χημικές ενώσεις στις εκροές και σε ανεπεξέργαστο νερό. Το ποσό του χλωροφορμίου που σχηματίζεται σε αυτή την αντίδραση είναι γενικά ανάλογο με το ποσό του οργανικού περιεχομένου στο νερό. Ο σχηματισμός των τριαλογονομεθανίων σχετίζεται με την μέθοδο επεξεργασίας του νερού, γι' αυτό η ποιότητα του νερού που θα επεξεργαστεί όσο αφορά στη διαθεσιμότητα και στη συγκέντρωση των πρόδρομων ενώσεων είναι σημαντική. Προσπάθειες θα πρέπει να γίνονται στη μείωση των προόδρομων ενώσεων στο αρχικό νερό.

Το χλωροφόρμιο είναι το πιο συχνά συναντόμενο, είναι ένα καθαρό, άχρωμο, μη αναφλέξιμο υγρό που είναι υψηλά πτητικό και μόνο λίγο διαλυτό στο νερό. Χρησιμοποιείται στην παραγωγή ψυκτικών μέσων, πλαστικών και φαρμακευτικών προϊόντων, καθώς και στην παραγωγή αερίων σε μπουκάλια υπό πίεση. Επίσης, χρησιμοποιείται ως γενικός διαλύτης σε κολλητικά υλικά, μικροβιοκτόνα, λίπη, έλαια, ελαστικά, κεριά, ρητίνες και καθαριστικά μέσα. Το βρωμοφόρμιο είναι ένα καθαρό, άχρωμο, μη αναφλέξιμο υγρό και μόνο λίγο διαλυτό στο νερό. Το βρωμοφόρμιο χρησιμοποιείται σε φαρμακευτικά προϊόντα, διαλύτες και σε υλικά ανθεκτικά στη φωτιά.

Το βρωμοδιχλωρομεθάνιο είναι ένα καθαρό, άχρωμο, μη αναφλέξιμο υγρό και μόνο λίγο διαλυτό στο νερό. Στους ωκεανούς τα κόκκινα φύκη, ελευθερώνουν βρωμοδιχλωρομεθάνιο στο θαλασσινό νερό και στον αέρα. Το διβρωμοχλωρομεθάνιο είναι ένα καθαρό, άχρωμο, μη αναφλέξιμο υγρό και αδιάλυτο στο νερό και παράγεται φυσικά από τα κόκκινα φύκη στους ωκεανούς.

Η αμερικανική υπηρεσία περιβάλλοντος (US Environmental Protection Agency, US EPA) έχει θέσει ως μέγιστα επίπεδα συγκεντρώσεων τα 80 $\mu\text{g/L}$ για το σύνολο των τριαλογονομεθανίων, 80 $\mu\text{g/L}$ για τα αλογονομένα ακετονιτρίλια, 5 $\mu\text{g/L}$ για το τετραχλωροαιθυλένιο, 5 $\mu\text{g/L}$ για το τριχλωροαιθυλένιο και 5 $\mu\text{g/L}$ για το 1,2-διχλωροαιθάνιο στο πόσιμο νερό (US EPA). Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θέσει ως μέγιστα επίπεδα συγκεντρώσεων τα 40 $\mu\text{g/L}$ για το χλωροφόρμιο, 15 $\mu\text{g/L}$ για το βρωμοδιχλωρομεθάνιο, 40 $\mu\text{g/L}$ για το τετραχλωροαιθυλένιο, 70 $\mu\text{g/L}$ για το τριχλωροαιθυλένιο και 3 $\mu\text{g/L}$ για το 1,2-διχλωροαιθάνιο στο πόσιμο νερό (EU, 1995). Η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση στον Καναδά (1980) των τριαλογονομεθανίων στο πόσιμο νερό ήταν 0.35 mg/L , ενώ η EPA έχει θέσει τα 0.08 mg/L . Για το χλωροφόρμιο το όριο είναι 30 $\mu\text{g/L}$ από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (World Health Organization, WHO).

Η εξάτμιση (ακολουθούμενη από οξείδωση) είναι η κύρια μέθοδος απομάκρυνσης του χλωροφορμίου από υδατικές στήλες. Επίσης, και τα υπόλοιπα τριαλογονομεθάνια μπορεί να εξατμιστούν, αν και λιγότερο πτητικά από το χλωροφόρμιο. Η ρόφηση σε οργανικές και ανόργανες επιφάνειες είναι σχετικά μικρή σε υδατικό περιβάλλον. Απευθείας φωτόλυση του χλωροφορμίου δεν αναμένεται σε υδατικές στήλες, όμως μπορεί να οξειδωθεί στην ατμόσφαιρα, μετά από εξάτμιση από υδατικές στήλες. Η οξείδωση των τριαλογονομεθανίων στην υδατική φάση δεν θεωρείται σημαντική. Το χλωροφόρμιο έχει βρεθεί ότι αποδομείται πολύ αργά.

Επειδή τα τριαλογονομεθάνια έχουν ασήμαντη συγγένεια με λιπόφιλα υλικά, μικρή βιοσυσσώρευση αναμένεται υπό συνθήκες συνεχούς έκθεσης. Η βιοαποδόμηση είναι η κυριότερη μέθοδος απομάκρυνσης του βρωμοφορμίου. Οι μέθοδοι της υδρόλυσης, προσρόφησης, εξάτμισης και βιοσυσσώρευσης δεν μειώνουν σημαντικά το βρωμοφόρμιο από το έδαφος και το υδατικό περιβάλλον. Η βιοαποδόμηση και η εξάτμιση είναι οι πιθανότεροι μηχανισμοί απομάκρυνσης του διβρωμοχλωρομεθανίου από το περιβάλλον. Επίσης, η βιοαποδόμηση και η εξάτμιση είναι οι πιθανότεροι μηχανισμοί απομάκρυνσης

του βρωμοδιχλωρομεθανίου από το περιβάλλον, ενώ οι μέθοδοι της υδρόλυσης, προσρόφησης, οξειδωσης και φωτόλυσης δεν μειώνουν σημαντικά τις συγκεντρώσεις του από το περιβάλλον (Canadian Water Quality Guidelines).

Ένας μεγάλος αριθμός μεθόδων αναφέρεται στη βιβλιογραφία για τον προσδιορισμό πτητικών οργανικών ενώσεων. Αυτές οι μέθοδοι περιλαμβάνουν εκχύλιση υγρού-υγρού (Kurán and Soják, 1996), purge-and-trap (PT) (Koukouraki et al., 1997) και closed-loop stripping ανάλυση (CLSA) (Kampioti and Stephanou, 2002).

Για την ανάλυση των πτητικών οργανικών ενώσεων σε επιφανειακά και υπόγεια νερά έχει χρησιμοποιηθεί purge and trap με GC/MS (με DB-5 στήλη) με βάση τη μέθοδο EPA 624. Για την ανάλυση των βασικών-ουδέτερων και όξινων εκχυλιζόμενων ενώσεων σε επιφανειακά και υπόγεια νερά έχει χρησιμοποιηθεί εκχύλιση υγρού-υγρού με methylene chloride με GC/MS (με PTE-5 στήλη) με βάση την μέθοδο EPA 625. Τα χλωροφόρμιο και τριχλωροαιθυλένιο ανιχνεύθηκαν σε υπόγεια νερά κοντά σε χώρο από υγειονομική ταφή αστικών στερεών αποβλήτων (Florida, USA) σε συγκεντρώσεις από 0.1-7.2 $\mu\text{g/L}$ και 0.1-9.2 $\mu\text{g/L}$ αντίστοιχα και σε επιφανειακά νερά 0.12-0.17 $\mu\text{g/L}$ και 0.09-0.1 $\mu\text{g/L}$ αντίστοιχα (Chen and Zoltek, 1995).

Για την ανάλυση των πτητικών οργανικών ενώσεων σε νερά ποταμών, λίμνες, θαλασινό νερό και δείγματα αποβλήτων (Ελλάδα) έχει χρησιμοποιηθεί purge and trap με GC/MS (με 30 m, HP-VOC στήλη). Με όρια ανίχνευσης από 0.01-0.1 $\mu\text{g/L}$. Το χλωροφόρμιο δεν ανιχνεύθηκε σε λίμνες, βρέθηκε μέχρι 1.5 $\mu\text{g/L}$ σε ποτάμια, ενώ σε απόβλητα μέχρι 458.5 $\mu\text{g/L}$. Το βρωμοδιχλωρομεθάνιο και το διβρωμοχλωρομεθάνιο δεν ανιχνεύθηκαν σε λίμνες και ποτάμια, ενώ σε απόβλητα βρέθηκαν σε συγκεντρώσεις μέχρι 5.8 και 9.7 $\mu\text{g/L}$, αντίστοιχα. Το τετραχλωροαιθυλένιο και το τριχλωροαιθυλένιο δεν ανιχνεύθηκαν σε λίμνες, βρέθηκαν όμως μέχρι 0.75 και 0.9 $\mu\text{g/L}$ αντίστοιχα σε ποτάμια, ενώ σε απόβλητα μέχρι 17.1 και 6.0 $\mu\text{g/L}$ αντίστοιχα (Nikolaou, et al., 2002).

2.1.2 Αλογονομένα ακετονιτρίλια

Τα αλογονομένα ακετονιτρίλια σχηματίζονται από πρόδρομες οργανικές ενώσεις κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης του πόσιμου νερού. Τα αλογονομένα ακετονιτρίλια έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία ότι υδρολύονται στο νερό, προς σχηματισμό μη πτητικών

προϊόντων. Το τριχλωροακετονοτρίλιο (trichloroacetonitrile) έχει χρησιμοποιηθεί ως εντομοκτόνο.

Η μέθοδος EPA 551 έχει χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των αλογονομένων ακετονοτριλίων με GC/ECD/MS και τα όρια ποσοτικοποίησης είναι 0.4 µg/L για τα τέσσερα αλογονομένα ακετονοτρίλια

2.2 Οργανικοί διαλύτες

Το τετραχλωροαιθυλένιο, είναι ένα άχρωμο οργανικό υγρό με μέτρια μυρωδιά που μοιάζει με του χλωροφορμίου. Η κυριότερη χρήση του τετραχλωροαιθυλενίου είναι ως διαλύτης σε βιομηχανίες, στη βιομηχανία υφασμάτων και ως συστατικό προϊόντων για στεγνό καθάρισμα. Μέγιστα επιτρεπτά όρια στο νερό είναι τα 5 ppb με βάση την EPA. Η μακροχρόνια έκθεση πάνω από τα μέγιστα επιτρεπτά όρια μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στο ήπαρ και αυξημένη πιθανότητα καρκινογέννεσης. Οι κυριότερες αιτίες ύπαρξης του τετραχλωροαιθυλενίου στον αέρα και στο νερό είναι από τα στεγνοκαθαριστήρια και τον βιομηχανικό καθαρισμό μετάλλων. Η ρύπανση των νερών μπορεί να συμβεί από εκχύλιση του τετραχλωροαιθυλενίου από κάποιους τύπους σωλήνων βινυλίου που χρησιμοποιούνται για τη διανομή του νερού και κατά τη διάρκεια χλωρίωσης του νερού. Το τετραχλωροαιθυλένιο που ελευθερώνεται στο έδαφος θα εξατμιστεί γρήγορα ή θα περάσει με αργούς ρυθμούς στα υπόγεια νερά. Η διάσπαση του από μικρόβια του εδάφους είναι αργή. Το τετραχλωροαιθυλένιο που ελευθερώνεται στο νερό αρχικά εξατμίζεται και έχει μικρή τάση να συσσωρεύεται στην υδατική ζωή (<http://www.epa.gov/safewater/dwh/c-voc/tetrachl.html>).

Το τετραχλωροαιθυλένιο είναι πιο τοξικό από το διχλωροαιθυλένιο, ενώ το τριχλωροαιθυλένιο παρουσιάζει ενδιάμεση τοξικότητα μεταξύ των δύο (Canadian Water Quality Guidelines).

Το τριχλωροαιθυλένιο χρησιμοποιείται κυρίως ως μέσο για την απομάκρυνση λιπών και ελαίων, καθώς και σε διαλύτες για στεγνό καθάρισμα και ως διαλύτης εκχύλισης σε τρόφιμα. Η σχετική χημική σταθερότητά του, η μη αναφλεξιμότητα, η πτητικότητα και η χαμηλή διαλυτότητα στο νερό το κάνει να είναι πολύ χρήσιμος διαλύτης. Το τριχλωροαιθυλένιο, ως διαλύτης εκχύλισης στα τρόφιμα, μπορεί να βρεθεί σε καφέδες

χωρίς καφεΐνη και άλλα πόσιμα υγρά, καθώς σε κρέας, φρούτα και λαχανικά. Μέγιστα επιτρεπτά όρια στο νερό είναι τα 5 ppb με βάση την EPA. Το τριχλωροαιθυλένιο μπορεί να εισέλθει στο περιβάλλον από εκροές βιομηχανιών και ξεχωριστά από οικιακές χρήσεις. Η εξάτμιση κατά τη διαδικασία παραγωγής του και η χρήση του είναι η πιο σημαντική πηγή εισαγωγής του στο υδατικό περιβάλλον σε μη βιομηχανικές περιοχές. Το τριχλωροαιθυλένιο στο υδατικό περιβάλλον είναι μέτρια διαλυτό και τείνει να μένει διαλυτό. Ο χρόνος ημίσειας ζωής είναι λιγότερο από 4 μέρες, οπότε η εξάτμιση είναι η κυριότερη μέθοδος απομάκρυνσης του από το υδατικό περιβάλλον. Όταν το τριχλωροαιθυλένιο εισέρχεται στην ατμόσφαιρα ο διπλός δεσμός προσβάλλεται από υδροξυ-ομάδες και σχηματίζονται dichloroacetyl chloride και φωσγένιο. Αυτές οι ενώσεις υδρολύονται γρήγορα προς σχηματισμό HCl, CO, CO₂ και carboxylic acid. Η φωτόλυση του τριχλωροαιθυλενίου μπορεί να συμβεί μόνο παρουσία πλατίνης ως καταλύτη. Επίσης, φωτοοξειδωση του τριχλωροαιθυλενίου ίσως συμβεί, σε αεριζόμενο νερό παρουσία ηλιακού φωτός. Λίγοι οργανισμοί αποδομούν το τριχλωροαιθυλένιο με αναγωγική αποχλωρίωση κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Το τριχλωροαιθυλένιο είναι πιθανό να βιοσυσσωρεύεται (Canadian Water Quality Guidelines)

Το 1,2-διχλωροαιθάνιο είναι άχρωμο, ελαιώδες, οργανικό υγρό με γλυκιά, σαν χλωροφορμίου μυρωδιά. Η κυριότερη χρήση του είναι στην κατασκευή χημικών που χρησιμοποιούνται στα πλαστικά, ελαστικά και συνθετικές υφάνσιμες ίνες. Άλλες χρήσεις του είναι ως διαλύτης για ρητίνες και λίπη, στην φωτογραφία, φωτοτυπία, καλλυντικά, φάρμακα και ως παρασιτοκτόνο σε σιτηρά και οπωροφόρα δένδρα. Πάνω από το 80% της παραγωγής του 1,2-διχλωροαιθανίου στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής χρησιμοποιείται στην παραγωγή βινυλοχλωριδίου και άλλων χλωριωμένων χημικών ενώσεων (Canadian Water Quality Guidelines).

Μέγιστα επιτρεπτά όρια του 1,2-διχλωροαιθανίου στο νερό είναι τα 5 ppb με βάση την EPA. Η βραχεία έκθεση σε συγκεντρώσεις πάνω από τα μέγιστα επιτρεπτά όρια μπορεί να προκαλέσει διαταραχές στο νευρικό σύστημα, γαστρεντερολογικά προβλήματα, προβλήματα στους πνεύμονες, τα νεφρά και στο ήπαρ. Η μακροχρόνια έκθεση πάνω από τα μέγιστα επιτρεπτά όρια μπορεί να προκαλέσει καρκίνο.

Το 1,2-διχλωροαιθάνιο σχηματίζεται σε μικρό βαθμό κατά τη χλωρίωση των υδατικών εκροών. Όμως οι κύριες πηγές του στο περιβάλλον είναι οι βιομηχανικές

εκπομπές και οι αποθέσεις υγρών βιομηχανικών αποβλήτων (Canadian Water Quality Guidelines). Μπορεί να υπάρχει στα υγρά απόβλητα, και σε διαρροές από τη χρήση του ως διαλύτης καθαρισμού, στην παραγωγή άλλων χημικών και στα μικροβιοκτόνα. Όταν ελευθερωθεί στο έδαφος ή στο νερό θα εξατμιστεί γρήγορα και θα περάσει στα υπόγεια νερά, όπου είναι πιθανό να παραμείνει για μεγάλο χρονικό διάστημα. Το 1,2-διχλωροαιθάνιο αποδομείται σε μικρό βαθμό από τα μικρόβια και δεν είναι πιθανό να συσσωρεύεται στα ψάρια (<http://www.epa.gov/safewater/dwh/c-voc/12-dichl.html>).

2.3 Υποκατεστημένα βενζόλια

2.3.1 Αλκυλ- υποκατεστημένα βενζόλια

Τα βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλένια (xylenes), 1,3,5-τριμεθυλ-βενζόλιο (1,3,5-trimethyl-benzene), 1,4-διχλωρο-βενζόλιο (1,4-dichlorobenzene) και τετραχλωροαιθυλένιο είναι οι ουσίες που απαντώνται πιο συχνά κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Σε μεγάλη μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων στο Σικάγο έχουν βρεθεί περίπου 87 µg/L τολουολίου (toluene) και περίπου 20 µg/L βενζολίου (benzene) και τετραχλωροαιθυλενίου στο ανεπεξέργαστο απόβλητο (Suschka et al., 1996). Πολλές από τις οργανικές ενώσεις αποδομούνται κατά τη διάρκεια της βιολογικής διαδικασίας. Τα βενζόλιο, τολουόλιο και αιθυλ-βενζόλιο (ethylbenzene) αποδομούνται πιο εύκολα. Οι οργανοχλωριωμένες ενώσεις δεν βιοδιασπώνται ή βιοδιασπώνται πολύ λίγο (Suschka et al., 1996).

Οι πτητικές ενώσεις συχνά βρίσκονται σε ιχνοποσότητες και στα επιφανειακά νερά. Οι πηγές των πτητικών αυτών ουσιών είναι η παραγωγή και χρήση καυσίμων, διαλυτών, χρωμάτων, κολλών, αποσμητικών και ψυκτικών. Πολλές πτητικές ουσίες χρησιμοποιούνται ως αγροχημικά, [(ναθφαλένιο (naphthalene) και 1,2-διχλωροβενζόλιο (1,2-dichlorobenzene)], ως παρασιτοκτόνα [1,4-διχλωροβενζόλιο (1,4-dichlorobenzene) και 1,2,4-τριχλωρο-βενζόλιο (1,2,4-trichlorobenzene)] και ως διαλύτες στα μικροβιοκτόνα (ξυλένια). Τα βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλ-βενζόλιο και τα ισομερή ξυλένια (γενικά αναφέρονται ως BTEX), είναι συνηθισμένοι ρύποι σε υπόγεια και επιφανειακά νερά (Wittkamp and Tilotta, 1995). Τα BTEX έχουν πολλές χημικές εφαρμογές και χρησιμοποιούνται ευρέως στην παραγωγή χρωμάτων, συνθετικών ελαστικών, αγροχημικών

και χημικών ενδιάμεσων ενώσεων. Τα BTEX συχνά εισέρχονται στο έδαφος, στα ιζήματα και στα υπόγεια νερά, λόγω ατυχημάτων που συμβαίνουν με διαρροή πετρελαίου και άλλων πετρελαιοειδών καυσίμων, σε υπόγειες δεξαμενές αποθήκευσης και αγωγούς και μη-σωστές μεθόδους απόθεσης των αποβλήτων. Τα BTEX είναι επικίνδυνες ουσίες, που προκαλούν καρκινογένεση, είναι νευροτοξικές ουσίες και κατατάσσονται ως βασικοί ρύποι από την USEPA. (Menéndez, et al., 2000)

Το βενζόλιο είναι ένα καθαρό άχρωμο αρωματικό υγρό και υψηλά εύφλεκτο. Η κυριότερη χρήση του είναι ως ουσία τερματισμού κατά την παραγωγή πλαστικών, ελαστικών, ρητινών, και συνθετικών υφασμάτων όπως νάilon και πολυεστερικά. Χρησιμοποιείται στη χημική και φαρμακευτική βιομηχανία, για την παρασκευή στυρενίου, κυκλοεξανίου, απορρυπαντικών και μικροβιοκτόνων. Άλλες χρήσεις του είναι ως διαλύτης σε εκτυπωτές, χρώματα και στεγνοκαθαριστήρια.

Μέγιστα επιτρεπτά όρια του βενζολίου στο νερό είναι τα 5 ppb με βάση την EPA. Η βραχεία έκθεση σε συγκεντρώσεις πάνω από τα μέγιστα επιτρεπτά όρια μπορεί να προκαλέσει προσωρινές δυσλειτουργίες στο νευρικό σύστημα και αναιμία. Η μακροχρόνια έκθεση πάνω από τα μέγιστα επιτρεπτά όρια μπορεί να προκαλέσει ανωμαλίες στα χρωμοσώματα και καρκίνο.

Το βενζόλιο ελευθερώνεται στον αέρα από τα απαέρια που συνδέονται με τη χρήση του στη βενζίνη. Άλλες πηγές είναι αέρια από την παραγωγή και τη χρήση του για την παραγωγή άλλων χημικών. Επιπλέον υπάρχουν εναποθέσεις στο νερό από βιομηχανικές εκροές. Το βενζόλιο όταν εναποτεθεί στο έδαφος ή θα εξατμιστεί ή θα φτάσει στα υπόγεια νερά. Μπορεί να διασπαστεί από κάποια μικρόβια. Αν το βενζόλιο εναποτεθεί στο νερό, τα μεγαλύτερο ποσοστό του θα εξατμιστεί μέσα σε λίγες ώρες. Δεν είναι πιθανό να συσσωρεύεται στους υδατικούς οργανισμούς. (<http://www.epa.gov/safewater/dwh/c-voc/benzene.html>)

Το τολουόλιο είναι ένα οργανικό υγρό με γλυκιά μυρωδιά σαν του βενζολίου. Η κυριότερη χρήση του είναι στην παραγωγή βενζολίου και ουρεθάνης. Το τολουόλιο έχει μεγάλο αριθμό εφαρμογών τόσο στη βιομηχανία όσο και σε καταναλωτικά προϊόντα. Η μεγαλύτερη χρήση του τολουολίου, ως συστατικό μίγματος BTEX, είναι η ενσωμάτωση του στο μίγμα αναμόρφωσης υδρογονανθράκων στη βενζίνη για να παραχθεί καύσιμο με υψηλό αριθμό οκτανίων. Επιπλέον περίπου 35% καθαρού τολουολίου αναμιγνύεται στη

βενζίνη για να αυξηθεί η σειρά κατάταξης των οκτανίων. Περίπου 9.5% χρησιμοποιείται ως διαλύτης (ως «ασφαλής» αντικατάσταση του βενζολίου) σε χρώματα, βαφές, επικαλύψεις, κόλλες, μελάνια, φαρμακευτικά προϊόντα και αεροζόλ. Επιπλέον, χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη στη χημική βιομηχανία για την παραγωγή φαινόλης, toluene diisocyanate, βενζοϊκού οξέος (benzoic acid), benzyl chloride, ξυλενίων, vinyl toluene, βενζαλδεΐδης, κρεσόλης και καπρολακτάμης. Το τολουόλιο επίσης, είναι σημαντικό στην παραγωγή TNT, saccharin, απορρυπαντικών (toluene sulphonates). (http://www.ukmarinesac.org.uk/activities/water-quality/wq8_47.htm)

Μέγιστα επιτρεπτά όρια του τολουολίου στο νερό είναι τα 1 ppm με βάση την EPA, ενώ στον Καναδά (το 1984) τα όρια είναι 0.3 ppm (Canadian Water Quality Guidelines). Η βραχεία έκθεση σε συγκεντρώσεις πάνω από τα μέγιστα επιτρεπτά όρια μπορεί να προκαλέσει μικρές διαταραχές στο νευρικό σύστημα όπως αδυναμία, κόπωση, ναυτία και σύγχυση. Η μακροχρόνια έκθεση πάνω από τα μέγιστα επιτρεπτά όρια μπορεί να προκαλέσει βλάβες στο ήπαρ, στα νεφρά και στο νευρικό σύστημα όπως σπασμούς, τρεμούλιασμα, βλάβες στην ομιλία, στην ακοή, στην όραση, στη μνήμη και στο συντονισμό.

Οι κύριες αιτίες που το τολουόλιο βρίσκεται στην ατμόσφαιρα είναι η πτητικότητα των καυσίμων πετρελαίου και διαλυτών που περιέχουν τολουόλιο και οι εξατμίσεις των οχημάτων. Το τολουόλιο πηγαίνει κυρίως στην ατμόσφαιρα, σχετικά μικρά ποσά χάνονται στο υδατικό περιβάλλον. Πιθανές διαδρομές για να εισέλθει το τολουόλιο στα επιφανειακά νερά είναι: απευθείας απόθεση των βιομηχανικών εκροών, κυρίως από τη χημική παραγωγή και τα διυλιστήρια, εκπλύσεις και ατμοσφαιρική απόθεση (http://www.ukmarinesac.org.uk/activities/water-quality/wq8_47.htm). Το τολουόλιο που θα αποτεθεί στο έδαφος θα χαθεί λόγω εξάτμισης από τα επιφανειακά στρώματα του εδάφους και λόγω εκχύλισης του θα περάσει στα υπόγεια νερά. Η αποδόμηση του στο έδαφος από μικρόβια είναι αργή. Το τολουόλιο εξατμίζεται μέσα σε λίγες ώρες όταν αποτεθεί στο νερό και έχει μικρή τάση να συσσωρεύεται στους υδατικούς οργανισμούς. (<http://www.epa.gov/safewater/dwh/c-voc/toluene.html>)

Το αιθυλ-βενζόλιο είναι άχρωμο οργανικό υγρό με μια γλυκιά, σαν βενζίνη μυρωδιά. Η μεγαλύτερη χρήση του αιθυλ-βενζολίου είναι στην παραγωγή στυρενίου.

Χρησιμοποιείται επίσης, ως διαλύτης για επικαλύψεις και στην παραγωγή ελαστικών και πλαστικών καλυμμάτων.

Μέγιστα επιτρεπτά όρια του αιθυλ-βενζολίου στο νερό είναι τα 0.7 ppm με βάση την EPA. Η βραχεία έκθεση σε συγκεντρώσεις πάνω από τα μέγιστα επιτρεπτά όρια μπορεί να προκαλέσει υπνηλία, κόπωση, πονοκέφαλο και μεσαίου βαθμού ερεθισμό στα μάτια και στο αναπνευστικό σύστημα. Η μακροχρόνια έκθεση πάνω από τα μέγιστα επιτρεπτά όρια μπορεί να προκαλέσει βλάβες στο κεντρικό νευρικό σύστημα, στο ήπαρ, στα νεφρά και στα μάτια.

Ελευθερώνεται στον αέρα βασικά από τη χρήση του στην βενζίνη. Επίσης, ανάλογα με την περιοχή μπορεί να είναι λόγω των αποβλήτων και αποθέσεις από την παραγωγή του και την βιομηχανική χρήση του. Το αιθυλ-βενζόλιο εξατμίζεται γρήγορα από το νερό και αποδομείται από τα μικρόβια. Δεσμεύεται μερικώς στα υδατικά ιζήματα και στο έδαφος και γι' αυτό μάλλον περνάει στα υπόγεια νερά όταν αποτεθεί στο έδαφος. Το αιθυλ-βενζόλιο έχει μικρή τάση να συσσωρεύεται στην υδατική ζωή. (<http://www.epa.gov/safewater/dwh/c-voc/ethylben.html>)

Τα ξυλένια είναι μια ομάδα οργανικών ενώσεων με παρόμοιες ιδιότητες. Είναι καθαρά υγρά με γλυκιά μυρωδιά και η κυριότερη χρήση τους είναι ως διαλύτες, πού είναι πολύ πιο ασφαλείς από το βενζόλιο. Άλλες χρήσεις τους είναι στη βενζίνη ως τμήμα των BTX. Το μίγμα των ξυλενίων χρησιμοποιείται για την παραγωγή φθαλικών πλαστικοποιητών, πολυεστερικών ινών, μεμβρανών και δομικών αντικειμένων. Τα ξυλένια, επίσης είναι φυσικά προϊόντα πολλών φυτών και είναι συστατικά του πετρελαίου και της ασφάλτου.

Τα μέγιστα επιτρεπτά όρια των ξυλενίων στο νερό είναι τα 10 ppm με βάση την EPA. Η βραχεία έκθεση σε συγκεντρώσεις πάνω από τα μέγιστα επιτρεπτά όρια μπορεί να προκαλέσει διαταραχές στη γνωστική ικανότητα, στην ισορροπία και στο συντονισμό. Η μακροχρόνια έκθεση πάνω από τα μέγιστα επιτρεπτά όρια μπορεί να προκαλέσει βλάβες στο κεντρικό νευρικό σύστημα, στο ήπαρ και στα νεφρά.

Οι κύριες αιτίες ύπαρξης τους στο περιβάλλον είναι από την εξάτμιση τους από τα διυλιστήρια και τη χρήση τους σε προϊόντα του πετρελαίου. Άλλες αιτίες επίσης, είναι και οι διαρροές κατά τη διάρκεια μεταφοράς και αποθήκευσης βενζίνης και άλλων καυσίμων. Τα περισσότερα ξυλένια που ελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα αποδομούνται πολύ

γρήγορα από το ηλιακό φως. Όταν ελευθερωθούν στο έδαφος ή στο νερό, τα ξυλένια εξατμίζονται πολύ γρήγορα. Μπορεί να αποτεθούν στα υπόγεια νερά και να παραμείνουν για πολλά χρόνια, ενώ η πιθανότητα τα ξυλένια να συσσωρεύονται στους υδατικούς οργανισμούς είναι μικρή. (<http://www.epa.gov/safewater/dwh/c-voc/xylenes.html>)

Το στυρένιο είναι ελαιώδες οργανικό υγρό με αρωματική, σαν λουλουδιού μυρωδιά. Αρχικά το στυρένιο βασικά χρησιμοποιούνταν στη βιομηχανία συνθετικού ελαστικού, αλλά τώρα χρησιμοποιείται ως ουσία τερματισμού κατά τον σχηματισμό πολυμερών για την παραγωγή πλαστικών, ρητινών, επικαλύψεων και χρωμάτων.

Μέγιστα επιτρεπτά όρια του στυρενίου στο νερό είναι τα 0.1 ppm με βάση την EPA. Η βραχεία έκθεση σε συγκεντρώσεις πάνω από τα μέγιστα επιτρεπτά όρια μπορεί να προκαλέσει διαταραχές στο νευρικό σύστημα, όπως κατάθλιψη, έλλειψη συγκέντρωσης, αδυναμία, κόπωση και ναυτία. Η μακροχρόνια έκθεση πάνω από τα μέγιστα επιτρεπτά όρια μπορεί να προκαλέσει βλάβες στο νευρικό σύστημα, στο ήπαρ, και καρκίνο.

Το στυρένιο ελευθερώνεται στο περιβάλλον από εκπομπές και εκροές από την παραγωγή του και τη χρήση του στην κατασκευή πολυμερών. Το στυρένιο όταν υπάρχει στο νερό γρήγορα εξατμίζεται και διασπάται από τα μικρόβια. Δεν έχει τάση να συσσωρεύεται στην υδατική ζωή. Δεν δεσμεύεται καλά στο έδαφος και μπορεί να εκπλυθεί στο υπόγειο νερό, αλλά η γρήγορη διάσπασή του ελαχιστοποιεί αυτή την περίπτωση (<http://www.epa.gov/safewater/dwh/c-voc/styrene.html>).

2.3.2 Χλωρο- υποκατεστημένα βενζόλια

Μια ακόμα σημαντική ομάδα οργανικών ρύπων είναι τα χλωριωμένα βενζόλια. Τα χλωριωμένα βενζόλια μπορούν να εισέλθουν στο υδατικό περιβάλλον ως διαλύτες, μικροβιοκτόνα, αποσμητικά και χημικοί ρύποι ή ενδιάμεσα. Επίσης, χρησιμοποιούνται ως χημικά ενδιάμεσα για την παραγωγή αγροχημικών προϊόντων. Είναι διαδεδομένα τόσο σε στερεά όσο και σε υγρά βιομηχανικά απόβλητα και ατμοσφαιρικές εκπομπές. Ως αποτέλεσμα της διαδεδομένης χρήσης τους κατά τη διάρκεια πολλών δεκαετιών τα χλωριωμένα βενζόλια είναι ευρέως διαδεδομένα στο υδατικό περιβάλλον. Επίσης, έχει αναφερθεί ότι κατά τη διάρκεια χλωρίωσης των εκροών από επεξεργασμένα αστικά απόβλητα που περιέχουν μικρές ποσότητες βενζολίου και υποκατεστημένων βενζολίων,

μπορεί να σχηματιστούν σε χαμηλά επίπεδα χλωριωμένα βενζόλια (Canadian Water Quality Guidelines).

Στα χλωριωμένα βενζόλια το σημείο ζέσεως αυξάνει με αύξηση του μοριακού βάρους και του βαθμού υποκατάστασης. Η τάση ατμών μειώνεται με αύξηση του μοριακού βάρους, ώστε όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός χλωρίωσης τόσο χαμηλότερη είναι η πτητικότητα. Επιπλέον, η διαλυτότητα στο νερό μειώνεται με αύξηση του μοριακού βάρους. Τα χλωριωμένα βενζόλια είναι λιπόφιλες ενώσεις και γι' αυτό έχουν σχετικά υψηλές τιμές συντελεστών κατανομής οκτανόλης/νερού (Canadian Water Quality Guidelines).

Τα χλωριωμένα βενζόλια έχουν ανιχνευθεί στο νερό, ιζήματα και υδατικούς οργανισμούς. Η απομάκρυνση τους από το υδατικό περιβάλλον μπορεί να γίνει με εξάτμιση, φωτοδιάσπαση (He et al., 2000), ρόφηση, βιοσυσσώρευση και βιοαποδόμηση. Η εξάτμιση φαίνεται να είναι ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης των μόνο- και διχλωροβενζολίων. Η φωτοχημική αποδόμηση μερικών μονοχλωριωμένων βενζολίων έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Μικροβιακή αποδόμηση των λιγότερο χλωριωμένων βενζολίων σε αερόβια στήλη νερού έχει αναφερθεί, παρόλο που ο ρυθμός αποδόμησης είναι αργός σε επιφανειακά νερά. Έχει αναφερθεί η μικροβιακή αποχλωρίωση των χλωριωμένων βενζολίων που περιέχουν τουλάχιστον δύο άτομα χλωρίου, με αποτέλεσμα τη συσσώρευση των λιγότερο χλωριωμένων βενζολίων. Για παράδειγμα, το εξαχλωροβενζόλιο μπορεί να αποχλωριωθεί σε πενταχλωροβενζόλιο, σε ισομερή του τετραχλωροβενζολίου και του τριχλωροβενζολίου. Τα τετραχλωροβενζόλιο και τριχλωροβενζόλιο μπορούν να αποχλωριωθούν περαιτέρω σε ισομερή του διχλωροβενζολίου (Beurskens, et al., 1994 και He, et al., 2000). Επειδή όμως τα χλωριωμένα βενζόλια είναι ανθεκτικά στη βιοαποδόμηση, παραμένουν στο υδατικό περιβάλλον. Επίσης, εξαιτίας της μη ολοκληρωμένης διαδικασίας απομάκρυνσης και τον σχετικά υδρόφοβο χαρακτήρα των χλωριωμένων βενζολίων, ένα σημαντικό ποσό τους καταλήγει στα ιζήματα.

Το χλωροβενζόλιο (chlorobenzene) είναι άχρωμο οργανικό υγρό με ασθενή, σαν αμύγδαλο μυρωδιά. Η κυριότερη χρήση του χλωροβενζολίου είναι στην παραγωγή άλλων χημικών, βαφικών υλών και εντομοκτόνων. Είναι επίσης, διαλύτης για κόλλες, φάρμακα, ελαστικά, χρώματα και στεγνοκαθαριστήρια και ως διογκωτής ίνας στην υφαντουργία.

Τα μέγιστα επιτρεπτά όρια του χλωροβενζολίου στο νερό είναι τα 0.1 ppm με βάση την EPA, ενώ στον Καναδά (από το 1984) τα όρια είναι 15 ppb (Canadian Water Quality Guidelines). Η βραχεία έκθεση σε συγκεντρώσεις πάνω από τα μέγιστα επιτρεπτά όρια μπορεί να προκαλέσει αναισθησία και βλάβες στη λειτουργία του ήπατος και των νεφρών. Η μακροχρόνια έκθεση πάνω από τα μέγιστα επιτρεπτά όρια μπορεί να προκαλέσει βλάβες στο κεντρικό νευρικό σύστημα, στο ήπαρ και στα νεφρά.

Το χλωροβενζόλιο ελευθερώνεται στο περιβάλλον κυρίως από τη χρήση του ως διαλύτη στα μικροβιοκτόνα. Όταν ελευθερωθεί στο νερό ή στο έδαφος θα εξατμιστεί ή θα αποδομηθεί από μικρόβια. Δεν δεσμεύεται στο έδαφος, οπότε είναι πιθανό να βρεθεί στο υπόγειο νερό. Μικρή συσσώρευση αναμένεται στα ψάρια και στα τρόφιμα. (<http://www.epa.gov/safewater/dwh/c-voc/chlorobe.html>)

Το χλωροβενζόλιο είναι η λιγότερο τοξική ένωση σε σχέση με τα υπόλοιπα χλωριωμένα βενζόλια. Η θέση των ατόμων χλωρίου στον βενζολικό δακτύλιο δεν επηρεάζει την τοξικότητα των διχλωροβενζολίων. (Canadian Water Quality Guidelines)

Το 1,2-διχλωροβενζόλιο (1,2-dichlorobenzene) είναι άχρωμο οργανικό υγρό με ευχάριστη αρωματική οσμή. Η μεγαλύτερη χρήση του είναι ως χημικό ενδιάμεσο στην παραγωγή αγροχημικών, κυρίως ζιζανιοκτόνων. Άλλες χρήσεις του είναι: διαλύτης για κεριά, κόλλες, ρητίνες, συντηρητικά ξύλου, χρώματα, εντομοκτόνα για τερμίτες και κάμπιες, για την παραγωγή βαφών, ως ψυκτικό υγρό, αποσμητικό και να αφαιρεί λίπη.

Μέγιστα επιτρεπτά όρια του 1,2-διχλωροβενζολίου στο νερό είναι τα 0.6 ppm με βάση την EPA, ενώ στον Καναδά (το 1984) τα όρια είναι 2.5 ppb τόσο για το 1,2-διχλωροβενζόλιο, όσο και για το 1,3-διχλωροβενζόλιο (Canadian Water Quality Guidelines). Η μακροχρόνια έκθεση πάνω από τα επιτρεπτά όρια μπορεί να προκαλέσει βλάβες στο νευρικό σύστημα, στο ήπαρ, στα νεφρά και στα αιμοσφαίρια. Το 1,2-διχλωροβενζόλιο εισέρχεται στο υδατικό σύστημα, επειδή χρησιμοποιείται ως αποσμητής στην επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων. (<http://www.epa.gov/safewater/dwh/c-voc/o-dichlo.html>)

Το 1,4-διχλωροβενζόλιο είναι οργανικό στερεό με άσπρους κρυστάλλους με μυρωδιά σαν ναφθαλίνη. Χρησιμοποιείται κυρίως κατά του σκόρου στα ρούχα και ως αποσμητικό για σκουπίδια και σε τουαλέτες. Χρησιμοποιείται επίσης ως εντομοκτόνο και

μυκητοκτόνο στις σοδειές και στην παραγωγή άλλων οργανικών χημικών, στα πλαστικά, βαφές και φαρμακευτικά προϊόντα.

Τα μέγιστα επιτρεπτά όρια του 1,4-διχλωροβενζολίου στο νερό είναι τα 75 ppb με βάση την EPA, ενώ στον Καναδά (το 1984) τα όρια είναι 4 ppb (Canadian Water Quality Guidelines). Η βραχεία έκθεση σε συγκεντρώσεις πάνω από τα μέγιστα επιτρεπτά όρια μπορεί να προκαλέσει ναυτία, έμετο, πονοκεφάλους και ερεθισμό στα μάτια και στο αναπνευστικό σύστημα. Η μακροχρόνια έκθεση πάνω από τα μέγιστα επιτρεπτά όρια μπορεί να προκαλέσει αναιμία, βλάβες στο δέρμα, χάσιμο της όρεξης, βλάβες στο ήπαρ και αλλαγές στο αίμα. Η απευθείας απόρριψη των βιομηχανικών αποβλήτων είναι η κύρια αιτία εύρεσης του 1,4-διχλωροβενζολίου στο περιβάλλον. Το 1,4-διχλωροβενζόλιο δεσμεύεται μέτρια στο έδαφος, οπότε είναι πιθανό να φτάσει στα υπόγεια νερά. Αλλιώς, θα εξατμιστεί και θα αποδομηθεί αργά από μικρόβια. Αν βρεθεί στο νερό το μεγαλύτερο ποσοστό του θα εξατμιστεί. Το 1,4-διχλωροβενζόλιο δεν είναι πιθανό να συσσωρεύεται στους υδατικούς οργανισμούς, εκτός ίσως από μερικά ψάρια (<http://www.epa.gov/safewater/dwh/c-voc/p-dichlo.html>).

Το 1,2,4-τριχλωροβενζόλιο είναι ένα αρωματικό άχρωμο οργανικό υγρό. Η κυριότερη χρήση του είναι στις βαφές. Χρησιμοποιείται επίσης στην παραγωγή εντομοκτόνων και άλλων οργανικών χημικών, ως διαλύτης, σε συντηρητικά ξύλου και σε λειαντικά (στιλβωτικά) προϊόντα. Παλιότερα χρησιμοποιούνταν για τον έλεγχο των τερμιτών στο έδαφος.

Μέγιστα επιτρεπτά όρια του 1,2,4-τριχλωροβενζολίου στο νερό είναι τα 0.07 ppm με βάση την EPA, ενώ μέγιστα επιτρεπτά όρια στο νερό για το 1,3,5-τριχλωροβενζόλιο είναι 0.65 ppb στον Καναδά (το 1984) (Canadian Water Quality Guidelines). Η βραχεία έκθεση σε συγκεντρώσεις πάνω από τα μέγιστα επιτρεπτά όρια μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στο ήπαρ, στα νεφρά και στους επινεφρίδιους αδένες. Η μακροχρόνια έκθεση πάνω από τα μέγιστα επιτρεπτά όρια μπορεί να προκαλέσει αύξηση βάρους στους επινεφρίδιους αδένες.

Η κύρια αιτία που βρίσκεται 1,2,4-τριχλωροβενζόλιο στο περιβάλλον είναι εξαιτίας της βιομηχανίας του και της χρήσης του στις βαφές. Το 1,2,4-τριχλωροβενζόλιο δεσμεύεται καλά στο έδαφος και γι' αυτό δεν περνάει σε μεγάλα ποσοστά στα υπόγεια νερά όταν αποτεθεί στη γη. Αν αποτεθεί στο νερό, εξατμίζεται σε λίγες ώρες. Τέλος, έχει

μερική τάση να συσσωρεύεται στα ψάρια (<http://www.epa.gov/safewater/dwh/c-voc/124-tric.html>)

2.3.3 Μέθοδοι προσδιορισμού των υποκατεστημένων βενζολίων

Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό πτητικών οργανικών ενώσεων περιλαμβάνουν purge and trap, ενώ για ημι-πτητικές ουσίες χρησιμοποιούνται η εκχύλιση υγρού-υγρού (Liquid-Liquid Extraction, LLE) και η εκχύλιση στερεάς φάσης (solid-phase extraction, SPE). Υπάρχουν κάποια μειονεκτήματα σε αυτές τις τεχνικές όπως διαρροές και μεταφορά ουσιών από την μια ανάλυση στην άλλη στο purge and trap, κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων διαλυτών στην εκχύλιση υγρού-υγρού, φράξιμο στα στηλάκια και χρήση μεγάλων όγκων δείγματος στην εκχύλιση στερεάς φάσης. Για την ανάλυση των πτητικών οργανικών ενώσεων σε βιολογικό καθαρισμό (Καταλονία, Ισπανία) έχει χρησιμοποιηθεί ανάλυση με closed-loop stripping (CLSA) και Υψηλής Ανάλυσης Αέρια Χρωματογραφία με Φασματογράφο Μάζας (High Resolution Gas Chromatography / Mass Spectroscopy, HRGC/MS) (με 60 m, DB-5 στήλη) (Escalas, et al., 2003).

Η στατική δειγματοληψία από τον υπερκείμενο χώρο (static head space, HS) είναι κατάλληλη τεχνική δειγματοληψίας για πτητικές οργανικές ενώσεις σε συνδυασμό με αέρια χρωματογραφία (GC). Τα πλεονεκτήματα της είναι ότι δεν απαιτεί πολύπλοκο εξοπλισμό, δεν απαιτείται η χρήση οργανικών διαλυτών και η ευαισθησία της για τα BTEX είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με την απευθείας ένεση. Όμως η ευαισθησία της δεν είναι τόσο καλή για πολύ χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων BTEX. Είναι κατάλληλη κυρίως για ανάλυση δειγμάτων με υψηλές συγκεντρώσεις πτητικών ενώσεων. (Menéndez, et al., 2000)

Επίσης, για την ανάλυση των οργανικών ενώσεων σε νερά έχει χρησιμοποιηθεί SPME (ίνα 100 μm PDMS) με GC/FID (με 60 m, DB-5 στήλη). Τα όρια ανίχνευσης για τα BTEX και το ναφθαλένιο κυμαίνονται από 0.31-3.6 $\mu\text{g/L}$ (Langenfeld, et al., 1996).

Οι Almeida and Boas (2004), για την ανάλυση των οργανικών ενώσεων (βενζόλιο, χλωροβενζόλιο, 1,2-διχλωροβενζόλιο, 1,3-διχλωροβενζόλιο, 1,4-διχλωροβενζόλιο, αιθυλβενζόλιο, τολουόλιο, τριχλωροβενζόλιο, στυρένιο, ο-ξυλένιο, π-ξυλένιο και μ-ξυλένιο) σε υδατικά δείγματα χρησιμοποίησαν HS-SPME (ίνα 50/30 μm PDMSDVB/CAR) με GC/FID (με 30 m, DB-624 στήλη) και την σύγκριναν με την CLSA μέθοδο. Τα όρια ανίχνευσης των ενώσεων με την HS-SPME κυμαινόταν από 0.015-0.26 $\mu\text{g/L}$, ενώ με την CLSA ήταν

πιο χαμηλά και κυμαινόταν από 0.012-0.031 $\mu\text{g/L}$. Όμως η μέθοδος CLSA είναι πιο αργή σε σχέση με την HS-SPME, απαιτεί μεγαλύτερο όγκο δείγματος και είναι απαραίτητη η χρήση διθειάνθρακα (carbon disulfide) (ως διαλύτης) το οποίο είναι τοξικό. Στα δείγματα νερών (από το δίκτυο νερού, στην Λισσαβώνα, Πορτογαλία) που αναλύθηκαν βρέθηκαν: 1,2-διχλωροβενζόλιο σε συγκεντρώσεις μέχρι 0.76 $\mu\text{g/L}$, αιθυλ-βενζόλιο μέχρι 0.63 $\mu\text{g/L}$, τολουόλιο μέχρι 0.51 $\mu\text{g/L}$, τριχλωροβενζόλιο μέχρι 1.01 $\mu\text{g/L}$, στυρένιο/ο-ξυλένιο μέχρι 1.4 $\mu\text{g/L}$ και π-ξυλένιο/μ-ξυλένιο μέχρι 2.49 $\mu\text{g/L}$.

Οι Menéndez, et al., για την ανάλυση των οργανικών ενώσεων σε υδατικά δείγματα χρησιμοποίησαν Headspace Solid Phase Microextraction (HS-SPME) (ίνα 100 μm PDMS) με GC/FID (με 50 m, DB-5 στήλη) και την σύγκριναν με τις μεθόδους HS-GC και Solid Phase Microextraction Gas Chromatography (SPME-GC). Τα όρια ανίχνευσης των BTEX με την HS-GC/FID ήταν 1-2 $\mu\text{g/L}$, με την SPME-GC/FID 0.2-1 $\mu\text{g/L}$ και με HS-SPME-GC/FID ήταν 0.08-0.6 $\mu\text{g/L}$. Επίσης, ο χρόνος που απαιτείται για την ανάλυση είναι 25, 10 και 4 min για την HS, SPME και HS-SPME αντίστοιχα. Οπότε, όπως προκύπτει από τη σύγκριση η HS-SPME μέθοδος έχει τον μικρότερο χρόνο ανάλυσης και τα χαμηλότερα όρια ανίχνευσης σε σχέση με τις άλλες δύο μεθόδους.

Η μέθοδος για την ανάλυση BTEX με purge and trap με GC είναι χρονοβόρα και υψηλού κόστους. Για τον προσδιορισμό των BTEX έχει χρησιμοποιηθεί η SPME (με ίνα poly(dimethylsiloxane) OV-1) με αυθόρμητη φασματοσκοπία Raman. Με όρια ανίχνευσης 3.4, 2.5, 12.7, 4.0, 1.4 και 5.7 mg/L για τα βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλ-βενζόλιο ο-ξυλένιο, m-ξυλένιο και p-ξυλένιο αντίστοιχα. Η μέθοδος εφαρμόστηκε σε νερό γεώτρησης και νερά ποταμών (Wittkamp and Tilotta, 1995).

Για τον προσδιορισμό των BTEX έχει χρησιμοποιηθεί η HS-SPME (ίνα 65 μm PDMS/DVB) με GC/FID (με 30 m, HP-1 στήλη). Τα όρια ανίχνευσης των BTEX ήταν 0.02-0.07 $\mu\text{g/L}$. Η μέθοδος εφαρμόστηκε σε επιφανειακά νερά στην Gipuzkoa (Βόρεια Ισπανία). Το βενζόλιο βρέθηκε σε συγκεντρώσεις μέχρι 9.64 $\mu\text{g/L}$. Το τολουόλιο βρέθηκε σε συγκεντρώσεις μέχρι 6.41 $\mu\text{g/L}$, ενώ το αιθυλ-βενζόλιο μέχρι 0.66 $\mu\text{g/L}$. Τα p-ξυλένιο και m-ξυλένιο βρέθηκαν σε συγκεντρώσεις μέχρι 1.58 $\mu\text{g/L}$, ενώ το ο-ξυλένιο μέχρι 1.28 $\mu\text{g/L}$ (Arambarri, et al., 2004). Ακόμα, και οι Cho, et al. για τον προσδιορισμό των BTEX χρησιμοποίησαν SPME (ίνα 75 μm Carboxen-PDMS και 100 μm PDMS) με GC/FID (με 30 m, HP-1 στήλη).

Επίσης, για τον προσδιορισμό των BTEX στο πεδίο έχει χρησιμοποιηθεί HS-SPME (ίνα 65 μm PDMS/DVB) με φορητή αέρια χρωματογραφία με μικρο-FID ανιχνευτή (με 7.5 m, SPB-5 στήλη). Τα όρια ανίχνευσης για τα BTEX ήταν από 0.44-1.4 $\mu\text{g/L}$. Η μέθοδος εφαρμόστηκε σε απόβλητα από χημικά εργοστάσια στην Κίνα. Οι συγκεντρώσεις του βενζολίου, τολουολίου, αιθυλ-βενζολίου και ξυλενίου που ανιχνεύθηκαν ήταν από 21-32 $\mu\text{g/L}$, 14-37 $\mu\text{g/L}$, 14-18 $\mu\text{g/L}$ και 12-26 $\mu\text{g/L}$ αντίστοιχα (Ji, et al., 2005).

Τα χλωροβενζόλια έχουν προσδιοριστεί με εκύλιση υγρού-υγρού με ισοοκτάνιο και στη συνέχεια ανάλυση με GC-ECD και στήλη CP Sil 19CB (Beurskens, et al., 1994). Επίσης, για την ανάλυση χλωροβενζολίων σε υδατικά δείγματα (νερό βρύσης) έχει χρησιμοποιηθεί HS-SPME (ίνα 100 μm PDMS) με GC/MS (με 30 m, DB-1 στήλη). Τα όρια ανίχνευσης των ισομερών τετραχλωροβενζολίων, τριχλωροβενζολίων και διχλωροβενζολίων ήταν από 3-6 ng/L (He et al., 2000).

Για την ανάλυση των πτητικών οργανικών ενώσεων σε επιφανειακά και υπόγεια νερά έχει χρησιμοποιηθεί purge and trap με GC/MS (με DB-5 στήλη) με βάση την μέθοδο EPA 624. Για την ανάλυση των βασικών-ουδέτερων και όξινων εκχυλιζόμενων ενώσεων σε επιφανειακά και υπόγεια νερά έχει χρησιμοποιηθεί εκχύλιση υγρού υγρού με methylene chloride με GC/MS (με PTE-5 στήλη) με βάση την μέθοδο EPA 625. Τα βενζόλιο, κ-βουτυλ-βενζόλιο (n-butylbenzene), δευτεροταγές βουτυλ-βενζόλιο (sec-butyl benzene), χλωροβενζόλιο, 1,2-διχλωροβενζόλιο, 1,3-διχλωροβενζόλιο, 1,4-διχλωροβενζόλιο, αιθυλ-βενζόλιο, ισοπροπυλ-βενζόλιο (isopropyl benzene), ναφθαλένιο, n-προπυλ-βενζόλιο (n-propylbenzene), τολουόλιο, 1,2,4-τριμεθυλ-βενζόλιο (1,2,4-trimethylbenzene), 1,3,5-τριμεθυλ-βενζόλιο, ο-ξυλένιο, p-ξυλένιο και m-ξυλένιο ανιχνεύθηκαν σε υπόγεια νερά και σε επιφανειακά νερά κοντά σε χώρο από υγειονομική ταφή αστικών στερεών αποβλήτων (Florida, USA) σε συγκεντρώσεις από 0.02-38.78 $\mu\text{g/L}$ και 0.02-0.97 $\mu\text{g/L}$ αντίστοιχα (Chen and Zoltek, 1995).

Επίσης, η μέθοδος purge and trap με GC/MS (με 30 m, HP-VOC στήλη) έχει χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση πτητικών οργανικών ενώσεων σε νερά ποταμών, λίμνες, θαλασσινό νερό και δείγματα αποβλήτων (Ελλάδα), με όρια ανίχνευσης να κυμαίνονται από 0.01-0.1 $\mu\text{g/L}$. Το βενζόλιο και το δευτεροταγές βουτυλ-βενζόλιο δεν ανιχνεύθηκαν σε λίμνες και ποτάμια, ενώ σε απόβλητα βρέθηκαν μέχρι 5.9 και 1.4 $\mu\text{g/L}$, αντίστοιχα. Το 2-χλωροτολουόλιο (2-chlorotoluene) και το 4-χλωροτολουόλιο δεν ανιχνεύθηκαν σε λίμνες,

βρέθηκαν όμως μέχρι 0.8 και 1.6 $\mu\text{g/L}$ αντίστοιχα σε ποτάμια, ενώ σε απόβλητα μέχρι 0.8 και 1.6 $\mu\text{g/L}$ αντίστοιχα. Τα 1,2-διχλωροβενζόλιο, 1,3-διχλωροβενζόλιο και 1,4-διχλωροβενζόλιο δεν ανιχνεύθηκαν σε λίμνες, βρέθηκαν μέχρι 0.3, 0.9 και 0.2 $\mu\text{g/L}$ αντίστοιχα σε ποτάμια, ενώ σε απόβλητα μέχρι 18.1, 0.2 και 0.3 $\mu\text{g/L}$ αντίστοιχα. Το αιθυλ-βενζόλιο και το ν-προπυλ-βενζόλιο δεν ανιχνεύθηκαν σε λίμνες και ποτάμια, ενώ σε απόβλητα βρέθηκαν μέχρι 19.8 και 0.6 $\mu\text{g/L}$ αντίστοιχα. Το εξαχλωρο-1,3-βουταδιένιο δεν ανιχνεύθηκε σε λίμνες, βρέθηκε μέχρι 3.9 $\mu\text{g/L}$ σε ποτάμια, ενώ σε απόβλητα μέχρι 0.7 $\mu\text{g/L}$. Το ναφθαλένιο, 1,3,5-τριμεθυλ-βενζόλιο και το τολουόλιο δεν ανιχνεύθηκαν σε λίμνες, βρέθηκαν όμως μέχρι 3.2, 2.7 και 6.7 $\mu\text{g/L}$ αντίστοιχα σε ποτάμια, ενώ σε απόβλητα μέχρι 22.2, 64.8 και 13.7 $\mu\text{g/L}$ αντίστοιχα. Το 1,2,3-τριχλωροβενζόλιο δεν ανιχνεύθηκε σε λίμνες και απόβλητα, ενώ βρέθηκε μέχρι 0.6 $\mu\text{g/L}$ σε ποτάμια. Το 1,2,4-τριχλωροβενζόλιο δεν ανιχνεύθηκε σε απόβλητα, βρέθηκε μέχρι 1.7 $\mu\text{g/L}$ σε ποτάμια, ενώ σε λίμνες μέχρι 2.0 $\mu\text{g/L}$. Τέλος, τα ο-ξυλένιο, p-ξυλένιο και m-ξυλένιο δεν ανιχνεύθηκαν σε λίμνες και ποτάμια, ενώ σε απόβλητα βρέθηκαν μέχρι 5.8 και 36.4 $\mu\text{g/L}$ αντίστοιχα. (Nikolaou, et al., 2002)

Τα χλωροβενζόλιο και στυρένιο προσδιορίστηκαν με απευθείας SPME (direct SPME) (ίνα 65 μm PDMS/DVB) και GC/ FID (15 m, Optima 17 στήλη) όσο και με υγρή-υγρή εκχύλιση με διχλωρομεθάνιο σύμφωνα με την EPA μέθοδο για τον προσδιορισμό ουσιών που μεταναστεύουν από υλικά (όπως cross-linked polypropylene που χρησιμοποιείται για την μεταφορά αστικού ζεστού νερού). Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης δείχνουν ότι η SPME μέθοδος δίνει συγκρίσιμα αποτελέσματα με την επίσημη μέθοδο LLE της EPA. Οπότε η SPME μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένα χρήσιμο εργαλείο για παρακολούθηση των ρύπων (Guillot, et al., 2006).

Η ανάλυση των 1,2-διχλωροαιθανίου, τριχλωροαιθυλενίου, τετραχλωροαιθυλενίου, 1,2,3-τριχλωροβενζολίου, 1,2,4-τριχλωροβενζολίου και εξαχλωρο-1,3-βουταδιενίου σε υδατικά δείγματα έγινε με SPME (SPME με ίνα PDMS για τις μη-πητικές ενώσεις και HS-SPME με ίνα PDMS/carboxen για τις πτητικές) και GC/ECD (60 m, DB624 στήλη). Τα όρια ανίχνευσης των τριχλωροαιθυλενίου και τετραχλωροαιθυλενίου ήταν 0.2 και 0.1 ng/L αντίστοιχα, ενώ των 1,2,3-τριχλωροβενζολίου, 1,2,4-τριχλωροβενζολίου και εξαχλωρο-1,3-βουταδιενίου ήταν 10, 30, και 9 ng/L αντίστοιχα (Pavoni, et al., 2006).

Επίσης, για τον προσδιορισμό χλωρο-υποκατεστημένων βενζολίων έχει χρησιμοποιηθεί η τεχνική του Headspace single-drop microextraction (Vidal, et al, 2005).

2.3.4 Μέθοδοι απομάκρυνσης των υποκατεστημένων βενζολίων

Στην βιβλιογραφία αναφέρονται διάφοροι τρόποι απομάκρυνσης των πτητικών και ημι-πτητικών οργανικών ενώσεων από απόβλητα.

Το σύστημα αερισμού έχει δοκιμαστεί, αλλά είχε πολύ μικρή ή καθόλου επίδραση στην απομάκρυνση πτητικών οργανικών ενώσεων σε σύστημα με ενεργό ιλύ (Suschka et al., 1996). Τα βενζόλιο, μ-ξυλένιο και π-ξυλένιο απομακρύνθηκαν μόνο κατά 10% σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων στην Πολωνία. Πολύ μεγαλύτερες απομακρύνσεις παρατηρήθηκαν για το τολουόλιο που ήταν 55.6%. Γενικότερα οι απομακρύνσεις των τολουολίου, ξυλενίων και ισο-προπυλ-βενζολίου (isopropylbenzene) ήταν περίπου στο 45%. Οι συγκεντρώσεις του ο-ξυλενίου στο βιολογικά επεξεργασμένο απόβλητο κυμαινόταν από 10 μέχρι 89 $\mu\text{g/L}$.

Σε μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων στην Florida (USA) παρατηρήθηκαν στην είσοδο οι εξής συγκεντρώσεις: 14, 9, 7, 3, 1 και 7 $\mu\text{g/L}$, για τα τολουόλιο, τετραχλωροαιθυλένιο, 1,4-διχλωροβενζόλιο, τριχλωροαιθυλένιο, αιθυλ-βενζόλιο και ο-ξυλένιο αντίστοιχα, ενώ στην έξοδο παρατηρήθηκαν οι εξής συγκεντρώσεις: περίπου 1 $\mu\text{g/L}$ για τα τολουόλιο, τετραχλωροαιθυλένιο 1,4-διχλωροβενζόλιο και τριχλωροαιθυλένιο, ενώ τα αιθυλ-βενζόλιο και ο-ξυλένιο δεν ανιχνεύθηκαν (Tansel and Eyma, 1999).

Οι ουσίες που μελετήθηκαν σε βιολογικό καθαρισμό στην Καταλονία (Ισπανία) ήταν: βενζόλιο, τολουόλιο, στυρένιο, τερτατοταγές-βουτυλ-βενζόλιο (tert-butyl benzene), χλωροβενζόλιο, 1,4-διχλωροβενζόλιο, αιθυλ-βενζόλιο, ναφθαλένιο, ν-προπυλ-βενζόλιο, τετραχλωροαιθυλένιο, τριχλωροαιθυλένιο, 1,2,4-τριμεθυλ-βενζόλιο, 1,3,5-τριμεθυλ-βενζόλιο, ο-ξυλένιο, p-ξυλένιο, m-ξυλένιο και διμεθυλ-δισουλφίδιο (dimethyl disulfide), όπου όλες οι ουσίες μειώθηκαν από την εισροή στη δευτεροβάθμια εκροή σε συνολικό ποσοστό 89% (Escalas, et al., 2003). Αντίστοιχα, οι ουσίες που μελετήθηκαν σε βιολογικό καθαρισμό στην Τουρκία ήταν: βενζόλιο, τολουόλιο, 1,4-διχλωροβενζόλιο, 1,3-διχλωροβενζόλιο, 1,2-διχλωροβενζόλιο, αιθυλ-βενζόλιο, ναφθαλένιο, τετραχλωροαιθυλένιο, τριχλωροαιθυλένιο, ο-ξυλένιο και εξαχλωρο-1,3-βουταδιένιο, όπου

οι συγκεντρώσεις τους στην είσοδο του βιολογικού καθαρισμού κυμαινόταν από 0.1-9.05 μg/L (Atasoy, et al. 2004).

Μερικές από τις οργανικές χλωριωμένες ενώσεις είναι τοξικές και βιοαποδομούνται με αργούς ρυθμούς, με αποτέλεσμα να συσσωρεύονται στο περιβάλλον. Η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα είναι μια από τις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες και αποτελεσματικές τεχνικές για την απομάκρυνση πτητικών και ημι-πτητικών ουσιών από πόσιμο νερό, επιφανειακά νερά και υδατική βιομηχανική ύλη. Η προσρόφηση των 1,2-διχλωροαιθανίου, τριχλωροαιθυλενίου, τετραχλωροαιθυλενίου, 1,2,3-τριχλωροβενζολίου, 1,2,4-τριχλωροβενζολίου και εξαχλωρο-1,3-βουταδιενίου σε στήλες από κοκκώδη ενεργό άνθρακα μελετήθηκε από τους Ravoni, et al (2006). Το ποσοστό της προσρόφησης για τις μελετούμενες ενώσεις ήταν από 82.8 μέχρι 99.4%.

2.4 Ναφθαλένιο

Το ναφθαλένιο ανήκει στην κατηγορία των πολυκυκλικών αρωματικών ενώσεων, αποτελείται από δυο αρωματικούς δακτυλίους, σχηματίζεται κατά την ατελή καύση της οργανικής ύλης και θεωρείται καρκινογενής ένωση. Η ατμοσφαιρική απόθεση πιστεύεται ότι είναι σημαντικός παράγοντας εισόδου του στο υδατικό περιβάλλον. Επίσης, το ναφθαλένιο πολύ εύκολα εξατμίζεται από τις στήλες νερού και αποδομείται εύκολα.

2.5 Ντινোসέβ (dinoseb)

Το ντινোসέβ (dinoseb) είναι οργανικό στερεό, με υποκίτρινους κρυστάλλους και καυτερή μυρωδιά. Η κυριότερη χρήση του είναι ως ζιζανιοκτόνο επαφής για τον έλεγχο της μετα-εμφάνισης ζιζανίων σε σιτηρά, στη σπορά τριφυλλιού και μπιζελιού. Χρησιμοποιείται επίσης, ως ενισχυτικό της παραγωγής καλαμποκιού και ως εντομοκτόνο.

Μέγιστα επιτρεπτά όρια του dinoseb στο νερό είναι τα 7 ppb με βάση την EPA. Η βραχεία έκθεση σε συγκεντρώσεις πάνω από τα μέγιστα επιτρεπτά όρια μπορεί να προκαλέσει εφίδρωση, πονοκεφάλους και αλλαγές στη διάθεση. Η μακροχρόνια έκθεση πάνω από τα μέγιστα επιτρεπτά όρια μπορεί να προκαλέσει μείωση του σωματικού βάρους

και του βάρους του θυρεοειδούς, εκφυλισμό των όρχεων και αύξηση της μάζας της εσωτερικής επένδυσης του εντέρου.

Η κύρια αιτία που το dinoseb βρίσκεται στο περιβάλλον είναι εξαιτίας της χρήσης του ως ζιζανιοκτόνο στα σιτηρά. Το dinoseb δεσμεύεται ασθενώς στο έδαφος και αποδομείται αργά από βακτήρια του εδάφους. Στο νερό αποδομείται από το ηλιακό φως και δεν είναι πιθανό να συσσωρεύεται στους υδατικούς οργανισμούς (<http://www.epa.gov/safewater/dwh/c-voc/dinoseb.html>).

2.6 Εξαχλωροβουταδιένιο (hexachlorobutadiene)

Το εξαχλωροβουταδιένιο (hexachlorobutadiene) είναι ένα παραπροϊόν στις χημικές βιομηχανίες παραγωγής χλωριωμένων υδρογονανθράκων, όπως τετραχλωροαιθυλενίου και τετραχλωράνθρακα και κυρίως χρησιμοποιείται ως διαλύτης στη βιομηχανία. Η παρουσία του στο περιβάλλον οφείλεται σε ανθρωπογενείς παράγοντες. Η εξάτμιση και η διαλυτοποίηση του από τα απόβλητα είναι οι κυριότεροι μηχανισμοί απόθεσης του στο περιβάλλον. Το κύριο μονοπάτι εισόδου του στο περιβάλλον είναι οι εκπομπές από απόβλητα. Το εξαχλωροβουταδιένιο συσσωρεύεται στα ιζήματα. Η φωτόλυση, οξείδωση και η υδρόλυση δεν αναμένεται να είναι σημαντικές διαδικασίες απομάκρυνσης του από το υδατικό περιβάλλον. Όμως, η προσρόφησή του στα ιζήματα θεωρείται ένας σημαντικός μηχανισμός για την απομάκρυνσή του από τις υδατικές στήλες. Το εξαχλωροβουταδιένιο είναι μέτρια έως υψηλά τοξικό για τους υδατικούς οργανισμούς (http://www.ukmarinesae.org.uk/activities/water-quality/wq8_39.htm).

2.7 Υποκατεστημένες φαινόλες

Μια ακόμα σημαντική ομάδα οργανικών ενώσεων που είναι σημαντικοί ρύποι είναι οι φαινολικές ενώσεις. Οι φαινολικές ενώσεις μπορεί να βρίσκονται φυσικά στο υδατικό περιβάλλον, επειδή πολλές φαινόλες είναι προϊόντα αποδόμησης των υδατικών φυτών και αποσύνθεσης της βλάστησης. Η κύρια ανθρωπογενής πηγή των φαινολών στα υδατικά συστήματα είναι οι εκροές βιομηχανικών αποβλήτων και αστικών λυμάτων (Canadian Water Quality Guidelines).

Οι φαινολικές ενώσεις που βρίσκονται στο περιβάλλον οφείλονται κυρίως στην παραγωγή εντομοκτόνων, πετροχημικών προϊόντων, χρωμάτων και ως παραπροϊόντα κατά τη διαδικασία της λεύκανσης του χαρτιού σε χαρτοβιομηχανίες.

Οι χλωριωμένες φαινόλες ελευθερώνονται στο περιβάλλον μέσω των βιομηχανικών εκροών από χαρτοβιομηχανίες και εργοστάσια επεξεργασίας ξύλου και από εκπλύσεις από αγροχημικά προϊόντα.

Οι χλωριωμένες φαινόλες επίσης, μπορούν να σχηματιστούν κατά την χλωρίωση του πόσιμου νερού και των εκροών των μονάδων επεξεργασίας λυμάτων.

Οι χλωροφαινόλες είναι υψηλά τοξικές, λίγο βιοαποδομήσιμες και παρουσιάζουν καρκινογενείς ιδιότητες. Γενικά η τοξικότητα των χλωριωμένων φαινολών αυξάνει με την αύξηση των ατόμων χλωρίου ως υποκαταστάτες. Στην οδηγία 76/464/EEC της Ευρωπαϊκής Ένωσης περιλαμβάνονται επικίνδυνες ουσίες που αποτίθενται στο υδατικό περιβάλλον, όπως οι 2-χλωροφαινόλη και τριχλωροφαινόλες.

Η 2-χλωροφαινόλη (2-chlorophenol) είναι υγρό με σημείο ζέσεως 9 °C και χρησιμοποιείται στη βιομηχανία. Χρησιμοποιείται επίσης για τον σχηματισμό ενδιάμεσων στην παραγωγή φαινολικών ρητινών και έχει χρησιμοποιηθεί για την εκχύλιση θειούχων και αζωτούχων ενώσεων από το κάρβουνο. Τα ισομερή των τριχλωροφαινολών και τετραχλωροφαινολών χρησιμοποιούνται ως συντηρητικά του ξύλου, όταν συνδυάζονται με άλλες ενώσεις (όπως με πενταχλωροφαινόλη). Η 2,4,5-τριχλωροφαινόλη χρησιμοποιείται για την παραγωγή του εντομοκτόνου Ronnel, και για την παραγωγή του εξαχλωροφαινίου (hexachlorophene) το οποίο χρησιμοποιείται ως απολυμαντικό και σε προϊόντα υγιεινής για οικιακή χρήση, σε νοσοκομεία και κτηνιατρεία. Η 2,3,4,6-τετραχλωροφαινόλη (2,3,4,6-tetrachlorophenol) χρησιμοποιείται με την πενταχλωροφαινόλη (pentachlorophenol) ως ενεργό συστατικό σε συντηρητικά του ξύλου (Canadian Water Quality Guidelines).

Οι 2,4-δινιτροφαινόλη (2,4-dinitrophenol) και 2,4-διμεθυλ-φαινόλη (2,4-dimethylphenol) περιλαμβάνονται στη λίστα των επικίνδυνων ουσιών της EPA, ενώ δεν περιλαμβάνονται στην οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Η οδηγία 75/440/EEC της Ευρωπαϊκής Ένωσης θέτει ως μέγιστες επιτρεπτές συγκεντρώσεις των φαινολικών ενώσεων σε επιφανειακά νερά που χρησιμοποιούνται για πόσιμα τα 1-10 µg/L. Η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση στον Καναδά (1984) των μονοχλωροφαινολών, διχλωροφαινολών, τριχλωροφαινολών και τετραχλωροφαινολών στο πόσιμο νερό ήταν 7, 0.2, 18 και 1 µg/L

αντίστοιχα. Η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση της 2,4,5-τριχλωρο-φαινόλης (2,4,5-trichlorophenol) στο νερό είναι 0.01 mg/L (Canadian Water Quality Guidelines).

Γενικότερα, καθώς αυξάνει ο βαθμός υποκατάστασης των φαινολών με χλώρια, τόσο αυξάνει ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης/νερού, με αποτέλεσμα να υπάρχει μεγαλύτερη συγγένεια με το οργανικό περιεχόμενο των ιζημάτων. Η ρόφηση δεν φαίνεται να αποτελεί σημαντικό παράγοντα απομάκρυνσης για τις μονο- και δι- χλωροφαινόλες. Επειδή οι χλωριωμένες φαινόλες είναι μέτρια διαλυτές στο νερό είναι ασθενή οξέα και έχουν χαμηλή τάση ατμών, η εξάτμιση δεν παίζει σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση αυτών των ουσιών από το νερό. Οι υδατικοί οργανισμοί μπορεί να βιοσυσσωρεύουν τις χλωριωμένες φαινόλες, όμως οι μονο- και δι- χλωροφαινόλες χαρακτηρίζονται από χαμηλούς συντελεστές κατανομής οκτανόλης/νερού, οπότε έχουν μικρούς συντελεστές βιοσυσσώρευσης και γρήγορους ρυθμούς απομάκρυνσης. Η βιοαποδόμηση εμφανίζεται να είναι ο σημαντικότερος παράγοντας απομάκρυνσης των χλωριωμένων φαινολών από τα επιφανειακά νερά. Οι ημίσιες ζωές των μονο-χλωροφαινολών για μικροβιακή αποδόμηση έχουν εκτιμηθεί στις 1-26 μέρες σε φυσικά επιφανειακά νερά. Με την ενεργό ιλύ χρειάζονται μέχρι 20 μέρες για την σχεδόν πλήρη απομάκρυνση αν οι χλωροφαινόλες είναι η μόνη πηγή άνθρακα. Επίσης, πολλές μελέτες έχουν αναφέρει μικροβιακή αποδόμηση των τριχλωροφαινολών σε καλλιέργειες βακτηρίων και κατά τη διάρκεια βιολογικής επεξεργασίας λυμάτων, ενώ στο νερό το 70% ενός διαλύματος 1 mg/L 2,4,5-τριχλωροφαινόλης αποδομήθηκε σε 35 μέρες. (Canadian Water Quality Guidelines)

Επειδή οι φαινολικές ενώσεις είναι σχετικά διαλυτές στο νερό και έχουν χαμηλές τάσεις ατμών, η εξάτμιση δεν αναμένεται να είναι ένας σημαντικός παράγοντας απομάκρυνσης. Η 2-μεθυλ-φαινόλη (2-methylphenol) μπορεί να αποδομηθεί με ορατή ακτινοβολία παρουσία ενός φωτοευαίσθητοποιητή. Αν κάποια φαινόλη εξατμιστεί θα φωτοοξειδωθεί πολύ γρήγορα στην ατμόσφαιρα. Επίσης, οι μονο- και δι-μεθυλιομένες φαινόλες αποδομούνται πολύ γρήγορα στην ενεργό ιλύ, καθώς και από τη μικροχλωρίδα του εδάφους, με ημίσιες ζωές μικρότερες από 1-8 μέρες. Επειδή αυτές οι φαινόλες έχουν μικρό συντελεστή κατανομής οκτανόλης/νερού, η βιοσυσσώρευσή τους δεν αναμένεται να είναι σημαντική.

Η 2,4-δινιτροφαινόλη χρησιμοποιείται βασικά ως χημικό ενδιάμεσο στην παραγωγή θειούχων, αζωτούχων βαφών, φωτοχημικών, στα συντηρητικά ξύλου και στα εκρηκτικά. Η

κύρια αιτία εμφάνισης της νιτροφαινόλης στο περιβάλλον είναι μέσω των βιομηχανικών εκροών από τα εργοστάσια παραγωγής χημικών όπου αυτή η ουσία χρησιμοποιείται ως ενδιάμεσο.

2.7.1 Μέθοδοι προσδιορισμού των υποκατεστημένων φαινολών

Οι πρότυπες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την ανάλυση φαινολών είναι οι μέθοδοι EPA 604 και EPA 625, όπου χρησιμοποιείται εκχύλιση υγρού-υγρού, ακολουθούμενη από αέρια χρωματογραφία. Απαιτούν όμως εκτεταμένες διαδικασίες καθαρισμού, που είναι χρονοβόρες και στις οποίες χρησιμοποιούνται επικίνδυνοι και ακριβοί διαλύτες. Η ανάλυση των φαινολών με αέρια χρωματογραφία πραγματοποιείται συνήθως μετά από παραγοντοποίηση των ενώσεων. Με την παραγοντοποίηση προκύπτουν συνήθως οι μεθυλ-αιθέρες (methyl ethers), τριμεθυλ-σιλυλ αιθέρες (trimethyl-silyl ethers), alkyl perfluoroesters, pentafluorobenzyl ethers και pentafluorobenzoate esters. Με αυτόν τον τρόπο βελτιώνεται η χρωματογραφική συμπεριφορά των φαινολικών ενώσεων και η ευαισθησία.

Για τον προσδιορισμό υποκατεστημένων φαινολικών ενώσεων σε υγρά απόβλητα έχει χρησιμοποιηθεί SPME (ίνα 85 μm PA) και υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC) (25×0.4 cm, Spherisorb ODS2 στήλη) με UV ανιχνευτή και ηλεκτροχημικό ανιχνευτή. Τα όρια ανίχνευσης για τη 2-χλωροφαινόλη και 2,4-διμεθυλ-φαινόλη ήταν 0.06 και 0.015 $\mu\text{g/L}$ αντίστοιχα. Η μέθοδος εφαρμόστηκε σε νερά ποταμών και εκροές από μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων, αλλά καμία από τις δύο ουσίες δεν ανιχνεύθηκε (Peñalver et al., 2002). Επίσης η SPME έχει χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό φαινολικών ενώσεων σε απόβλητα από τους Zhou, et al (2005).

Επίσης, αναφέρεται στη βιβλιογραφία η ανάλυση φαινολικών ενώσεων σε δείγματα νερών ποταμών με SPME (ίνα 50 μm CW-TPR) και HPLC (150×4.6 mm, Hypersil Green Enn στήλη) με ανιχνευτή συστοιχίας φωτοδιόδων (DAD). Τα όρια ανίχνευσης για τη 2-χλωροφαινόλη και 2,4-διμεθυλ-φαινόλη ήταν 5 και 3 $\mu\text{g/L}$ αντίστοιχα (González-Toledo, et al., 2001).

Για τον προσδιορισμό υποκατεστημένων φαινολικών ενώσεων σε υγρά απόβλητα από πρωτοβάθμια εκροή στον Καναδά, έχει χρησιμοποιηθεί, HS-SPME (ίνα 95 μm PA) και

GC/MS (30 m, PTE-5 στήλη) με όρια ανίχνευσης, για τις 2-χλωροφαινόλη και 2,4-διμεθυλ-φαινόλη 0.24 και 0.02 µg/L αντίστοιχα. (Buchholz and Pawlinzyn, 1994)

Ακόμα, για τον προσδιορισμό υποκατεστημένων φαινολικών ενώσεων σε υγρά απόβλητα ανθρακωρυχείου από τη διαδικασία ανθρακοποίησης του λιγνίτη, έχει χρησιμοποιηθεί SPME (ίνα 85 µm PA) και GC/MS (25 m, HP-5 στήλη). Ο χρόνος εκχύλισης ήταν 45 min, με προσθήκη χλωριούχου νατρίου και προσθήκη οξέος και ο χρόνος εκρόφησης ήταν 5 min στους 280 °C. Στα δείγματα βρέθηκαν 2-μεθυλ-φαινόλη και 2,4-διμεθυλ-φαινόλη σε συγκεντρώσεις 5.4 και 0.87 mg/L αντίστοιχα (Möder, et al., 1997).

Οι Ohlenbusch, et al. χρησιμοποίησαν SPME (ίνα 85 µm PA) και GC/MS (30m, DB5,MS στήλη) για τον προσδιορισμό υποκατεστημένων φαινολικών ενώσεων. Τα όρια ανίχνευσης για τις 4-μεθυλ-φαινόλη, 2,4-διμεθυλ-φαινόλη, 2,6-διχλωροφαινόλη και 2,3,4,6-τετραχλωροφαινόλη ήταν 2.6 µg/L, 1.8 µg/L, 2.5 µg/L και 2.3 µg/L αντίστοιχα.

2.7.2 Μέθοδοι απομάκρυνσης των υποκατεστημένων φαινολών

Οι μονο- και σε μικρότερο ποσοστό οι δι-χλωροφαινόλες μπορούν να μεταβολιστούν από αερόβιους μικροοργανισμούς, αλλά η αερόβια αποδόμηση γίνεται λιγότερο αποτελεσματική στις περισσότερες χλωριωμένες ενώσεις. Από την άλλη πλευρά η αναγωγική αποχλωρίωση των χλωροφαινολών έχει δείξει ότι συμβαίνει κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Ο ρυθμός αποχλωρίωσης κάτω από τέτοιες συνθήκες είναι βασικά μεγαλύτερος για τις περισσότερες χλωριωμένες φαινόλες, αλλά προοδευτικά αργότερος καθώς τα μόρια των χλωροφαινολών γίνονται πιο αποχλωριωμένα. Ειδικότερα, έχειδειχθεί ότι παρόλο που οι μονοχλωροφαινόλες και οι περισσότερες χλωριωμένες φαινόλες μπορούν να αποδομηθούν αναερόβια, οι αναερόβιες καλλιέργειες που μπορούν να αποχλωριώσουν τις περισσότερες χλωριωμένες φαινόλες, έχουν περιορισμένη ικανότητα να αποδομήσουν τις μονοχλωροφαινόλες. Σε αυτές τις περιπτώσεις, όπου αναερόβια αποχλωρίωση των περισσότερων χλωριωμένων φαινολών έδειξε να ακολουθείται από αναερόβια ανοργανοποίηση των μονοχλωροφαινολών, ο ρυθμός ανοργανοποίησης αναφέρθηκε να είναι σημαντικά πιο αργός από εκείνον των αρχικών βημάτων αποχλωρίωσης. Με τη διαδικασία αποδόμησης των περισσότερων χλωριωμένων φαινολών όπου γίνεται χρήση συνδυασμένης διαδικασίας με την οποία τα μόρια στόχοι προσβάλλονται αρχικά αναερόβια

για αναγωγική αποχλωρίωση τους και στη συνέχεια αερόβια, τα προϊόντα της αποχλωρίωσης αποδομούνται πλήρως (Armenante, et al., 1999).

2.8 Θειούχες ενώσεις

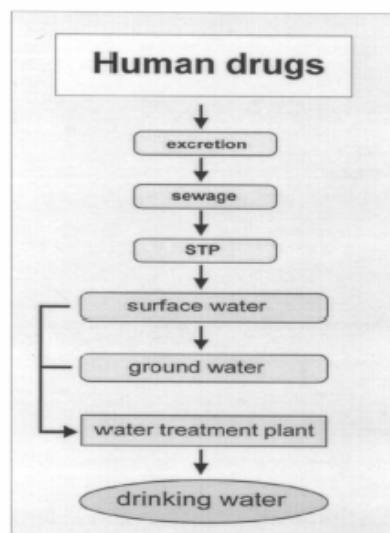
Στις θειούχες ενώσεις οφείλεται συνήθως η δυσάρεστη οσμή στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών αποβλήτων (Cheng et al., 2005).

Το διμέθυλ-σουλφίδιο (dimethyl sulfide) και το διμέθυλ-δισουλφίδιο (dimethyl disulfide) παράγονται από πολλούς ζώντες οργανισμούς (μικροοργανισμούς, φύκη, φυτά και ζώα) μέσω διαφόρων μηχανισμών (Bentley and Chasteen, 2004).

Ο προσδιορισμός των θειούχων ενώσεων γίνεται με αέρια χρωματογραφία.

2.9 Ενδοκρινικοί διαταράκτες και φαρμακευτικές ουσίες

Στις μέρες μας τόνοι φαρμάκων παράγονται κάθε χρόνο και χρησιμοποιούνται για ιατρικούς σκοπούς. Εξαιτίας της ευρείας κατανάλωσής τους ανιχνεύσιμες ποσότητες φαρμάκων και μεταβολιτών τους μπορεί να βρεθούν στις αποχετεύσεις (Ternes, 1998). Υπολείμματα φαρμάκων που δεν έχουν απομακρυνθεί πλήρως από ένα σύστημα επεξεργασίας λυμάτων εισέρχονται στο υδατικό περιβάλλον. Στο Σχήμα 2.1 φαίνεται το κύριο μονοπάτι που ακολουθούν τα φάρμακα και οι μεταβολίτες τους. Φάρμακα μπορεί να ανιχνευθούν στο υδατικό περιβάλλον λόγω: α) της μεγάλης κατανάλωσής τους, β) της απέκκρισης μεγάλων ποσοτήτων μη-μεταβολισμένων φαρμάκων και γ) της μη βιοδιάσπασής τους κατά την επεξεργασία. (Stumpf, et al., 1999)



Σχήμα 2.1: Κύριο μονοπάτι που ακολουθούν τα φάρμακα και οι μεταβολίτες τους για την εισαγωγή τους στο υδατικό περιβάλλον (Stumpf, et al., 1999).

Εξαιτίας της πολικότητας, της ανθεκτικότητας και της διαλυτότητάς τους στο νερό τα περισσότερα φάρμακα και οι μεταβολίτες τους είναι δυνατό να περάσουν διαμέσου των μονάδων επεξεργασίας αποβλήτων. Επίσης, η μικρή προσρόφηση στη λάσπη και στο έδαφος μπορεί να προκαλέσει ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων νερών. Γι' αυτό μπορεί να υπάρξει πρόβλημα στην ποιότητα του πόσιμου νερού που προέρχεται από υπόγεια νερά ή ποτάμια. Επίσης, η παρακολούθηση των εκροών των μονάδων επεξεργασίας λυμάτων, επιφανειακών νερών και νερών βρύσης δείχνει την εξάπλωση φαρμακευτικών ουσιών (Moeder, et al, 2000).

Χημικά που είναι ενδοκρινικοί διατάρακτες (ενδοκρινικοί αναστολείς) και βρίσκονται στο περιβάλλον συνδέονται με τα βιομηχανικά χημικά, φυτοοιστρογόνα και στεροειδείς ορμόνες. Οι πιο πιθανές πηγές ενδοκρινικών ενώσεων είναι από εκροές αστικών ή/και βιομηχανικών αποβλήτων και εκπλύματα από την γεωργική παραγωγή. Η ανησυχία για ρύπανση από στεροειδείς ορμόνες ξεκίνησε από τη δεκαετία του 80. Επιπλέον κάποιες μελέτες έχουν δείξει ενδοκρινική ενεργότητα σε εκροές από μονάδες επεξεργασίας λυμάτων χρησιμοποιώντας ψάρια ή άλλα βιολογικά συστήματα ανάλυσης. Πολλοί είναι οι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την απομάκρυνση των οιστρογόνων από τις μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων και στη συνέχεια τη συσσώρευσή τους στα νερά των αποδεκτών. Αυτοί οι παράγοντες περιλαμβάνουν τον τύπο και την

ηλικία της μονάδας, τη γεωγραφική θέση και τη σύνθεση του ρεύματος τροφοδοσίας (Layton, et al, 2000).

Πολλά φάρμακα χρησιμοποιούνται στην ιατρική για να επηρεάσουν το ενδοκρινικό σύστημα. Ένα πολύ γνωστό παράδειγμα είναι τα αντισυλληπτικά χάπια. Πολλά αποτελέσματα που παρατηρούνται στο υδατικό περιβάλλον και αφορούν στο αναπαραγωγικό σύστημα, όπως για παράδειγμα η θηλυκοποίηση των αρσενικών ψαριών που ζουν σε περιβάλλον κοντά σε εκροές βιολογικών καθαρισμών οφείλονται στην παρουσία ενδοκρινικών διαταρακτών. Πολλές ουσίες όπως εννεανολ-φαινόλες, πολυχλωριωμένα βενζόλια, φθαλικοί εστέρες, διοξίνες, φυτοοιστρογόνα και ανθρωπογενή οιστρογόνα είναι ύποπτα ότι επηρεάζουν το ορμονικό σύστημα. Έχει επίσης θεωρηθεί ότι η μείωση της ποιότητας και ποσότητας του σπέρματος τις τελευταίες δεκαετίες και η αύξηση των καρκίνων του προστάτη και άλλες δυσλειτουργίες που αφορούν στην ανδρική αναπαραγωγικότητα ενδέχεται να οφείλεται στην πρόσληψη οιστρογόνων μέσω της τροφής ή του νερού (Ternes et al, 1999a). Η τοξικότητα ορισμένων ενώσεων παρουσιάζεται στον Πίνακα 11, στο Παράρτημα Α.

Φυσικές ορμόνες και αντισυλληπτικά επηρεάζουν το ορμονικό σύστημα και γι' αυτό ανήκουν στους εν δυνάμει ενδοκρινικούς διαταρακτές στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Η ημερήσια παραγωγή φυσικών οιστρογόνων από τους ανθρώπους είναι σε επίπεδα μg που φτάνουν και τα 400 μg 17- β -οιστραδιόλη (17- β -estradiol) για τις γυναίκες. Στους ανθρώπους και στα θηλαστικά τα οιστρογόνα υφίστανται διάφορες μετασχηματισμούς στο ήπαρ. Συχνά οξειδώνονται, υδροξυλυώνονται, αφοξυγονώνονται και μεθυλιώνονται πριν την τελική τους ένωση με το γλυκουρονικό οξύ. Για παράδειγμα, η 17- β -οιστραδιόλη οξειδώνεται πολύ γρήγορα σε οιστρόνη (estrone), η οποία μπορεί περαιτέρω να μετατραπεί σε οιστριόλη (estriol), το κυρίως προϊόν απέκκρισης. Ωστόσο τα οιστρογόνα απεκκρίνονται κυρίως ως ανενεργά πολικά δεσμευμένα μόρια. Το φάρμακο mestranol μετατρέπεται μετά τη λήψη του σε 17- α -αιθινυλ-οιστραδιόλη (17- α -ethinyl estradiol) με απομεθυλίωση. Το ερώτημα είναι αν αυτές οι ανενεργές ενώσεις των φυσικών οιστρογόνων και των αντισυλληπτικών διαχωρίζονται στα ανεπεξέργαστα απόβλητα και στο σύστημα επεξεργασίας αποβλήτων, ώστε τα ενεργά οιστρογόνα που ελευθερώνονται να προκαλούν αύξηση στις συγκεντρώσεις στο περιβάλλον. Στα συστήματα επεξεργασίας αποβλήτων εξαιτίας της παρουσίας ψηλής πυκνότητας μικροοργανισμών όπως *Escherichia coli* που

παρουσιάζουν ενεργοποίηση των glucuronidase και sulphatase, είναι λογικός ένας διαχωρισμός της ομάδας του γλυκουρονικού οξέος και των θεικών. Αυτή η υπόθεση υποστηρίζεται από την ανίχνευση πολλών μη δεσμευμένων οιστρογόνων, όπως 17-β-οιστραδιόλη, οιστρόνη, 16-α-υδροξυ-οιστρόνη (16-α-hydroxyestrone), και 17-α-αιθινυλ-οιστραδιόλη στις εκροές βιολογικών καθαρισμών (Ternes, et al, 1999b).

Επίσης, ουσίες που μπορεί να βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (επίπεδα ng/L) στα νερά, ή στις εκροές αποβλήτων, μπορεί να έχουν αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου. Τέτοιες ουσίες είναι οιστρογόνα (όπως, οιστρόνη, 17-α-αιθινυλ-οιστραδιόλη, 17-β-οιστραδιόλη), φαρμακευτικά προϊόντα και προϊόντα προσωπικής υγιεινής. Η οιστρόνη και η 17-β-οιστραδιόλη είναι φυσικά οιστρογόνα, ενώ, η 17-α-αιθινυλ-οιστραδιόλη είναι συνθετικό οιστρογόνο. Συγκεντρώσεις οιστρογόνων ακόμα και 0.1 ng/L μπορούν να προκαλέσουν σημαντικές ενδοκρινικές διαταραχές. Φυσικά οιστρογόνα που μπορεί να περιέχονται στο ανεπεξέργαστο απόβλητο, μπορούν να απομακρυνθούν αποτελεσματικά με τη βιολογική διαδικασία καθαρισμού (Gray and Sedlak, 2005). Ακόμα, οιστρογόνα έχουν ανιχνευθεί στο υδατικό περιβάλλον σε επίπεδα ng/L (Ternes, 1998).

Ένα τυπικό, αντιπροσωπευτικό και ένα από τα πρώτα φάρμακα που βρέθηκαν στο πόσιμο και σε υπόγεια νερά είναι το clofibric acid. Το clofibric acid (πολική ουσία) είναι ο κύριος μεταβολίτης των clofibrate, etofyllinclofibrate και etofibrate που χρησιμοποιούνται για την ρύθμιση των λιπιδίων του αίματος. Η πλήρης υδρόλυση του αρχικού φαρμάκου σε clofibric acid γίνεται αμέσως μετά τη λήψη του φαρμάκου και τα βασικά προϊόντα απέκκρισης είναι glucuronides των όξινων μεταβολιτών τους που σχηματίζονται με σύζευξη της καρβοξυλικής ομάδας με γλυκουρονικό οξύ (glucuronic acid) (Ternes, 1998). Το clofibric acid σχηματίζεται μετά από την υδρόλυση των εστερικών ομάδων λίγο μετά την απορρόφηση του φαρμάκου (Öllers et al., 2001).

Το clofibric acid ανιχνεύτηκε σε επιφανειακά νερά, νερά ποταμών και πόσιμο νερό σε επίπεδα μέχρι 165 ng/L στη Γερμανία (Παράρτημα, Πίνακας). Το clofibric acid επίσης, έχει ανιχνευθεί σε χαμηλά μg/L επίπεδα σε ανεπεξέργαστο και επεξεργασμένα απόβλητα από μονάδες επεξεργασίας λυμάτων (Moeder, et al, 2000).

Η καρβαμαζεπίνη (carbamazepine) χρησιμοποιείται ευρύτατα ως αντιεπιληπτικό (Urase and Kikuta, 2005). Ετήσια κατανάλωση της carbamazepine στη Γερμανία το 1995

ήταν περίπου 80 τόνοι το χρόνο (Ternes, 1998). Σύμφωνα με φαρμακοκινητικά δεδομένα μόνο το 1-2% εκκρίνεται χωρίς να έχει μεταβολισθεί. Ο κύριος μεταβολίτης της στους ανθρώπους είναι το 10,11 epoxy-carbamazepine, το οποίο υδρολύεται περαιτέρω σε διολ-παράγωγα και εκκρίνονται βασικά ως glucuronides. Αλλά επιπλέον η carbamazepine απενεργοποιείται με υδροξυλίωση του αρωματικού δακτυλίου ή γίνεται N-glucuronidation στην carbamoyl ομάδα. Αυτοί οι glucuronide δεσμοί πιθανώς διασπώνται στις αποχετεύσεις και στους βιολογικούς καθαρισμούς (Ternes, 1998).

Τα υλικά που προσδίδουν μυρωδιά είναι μια ομάδα ενώσεων με διαφορετική χημική δομή μεταξύ τους, τα οποία χρησιμοποιούνται σε χαμηλές συγκεντρώσεις σε καταναλωτικά προϊόντα για να μεταφέρουν τα επιθυμητά αρώματα. Μόνο ένα μικρό ποσοστό (μικρότερο του 1%) των χωριστών αρωματικών υλικών έχουν παγκόσμιους βιομηχανικούς όγκους που πλησιάζουν τους 4000 mT/χρόνο, ενώ η πλειοψηφία αυτών των υλικών έχουν όγκους μικρότερους από 1 mT/χρόνο. Τα υλικά που προσδίδουν μυρωδιά είναι γενικά ημιπτητικές οργανικές ουσίες και έχουν μια ευρεία περιοχή τάσης ατμών (10^{-5} Pa) και διαλυτότητες στο νερό (10^3 - 10^{-1} mg/L). Η κύρια διαδρομή αυτών των ουσιών στο περιβάλλον είναι διαμέσω της απόθεσης καταναλωτικών προϊόντων στην αποχέτευση. Τα τελευταία χρόνια υπάρχουν αναφορές για την ανίχνευση τέτοιων ουσιών σε επιφανειακά νερά και υδατικούς οργανισμούς. Τα μέχρι τώρα υλικά που προσδίδουν μυρωδιά που έχουν ανιχνευθεί είναι nitromusks (όπως musk xylene και musk ketone) και polycyclic musks (όπως galaxolide και tonalide). (Simonich, et al., 2000)

Τα galaxolide και tonalide είναι δύο από τις σημαντικότερες ουσίες που χρησιμοποιούνται ευρέως ως συστατικά καθαριστικών, προϊόντων προσωπικής υγιεινής και άλλων καταναλωτικών αγαθών. Αυτές οι ουσίες έχουν ανιχνευθεί σε επεξεργασμένα απόβλητα, επιφανειακά νερά, και σε ψάρια εξαιτίας της μεγάλης κατανάλωσης που έχουν και της μικρής τους αποδόμησης (Clara et al. 2005).

Το τρικλοζάν (triclosan) χρησιμοποιείται ευρύτατα ως αντιμικροβιακό, αντιβακτηριδιακό και συντηρητικό μέσο σε πολλά προϊόντα προσωπικής υγιεινής και καταναλωτικά αγαθά. Η 2,4-διχλωροφαινόλη και η 2,3,4-τριχλωροφαινόλη είναι μεταβολίτες του triclosan (Canosa et al., 2005). Το triclosan μπορεί εύκολα να αποδομηθεί με UV ακτινοβολία και ηλιακό φως. Όμως με τη φωτοδιάσπασή του μπορεί να σχηματιστούν παραπροϊόντα υψηλότερης τοξικότητας (π.χ. 2,8- dichlorodibenzodioxin).

2.9.1 Μέθοδοι προσδιορισμού των ενδοκρινικών διαταρακτών και των φαρμακευτικών ουσιών

Πολλές μέθοδοι έχουν εφαρμοστεί για τον προσδιορισμό φαρμάκων και των μεταβολιτών τους όπως: Εκχύλιση Στερεάς φάσης (Solid Phase Extraction, SPE), παραγοντοποίηση, ανίχνευση με GC/MS, GC/MS/MS, LC/MS/MS. Στον Πίνακα 12 στο Παράρτημα Α, παρουσιάζονται οι μέθοδοι ανάλυσης και το εύρος των συγκεντρώσεων των ουσιών που ανιχνεύθηκαν σε διάφορα δείγματα με βάση τη βιβλιογραφία.

Τα πολικά, υδατοδιαλυτά φάρμακα βρίσκονται σε ιχνοποσότητες και στην περίπτωση των επιφανειακών νερών και των αποβλήτων βρίσκονται συνδεδεμένα και σε πολύπλοκη οργανική ύλη. Στις μέρες μας οι μοντέρνες αναλυτικές μέθοδοι για την ανάλυση ουσιών σε ιχνοποσότητες συνδυάζουν προσυγκέντρωση του δείγματος SPE, παραγοντοποίηση και ανίχνευση με SIM GC/MS. Οι τεχνικές με LC/MS/MS αναπτύχθηκαν για την αποφυγή των χρονοβόρων διαδικασιών που χρησιμοποιούν παραγοντοποίηση. Η SPME (ίνα PA) SIM GC-MS χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό clofibric acid και carbamazepine. Το clofibric acid προκαλεί κάποια προβλήματα, όπου κατά τη διάρκεια της εκρόφησης αποκαρβοξυλιώνεται στο ζεστό εισαγωγέα του GC και δίνει ως προϊόν 4-χλωροφαινόλη. Οπότε παρεμποδίσεις από την 4-χλωροφαινόλη είναι πιθανές όταν η ουσία αυτή υπάρχει στο αρχικό δείγμα. Τα όρια ανίχνευσης για το clofibric acid και την carbamazepine είναι 10 µg/L και 1 µg/L αντίστοιχα (Moeder, et al, 2000).

Η carbamazepine αποδομείται στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου σε iminostilbene, όμως όσο η θερμοκρασία του εισαγωγέα παραμένει σταθερή το ποσοστό της αποδόμησης είναι επαναλήψιμο. Για τον προσδιορισμό της carbamazepine έχει χρησιμοποιηθεί SPE με στηλάκια (Waters Oasis HLB) και στη συνέχεια η ανάλυση έγινε με GC-MS. Για το clofibric acid ακολουθήθηκε η ίδια SPE διαδικασία όπως για την carbamazepine, στη συνέχεια όμως έγινε παραγοντοποίηση με διαζομεθάνιο και ανάλυση με GC-MS. Τα όρια ανίχνευσης ήταν 6.5 ng/L για την carbamazepine (Öllers et al., 2001). Επίσης, η τεχνική με LC/MS/MS έχει χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της carbamazepine σε δείγματα νερών ποταμών και εκροών βιολογικών καθαρισμών (Ternes, 1998).

Για τον προσδιορισμό της 17-β-οιστραδιόλης, οιστρονής, και 17-α-αιθινυλ οιστραδιόλης έχει χρησιμοποιηθεί SPE και GC/MS/MS (Ternes, et al, 1999b). Επίσης, έχει γίνει προσδιορισμός της 17-β-οιστραδιόλης, οιστρονής, και 17-α-αιθινυλ οιστραδιόλης με SPE και LC/MS/MS. Με όρια ποσοτικοποίησης (LOQ) 0.6 ng/L, 0.2 ng/L και 0.9 ng/L για τις 17-β-οιστραδιόλη, οιστρονή, και 17-α-αιθινυλ οιστραδιόλη αντίστοιχα για την εισροή βιολογικού καθαρισμού στην Ιταλία. (Baronti, et al, 2000)

Επίσης, έχουν χρησιμοποιηθεί SPE disks και ανάλυση με SIM GC/MS (DB-5MS column) για τον προσδιορισμό galaxolide και tonalide σε είσοδο και έξοδο βιολογικού καθαρισμού (Simonich, et al., 2000).

2.9.2 Μέθοδοι απομάκρυνσης των ενδοκρινικών διαταρακτών και των φαρμακευτικών ουσιών

Για την απομάκρυνση των ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες μέθοδοι.

Το clofibric acid απομακρύνθηκε κατά 34% σε βιολογικό καθαρισμό μετά από επεξεργασία με ενεργό ιλύ στη Βραζιλία σύμφωνα με τους Stumpf, et al. Επίσης, παρατηρήθηκε μείωση της carbamazepine κατά 7% μετά από βιολογικό καθαρισμό, ενώ για clofibric acid 51% με βάση τον Ternes.

Η απομάκρυνση για τις 17-β-οιστραδιόλη, οιστρονή, και 17-α-αιθινυλ οιστραδιόλη ήταν μέχρι 87%, 61% και 85% αντίστοιχα σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων που χρησιμοποιούν ενεργό ιλύ στην Ιταλία (Baronti, et al, 2000).

Απομάκρυνση μέχρι 99.9%, 83% και 78% για τις 17-β-οιστραδιόλη, οιστρονή, και 17-α-αιθινυλ οιστραδιόλη, αντίστοιχα, σε μελέτη που έγινε σε βιολογικό καθαρισμό της Βραζιλίας (Ρίο-Ντε-Τζανέιρο). Ενώ σε βιολογικό καθαρισμό της Γερμανίας η απομάκρυνση της estrone ήταν μέχρι 64%. Αυτή η διαφορά μπορεί να οφείλεται στη διαφορά θερμοκρασίας (2 °C στη Γερμανία, 20 °C στη Βραζιλία κατά την ίδια χρονική περίοδο), στη διαφορά της ενεργότητας των μικροοργανισμών ή τη βροχόπτωση (Ternes, et al, 1999a). Σε δείγματα βιοστερεών από μονάδα επεξεργασίας λυμάτων στη Γερμανία όπου προστέθηκε 1mg/L ή 1 ng/L οιστρογόνων, η 17-β-οιστραδιόλη μετατράπηκε ποσοτικά σε οιστρονή και στη συνέχεια απομακρύνθηκε με αργότερους ρυθμούς. Η 17-α-

αιθινυλ-οιστραδιόλη εξακολουθούσε να υπάρχει σε αυτά τα δείγματα (Ternes, et al, 1999b).

Απομάκρυνση τελικά 83.4% για galaxolide και tonalide σε μονάδες βιολογικών φίλτρων (trickling filters) (μετά την πρωτοβάθμια επεξεργασία η απομάκρυνση ήταν 32.1 και 29,7 αντίστοιχα), ενώ τελικά 96.7 και 89% για galaxolide και tonalide, αντίστοιχα, για μονάδες ενεργού ιλύος (μετά την πρωτοβάθμια επεξεργασία η απομάκρυνση ήταν 43.4 και 34.7 αντίστοιχα). Η μικρότερη απομάκρυνση που παρατηρείται κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία σε μονάδες βιολογικών φίλτρων σε σχέση με την ενεργό ιλύ ίσως οφείλεται στους μικρότερους υδραυλικούς χρόνους παραμονής στις μονάδες βιολογικών φίλτρων. Η τελική μικρότερη απομάκρυνση που παρατηρείται κατά την επεξεργασία με μονάδες βιολογικών φίλτρων σε σχέση με την ενεργό ιλύ σχετίζεται με τη μικρότερη απομάκρυνση BOD και αιωρούμενων στερεών στις μονάδες βιολογικών φίλτρων (Simonich, et al., 2000).

2.10 Μικροεκχύλιση Στερεάς Φάσης (Solid Phase Microextraction, SPME)

Οι μικρορρύποι που μπορεί να αποτελέσουν κίνδυνο για την υγεία και το περιβάλλον, βρίσκονται συνήθως σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (ng/L ή µg/L). Γι' αυτό είναι σημαντικό να υπάρχουν ταχεία αναλυτικά πρωτόκολλα για τον προσδιορισμό και την παρακολούθηση αυτών των ουσιών.

Οι συνηθισμένες μέθοδοι εκχύλισης (εκχύλιση υγρού-υγρού, purge and trap) που χρησιμοποιούνται για την ανάλυση μικρορρύπων έχουν κάποια μειονεκτήματα, όπως η χρήση επιβλαβών διαλυτών, είναι χρονοβόρες και απαιτούν δαπανηρό εξοπλισμό. Για την αποφυγή αυτών των μειονεκτημάτων κατά την ανάπτυξη των αναλυτικών πρωτοκόλλων χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της μικροεκχύλισης στερεής φάσης (Solid Phase Microextraction, SPME) για τον προσδιορισμό των μικρορρύπων σε νερά και υγρά απόβλητα.

Η SPME είναι μια γρήγορη διαδικασία, δεν απαιτεί διαλύτες και πολύπλοκο εργαστηριακό εξοπλισμό. Σε αυτή την τεχνική χρησιμοποιείται μια επικαλυμμένη, από κατάλληλο υλικό, ίνα από silica (silica fiber) που περιέχεται σε μια σύριγγα. Η ίνα είτε βυθίζεται στο δείγμα είτε εκτίθεται στον υπερκείμενο όγκο πάνω από το δείγμα. Οι ουσίες που μας ενδιαφέρουν προσροφώνται στο υλικό της ίνας. Στη συνέχεια, αφού έχει επέλθει ισορροπία η ίνα επανατραβάται στη σύριγγα και η σύριγγα απομακρύνεται από το δείγμα. Η σύριγγα εισάγεται στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου, όπου γίνεται θερμική εκρόφηση των ουσιών και στη συνέχεια γίνεται η ανάλυσή τους (Pawliszyn, 1997). Η SPME μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση υγρών, στερεών και αέριων δειγμάτων.

2.10.1 Βασικές αρχές της SPME

Η μεταφορά των προς ανάλυση ουσιών από τη μήτρα του δείγματος στο υλικό επικάλυψης ξεκινάει μόλις η επικαλυμμένη ίνα έρθει σε επαφή με το δείγμα. Τυπικά, η εκχύλιση με SPME έχει ολοκληρωθεί όταν η συγκέντρωση των προς ανάλυση ουσιών έχει φτάσει σε ισορροπία κατανομής μεταξύ της μήτρας του δείγματος και της επικάλυψης της ίνας. Στην πράξη αυτό σημαίνει ότι όταν έχει επέλθει ισορροπία το ποσό που εκχυλίζεται είναι σταθερό, μέσα στα όρια του πειραματικού σφάλματος, και είναι ανεξάρτητο από την

περαιτέρω αύξηση του χρόνου εκχύλισης. Οι ουσίες κατανέμονται μεταξύ της ίνας και της μήτρας του δείγματος, μέχρι το σύστημα να έρθει σε ισορροπία.

Η SPME είναι μια μέθοδος ισορροπίας πολλαπλών φάσεων. Συχνά το σύστημα εκχύλισης είναι πολύπλοκο, όπως σε ένα δείγμα που αποτελείται από μια υδατική φάση με αιωρούμενα στερεά που έχουν διάφορες προσροφητικές αλληλεπιδράσεις με τις προς ανάλυση ουσίες και επιπλέον η αέρια υπερκείμενη φάση. Για να απλοποιηθεί το σύστημα μόνο τρεις φάσεις θα ληφθούν υπόψη αρχικά: η επικάλυψη της ίνας, η αέρια φάση ή ο υπερκείμενος χώρος και μια ομοιογενής μήτρα, όπως καθαρό νερό. Κατά την εκχύλιση οι προς ανάλυση ουσίες μεταναστεύουν μεταξύ των τριών φάσεων μέχρι να επέλθει ισορροπία.

Η μάζα των προς ανάλυση ουσιών που εκχυλίζεται από μια επικάλυψη με πολυμερικό υλικό σχετίζεται με την όλη ισορροπία της προς ανάλυση ουσίας με τις τρεις φάσεις. Καθώς η συνολική μάζα της προς ανάλυση ουσίας πρέπει να παραμένει η ίδια κατά τη διάρκεια της εκχύλισης όπως στο αρχικό ποσό θα ισχύει (Pawliszyn, 1997):

$$C_{\theta}V_s = C_f^{\infty}V_f + C_h^{\infty}V_h + C_s^{\infty}V_s \quad (2.1)$$

C_{θ} : αρχική συγκέντρωση μιας ουσίας στο δείγμα

$C_f^{\infty}, C_h^{\infty}, C_s^{\infty}$: οι συγκεντρώσεις της ουσίας στην ισορροπία στην επικάλυψη της ίνας, στον υπερκείμενο χώρο και στην μήτρα αντίστοιχα

V_f, V_h, V_s : όγκος επικάλυψης ίνας, όγκος του υπερκείμενου χώρου και όγκος δείγματος, αντίστοιχα

Η μάζα της προς ανάλυση ουσίας που προσροφάται στην επικάλυψη της ίνας $n = C_f^{\infty}V_f$ μπορεί να εκφραστεί ως (Pawliszyn, 1997):

$$n = (K_{fh}K_{hs}V_fV_sC_{\theta}) / (K_{fh}K_{hs}V_f + K_{hs}V_h + V_s) \quad (2.2)$$

K_{fh} : σταθερά κατανομής επικάλυψη ίνας/αέρια φάση

K_{hs} : σταθερά κατανομής αέρια φάση/μήτρα δείγματος

Η σωστή έκφραση των παραπάνω σταθερών κατανομής θα έπρεπε να περιλαμβάνει ενεργότητες, αλλά οι συγκεντρώσεις είναι μια καλή προσέγγιση θεωρώντας τις προς ανάλυση ουσίες σε επίπεδα ιχνοποσοτήτων στο δείγμα και θεωρώντας καθαρή μήτρα.

Αν θεωρήσουμε την επίδραση της υγρασίας στον υπερκείμενο χώρο της αέριας φάσης μηδαμινή, τότε η εξίσωση (2.2) (Pawliszyn, 1997) μπορεί να γραφεί

$$n=(K_{fs}V_fV_sC_\theta)/(K_{fh}K_{hs}V_f+K_{hs}V_h+V_s) \quad (2.3)$$

K_{fs} : σταθερά κατανομής επικάλυψη ίνας/μήτρα δείγματος

Αυτή η εξίσωση (2.3) δηλώνει, όπως αναμενόταν από τις συνθήκες ισορροπίας, ότι το ποσό που εκχυλίζεται είναι ανεξάρτητο από την θέση της ίνας στο σύστημα. Μπορεί να τοποθετηθεί στον υπερκείμενο χώρο ή απευθείας στο δείγμα όσο ο όγκος της επικάλυψης της ίνας, ο υπερκείμενος χώρος, και το δείγμα είναι σταθερά. Αν θεωρήσουμε ότι το δοχείο είναι πλήρως γεμάτο με το υδατικό δείγμα (δεν υπάρχει υπερκείμενος χώρος) τότε προκύπτει:

$$n=(K_{fs}V_fV_sC_\theta)/(K_{fs}V_f+V_s) \quad (2.4)$$

Η εξίσωση (2.4) (Pawliszyn, 1997) περιγράφει τη μάζα που προσροφήθηκε από το πολυμερικό υλικό επικάλυψης αφού είχε επέλθει ισορροπία στο σύστημα. Η εξίσωση (2.4) που συνοψίζει ότι η μήτρα του δείγματος μπορεί να αντιπροσωπευθεί ως μια ομοιογενής φάση και ότι δεν υπάρχει υπερκείμενος χώρος πάνω από το δείγμα, μπορεί να μετατραπεί για τον υπολογισμό της ύπαρξης και άλλων συστατικών στη μήτρα, λαμβάνοντας υπόψη τον όγκο κάθε μιας φάσης χωριστά και τις κατάλληλες σταθερές κατανομής. Η εκχύλιση μπορεί να διακοπεί και να γίνει ανάλυση των ουσιών πριν την ισορροπία. Όμως για να έχουμε επαναλήψιμα αποτελέσματα, είναι απαραίτητη η σταθερή θερμοκρασία και ο ακριβής χρόνος εκχύλισης.

Η εξίσωση (2.4) δείχνει ότι υπάρχει απευθείας ανάλογη σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης του δείγματος και του ποσού που εκχυλίζεται. Επιπλέον όταν ο όγκος του

δείγματος είναι πολύ μεγάλος ($K_{fs} V_f \ll V_s$) τότε η εξίσωση (2.4) (Pawliszyn, 1997) απλοποιείται σε:

$$n = K_{fs} V_f C_0 \quad \text{όταν } (K_{fs} V_f \ll V_s) \quad (2.5)$$

Σε αυτή την εξίσωση το ποσό της προς ανάλυση ουσίας που εκχυλίζεται είναι ανεξάρτητο από τον όγκο του δείγματος. Στην πράξη δεν χρειάζεται να συλλέξουμε έναν ακριβή όγκο δείγματος πριν την ανάλυση, καθώς η ίνα μπορεί να εκτεθεί απευθείας στον ατμοσφαιρικό αέρα, στο νερό, στο ρεύμα παραγωγής κ.λ.π. Το ποσό που εκχυλίζεται θα ανταποκρίνεται ακριβώς στη συγκέντρωση στη μήτρα χωρίς να εξαρτάται από τον όγκο του δείγματος.

Η ταχύτητα της εκχύλισης καθορίζεται από την κινητική της διαδικασίας εκχύλισης. Η θεωρία της μεταφοράς μάζας βασίζεται στον δεύτερο νόμο της διάχυσης του Fick περιγράφοντας το ισοζύγιο μάζας σε ένα δυναμικό σύστημα ως εξής (Pawliszyn, 1997):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.6)$$

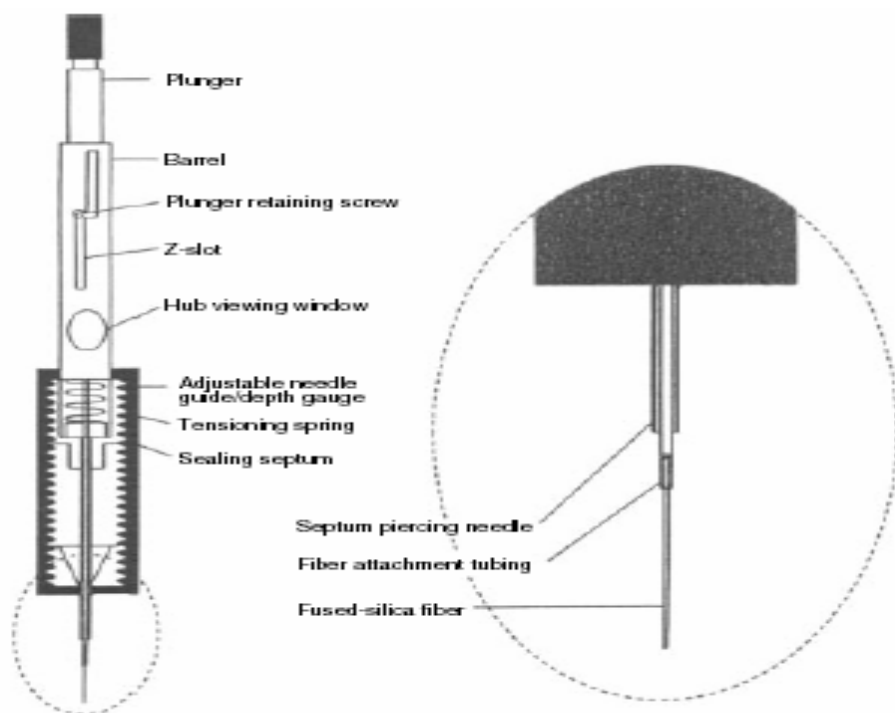
Όπου C είναι η συγκέντρωση και D ο συντελεστής διάχυσης της προς ανάλυση ουσίας. Θεωρώντας την ίνα κυλινδρική και το σύστημα δειγματοληψίας σε τρεις διαστάσεις η εξίσωση 2.6 (Pawliszyn, 1997) μετατρέπεται σε:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) \right] \quad (2.7)$$

Η θεωρία υποθέτει ότι υπάρχουν μηδενικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των προς ανάλυση ουσιών και της επιφάνειας του δοχείου ή το εσωτερικό τμήμα της ίνας. Επίσης, παράγοντες όπως θερμική διαστολή, διόγκωση και αλληλεπιδράσεις μεταξύ των προς ανάλυση ουσιών θεωρούνται αμελητέες.

2.10.2 Εμπορική συσκευή SPME

Για τις αναλύσεις με SPME χρησιμοποιείται μια ειδική ίνα. Η ίνα αυτή είναι τοποθετημένη σε μια ειδική συσκευή. Στο Σχήμα 2.2 παρουσιάζεται μια εμπορική συσκευή SPME.



Σχήμα 2.2: Σχέδιο της εμπορικής συσκευής SPME (Vas and Vekey, 2004)

Η ίνα (fiber) κολλημένη σε ένα σωλήνα από ανοξείδωτο ατσάλι, τοποθετείται σε μια ειδική συσκευή συγκράτησης (holder) (Σχήμα 2.3). Η συσκευή συγκράτησης είναι εφοδιασμένη με έναν οδηγό ρυθμιζόμενου μεγέθους (adjustable depth gauge), που επιτρέπει επαναλαμβανόμενα να ελέγχει την απόσταση που η βελόνα της συσκευής επιτρέπεται να τρυπήσει το δοχείο του δείγματος ή τον εισαγωγέα. Αυτό είναι σημαντικό καθώς η ίνα μπορεί εύκολα να σπάσει αν χτυπήσει σε ένα εμπόδιο. Η κίνηση του εμβόλου (plunger) περιορίζεται, από μια μικρή βίδα, στο να κινείται σε μια σχισμή σχήματος z της συσκευής.



Σχήμα 2.3: Συσκευή συγκράτησης (holder) της ίνας.

Για προστασία, κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης και του τρυπήματος του septum, η ίνα βρίσκεται στο εσωτερικό μιας βελόνας στη συσκευή, με την βίδα να είναι στην ανώτερη θέση (Σχήμα 2.4). Κατά τη διάρκεια της εκχύλισης ή της εκρόφησης, η ίνα

εκτίθεται πιέζοντας το έμβολο, το οποίο μπορεί να κλειδωθεί στη μεσαία θέση, στρίβοντας το σύμφωνα με την κίνηση των δεικτών του ωρολογίου. Το έμβολο μετακινείται στην κατώτερη δυνατή θέση του μόνο όταν είναι να αντικατασταθεί το εξάρτημα της ίνας. Κάθε είδος ίνας, έχει ένα κεντρικό σημείο (hub) διαφορετικού χρώματος. Το παράθυρο παρατήρησης του κεντρικού σημείου (hub-viewing window) επιτρέπει τον γρήγορο έλεγχο του είδους της ίνας που είναι τοποθετημένη στη συσκευή.



Σχήμα 2.4: Βελόνα όπου είναι τοποθετημένη η ίνα.

2.10.3 Επιλογή τρόπου εκχύλισης

Η SPME μπορεί να γίνει με τρεις διαφορετικούς τρόπους (απευθείας SPME, στον υπερκείμενο χώρο SPME και με τη χρήση προστατευτικής μεμβράνης) ανάλογα με την πτητικότητα των ουσιών, τη συγγένεια με τη μήτρα και τη φύση του δείγματος (Πίνακας 2.2).

Πίνακας 2.2: Κριτήρια επιλογής τρόπου εκχύλισης

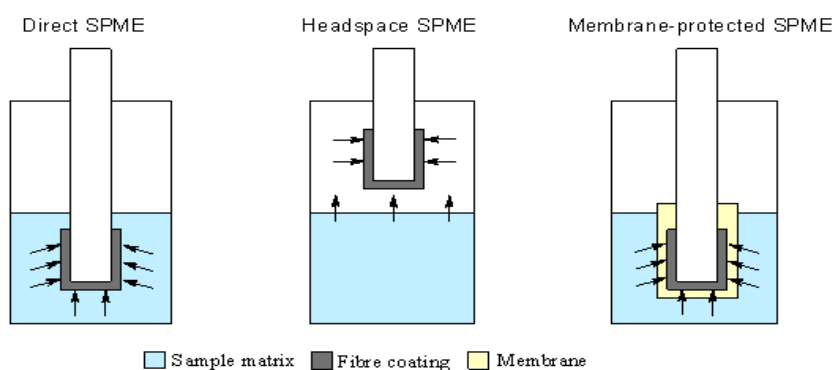
Τρόπος Εκχύλισης	Ιδιότητες ένωσης	Υπόστρωμα
Απευθείας (direct)	Μέτρια με χαμηλή πτητικότητα	Αέρια δείγματα, υγρά (κατά προτίμηση απλά)
Στον υπερκείμενο χώρο του δείγματος (Headspace)	Υψηλή με μέτρια πτητικότητα	Υγρά (περιλαμβανομένων πολύπλοκων υποστρωμάτων), στερεά
Με τη χρήση προστατευτικής μεμβράνης (membrane-protective)	Χαμηλή πτητικότητα	Πολύπλοκα δείγματα

Απευθείας SPME (direct SPME): Με αυτόν τον τρόπο η ίνα βυθίζεται απευθείας στο δείγμα και οι ουσίες μεταφέρονται απευθείας από το δείγμα στην ίνα και εκχυλίζονται. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται κυρίως για μη πτητικές ενώσεις

Στον υπερκείμενο χώρο του δείγματος SPME (Headspace SPME): Με αυτόν τον τρόπο η ίνα εκτίθεται στον υπερκείμενο χώρο του δείγματος. Οι ουσίες μεταφέρονται πρώτα στον υπερκείμενο χώρο και στη συνέχεια από τον αέρα στην ίνα. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται κυρίως για πτητικές και ημι-πτητικές ουσίες.

Με τη χρήση προστατευτικής μεμβράνης (membrane-protective SPME): Γίνεται όπως η απευθείας SPME και χρησιμοποιείται όταν τα δείγματα είναι επιβαρημένα και έχουν πολύπλοκο υπόστρωμα.

Οι τρεις διαφορετικοί τρόποι εκχύλισης παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.5.



Σχήμα 2.5: Τρόποι εκχύλισης στην SPME (Pawliszyn, 1997).

2.10.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της SPME

Η αποτελεσματικότητα της SPME επηρεάζεται από ορισμένους παράγοντες, οι οποίοι πρέπει να μελετούνται κατά την ανάπτυξη μιας μεθόδου, όπως: ο τύπος της ίνας, η θερμοκρασία εκχύλισης, ο χρόνος εκχύλισης, το pH του δείγματος, η προσθήκη άλατος, ο όγκος της οργανικής φάσης και ο χρόνος εκρόφησης.

2.10.4.1 Τύπος της ίνας

Η επιλογή του τύπου της ίνας καθορίζεται από τη χημική φύση της προς ανάλυση ουσίας το μοριακό βάρος και το μέγεθος των προς ανάλυση ουσιών, το σημείο βρασμού και την τάση ατμών των προς ανάλυση ουσιών, την πολικότητα της ίνας και της ουσίας, τις χαρακτηριστικές ομάδες της ένωσης και της ίνας, το εύρος των συγκεντρώσεων και τον τύπο του ανιχνευτή. Γενικά ισχύει ένας απλός γενικός κανόνας για την επιλογή ίνας «τα όμοια προσελκύουν όμοια».

Η επικάλυψη της ίνας καθορίζει την εκλεκτικότητα, τον χρόνο εκχύλισης, την αναλυτική ικανότητα του δείγματος, τον χρόνο εκρόφησης και αν θα υπάρχει μεταφορά των ουσιών από τη μια ανάλυση στην άλλη. Πάντα πρέπει να έχουμε υπόψη ότι το πάχος της επικάλυψης της ίνας και ο συντελεστής κατανομής καθορίζουν τον χρόνο εκχύλισης. Οπότε είναι σημαντικό να χρησιμοποιείται η λεπτότερη επικάλυψη η οποία δίνει αποδεκτή ευαισθησία. Οι παχιές επικαλύψεις προσφέρουν αυξημένη ευαισθησία, όμως απαιτούν μεγαλύτερους χρόνους ισορροπίας. Οι ίδιες παράμετροι καθορίζουν επίσης την ευαισθησία της μεθόδου.

Οι εμπορικά διαθέσιμες επικαλύψεις ίνας είναι: Polydimethylsiloxane (PDMS) 7 μm , 30 μm και 100 μm , 85 μm polyacrylate (PA) και οι μικτής φάσης επικαλύψεις των 65 μm polydimethylsiloxane/polydivinylbenzene (PDMS/DVB), polydimethylsiloxane/Carboxen (PDMS/Carboxen), polyethyleneglycol/poly divinylbenzene (Carbowax/DVB) και polyethyleneglycol/template polydivinylbenzene resin (Carbowax/TR). Στις μικτής φάσης ίνες, τα πορώδη μικροσφαιρίδια του DVB ακινητοποιούνται πάνω στην ίνα χρησιμοποιώντας είτε Carbowax ή PDMS ως «κόλλα» για να τα κρατάει ενωμένα. Επιπλέον οι πόροι της επικάλυψης με DVB πολυμερές είναι ομοιόμορφοι με αποτέλεσμα την μικρότερη διάκριση προσρόφησης ως συνάρτηση των μοριακών βαρών. Αυτές οι επικαλύψεις ικανοποιούν πολλές ανάγκες εφαρμογών για την ανάλυση οργανικών ενώσεων.

Το PDMS είναι η περισσότερο χρησιμοποιούμενη επικάλυψη. Τα PDMS είναι πολύ ενισχυμένες επικαλύψεις και μπορούν να αντέξουν σε υψηλές θερμοκρασίες εισαγωγέα, μέχρι περίπου 300 °C και το ίδιο πολυμερές χρησιμοποιείται και στις PDMS στήλες των αέριων χρωματογράφων. Το PDMS είναι μια μη πολική φάση και εκχylίζει μη πολικές ουσίες πολύ καλά. Όμως μπορεί να εφαρμοστεί επιτυχώς και για πιο πολικές ουσίες, ειδικότερα όταν έχουν βελτιστοποιηθεί οι συνθήκες εκχύλισης.

Η PA φάση είναι κατάλληλη για πολικές ουσίες. Η PA φάση είναι κατάλληλη για πολικές ουσίες, όπως οι φαινόλες. Είναι ένα χαμηλής πυκνότητας στερεό πολυμερές σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (μετατρέπεται σε υγρό σε θερμοκρασίες εκρόφησης), που επιτρέπει τις προς ανάλυση ουσίες να διαχέονται στην επικάλυψη. Οι συντελεστές διάχυσης είναι μικρότεροι σε σχέση με αυτούς του PDMS, με αποτέλεσμα μεγαλύτεροι χρόνοι εκχύλισης για τις πτητικές ουσίες στην υπερκείμενη φάση.

Οι μικτής φάσης επικαλύψεις είναι πιο κατάλληλες για πτητικές ουσίες. Οι μικτής φάσης επικαλύψεις έχουν συμπληρωματικές ιδιότητες σε σχέση με τα PDMS και PA. Καθώς η πλειοψηφία των αλληλεπιδράσεων καθορίζεται από τη διαδικασία προσρόφησης στα πορώδη κομμάτια του poly(divinylbenzene), είναι καταλληλότερα για πιο πτητικές ουσίες και έχουν ως αποτέλεσμα οι συντελεστές κατανομής να είναι πιο μεγάλοι σε σχέση με αυτούς του PDMS. Αλλάζοντας την «κόλλα» από PDMS σε Carbowax έχει ως αποτέλεσμα τη διαφορετική εκλεκτικότητα προς πολικές ενώσεις, όπως κετόνες και αλκοόλες. Οι χρόνοι προσρόφησης είναι τυπικά πιο σύντομοι για τα αέρια δείγματα σε σύγκριση με τα 100μm PDMS, καθώς οι προς ανάλυση ουσίες δεν χρειάζεται να διαχυθούν διαμέσου της υγρής πολυμερικής φάσης. Τα κύρια μειονεκτήματα των στερεών προσροφητών σε σχέση με τους υγρούς σχετίζονται με την μικρότερη γραμμική δυναμική περιοχή και με αποτελέσματα εκτόπισης.

Poly(dimethylsiloxane)/(divinylbenzene) (PDMS/DVB)

Οι πόροι στα σωματίδια του πολυμερούς φυσικά κρατούν τις προς ανάλυση ουσίες, παράγοντας μια ισχυρή συνοχή των ουσιών που ταιριάζει ισχυρά στους πόρους. Αυτό κάνει τις ίνες που περιέχουν πορώδη υλικά να είναι κατάλληλες για ανάλυση ιχνοποσοτήτων. Οι μέσοι-πόροι του DVB είναι κατάλληλοι για να δεσμεύουν τις προς ανάλυση ουσίες C₆-C₁₅. Επειδή το DVB είναι στερεό πολυμερές πρέπει να αναμιχθεί με PDMS ή Carbowax. Το DVB αναμιγνύόμενο με PDMS κρατάει τις μικρότερες προς ανάλυση ουσίες καλύτερα από ό,τι το PDMS μόνο του. Με αυτό τον συνδυασμό επιτυγχάνεται καλύτερη συγγένεια για τις πολικές ουσίες. Πολλές βελτιώσεις έχουν γίνει σε αυτή την ίνα για να έχει καλή εκλεκτικότητα στην εκχύλιση των αμινών και αλκοολών.

Συχνά, οι προς ανάλυση ουσίες έχουν πολυμερική δομή που ποικίλει στο μήκος της αλυσίδας. Αν αναλυθούν με πορώδη πολυμερή το ποσό που θα εκχυλιστεί θα ποικίλει ως συνάρτηση του μεγέθους τους και των διαστάσεων των πόρων. Γι' αυτό για την ανάλυση τέτοιων ουσιών χρησιμοποιείται η DVB ρητίνη επικάλυψης.

Carbowax /(divinylbenzene) (Carbowax/DVB) (CW/DVB)

Το Carbowax έχει χρησιμοποιηθεί στην αέρια χρωματογραφία ως μέτρια πολική φάση. Η ανάμιξη του DVB με Carbowax αυξάνει την πολικότητα της ίνας, σε σχέση με το PDMS/DVB. Το Carbowax τείνει να διογκώνεται και είναι διαλυτό στο νερό, αυτό όμως έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση της φάσης από την ίνα. Προκειμένου να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα και να επιτύχουμε υψηλή πολικότητα στο αναμιγνυόμενο πολυμερές, κατασκευάστηκε ένα ειδικό polyethyleneglycol πολυμερές που περιέχει υψηλές ομάδες που βοηθούν το crosslinking. Αυτό το πολυμερές διογκώνεται σε μικρότερο ποσοστό στο νερό. Καθώς το Carbowax είναι ευαίσθητο στο οξυγόνο σε υψηλές θερμοκρασίες, αυτή η επικάλυψη θα οξειδωθεί παρουσία αέρα και οξυγόνου, η ίνα θα σκουρύνει και η επικάλυψη θα γίνει σκόνη.

Poly(dimethylsiloxane)/Carboxen (PDMS/Carboxen)

Το πορώδες Carboxen αναμιγνύεται στο υγρό πολυμερές όμοια με το PDMS/DVB. Ως κανόνας η διάμετρος των πόρων πρέπει να είναι δυο φορές το μέγεθος των μορίων της ένωσης που θα εκχυλιστεί. Το Carboxen είναι μια σειρά από πορώδη υλικά συνθετικού άνθρακα που έχουν διακριτικό σχέδιο πόρων. Το Carboxen έχει διανομή από μικρο, μεσο, και μακρο πόρους. Οι πόροι έχουν μια κατανομή από 2-20 Å και είναι ιδανικό για την εκχύλιση μικρών μορίων. Γι' αυτό μια ίνα PDMS/Carboxen είναι ιδανική για την ανάλυση μορίων C₂-C₁₂. Μόρια μεγαλύτερα από C₁₂ κρατούνται ισχυρά στην επιφάνεια των σωματιδίων και εκροφούνται δύσκολα. Επειδή το Carboxen παράγεται συνθετικά ο όγκος των πόρων και το μέγεθος των σωματιδίων μπορούν να ελεγχθούν προσεκτικά. Το σχήμα των πόρων στον άνθρακα επηρεάζουν τον ρυθμό προσρόφησης και εκρόφησης των προς ανάλυση ουσιών. Τα σωματίδια του Carboxen έχουν ομοιόμορφους πόρους συγκρινόμενα με άλλους πόρους ανθράκων. Τα μόρια που παγιδεύονται στους μεσο-πόρους πρέπει να

εκροφηθούν με αντιστροφή της κατεύθυνσης της κίνησης. Αυτό απαιτεί υψηλή θερμοκρασία εκρόφησης 300-320 °C, για να μειωθεί η ουρά των κορυφών.

Poly(ethyleneglycol)/template polydivinylbenzene resin (Carbowax/TR)

Αυτή η ίνα παρήχθηκε για την ανάλυση πολικών ενώσεων. Η μέθοδος κατασκευής της επικάλυψης είναι ίδια με τη γενική μέθοδο των άλλων ινών που αποτελούνται από πορώδη υλικά και υγρά πολυμερή. Ένα μονομερές διάλυμα που περιέχει μίγμα υδρόφιλων μονομερών και divinylbenzene εισάγεται στους πόρους ενός αρχικού υλικού, που είναι κομμάτια silica. Η μοναδική μίξη υδρόφιλων και υδρόφοβων μονομερών του δίνει μοναδική εκλεκτικότητα σε σχέση με άλλες ρητίνες. Χρησιμοποιείται για HPLC.

Μερικές φορές οι επικαλύψεις πρέπει να κατασκευάζονται από τον ενδιαφερόμενο. Οι εμπορικά διαθέσιμες επικαλύψεις ίσως δεν μπορούν να καλύψουν ορισμένες ανάγκες. Γι' αυτό οι ερευνητές μπορούν να σχεδιάσουν ίνες χρησιμοποιώντας κατάλληλα προσροφητικά υλικά. Αυτό μπορεί να συμβεί όταν χρειάζεται να χρησιμοποιηθούν επικαλύψεις με ειδικές ιδιότητες (όπως βιοσυγγένεια ή αναγνώριση μορίων).

Στερεά-υγρά πολυμερή

Υπάρχουν δυο διαφορετικοί τύποι επικαλύψεων SPME. Το PDMS είναι υγρής επικάλυψης, αν και δείχνει στερεό στην πραγματικότητα είναι άμορφο υψηλού ιξώδους υγρό. Το PA είναι μια στερεή κρυσταλλική επικάλυψη που γίνεται υγρή σε θερμοκρασίες εκρόφησης. Το PDMS και το PA εκχυλίζουν τις προς ανάλυση ουσίες μέσω της απορρόφησης. Τα PDMS/DVB, PDMS/Carboxen, Carbowax/DVB και (Carbowax/TR) είναι μικτές επικαλύψεις, όπου η αρχική φάση εκχύλισης είναι ένα πορώδες στερεό. Αυτές οι επικαλύψεις εκχυλίζουν τις προς ανάλυση ουσίες μέσω προσρόφησης. Στην απορρόφηση οι προς ανάλυση ουσίες διαλύονται στην επικάλυψη και διαχέονται στο bulk της επικάλυψης, ενώ στην προσρόφηση μένουν στην επιφάνεια του στερεού. Η απορρόφηση είναι μια μη ανταγωνιστική διαδικασία και γι' αυτό η ποσοτική SPME ανάλυση με τη χρήση υγρών επικαλύψεων είναι συνήθως ανεπηρέαστη από τη σύνθεση της μήτρας. Επίσης, η γραμμική περιοχή της λήψης των προς ανάλυση ουσιών είναι τυπικά

πολύ ευρεία. Από την άλλη πλευρά η προσρόφηση είναι μια ανταγωνιστική διαδικασία και έτσι η σύσταση της μήτρας, καθώς και οι συνθήκες εκχύλισης, επηρεάζουν το ποσό των ουσιών που εκχυλίζονται από την ίνα. Επιπλέον υπάρχει μόνο μια σχετικά στενή ημιγραμμική περιοχή λήψης των προς ανάλυση ουσιών. Αυτό κάνει την ποσοτική ανάλυση χρησιμοποιώντας στερεές επικαλύψεις πιο δύσκολη. Γενικά τα πορώδη πολυμερή αναμένεται να συμπεριφέρονται καλά για σχετικά καθαρά υποστρώματα ή υποστρώματα με σταθερή σύνθεση όταν οι αναλύτες του ενδιαφέροντος μας είναι σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Η Carboxen επικάλυψη είναι μια ειδική περίπτωση. Εκχυλίζει τις προς ανάλυση ουσίες μέσω προσρόφησης, άρα η γενική περιγραφή της διαδικασίας εκχύλισης είναι όμοια με αυτή των πορώδων πολυμερών. Η κύρια διαφορά είναι ότι οι πόροι στο Carboxen είναι αρκετά μικροί, ώστε να προκαλούν να συμβεί τριχοειδής συμπύκνωση. Η τριχοειδής συμπύκνωση μπορεί να αυξήσει δραματικά την ροφητική ικανότητα της επικάλυψης για κάποιες ουσίες.

2.10.4.2 Χρόνος εκχύλισης

Το σημαντικό στα πειράματα της SPME, είναι το σύστημα να έρθει σε κατάσταση ισορροπίας. Σε αυτή την κατάσταση το σύστημα είναι σταθερό και γι' αυτό μια μεταβολή στην μεταφορά μάζας δεν επηρεάζει τα τελικά αποτελέσματα. Ως χρόνος ισορροπίας ορίζεται ο χρόνος μετά τον οποίο το ποσό των εκχυλιζόμενων ουσιών παραμένει σταθερό και ανταποκρίνεται, μέσα στα πειραματικά σφάλματα, στο ποσό που εκχυλίζεται σε άπειρο χρόνο. Ο χρόνος εκχύλισης επηρεάζεται από το πάχος της επικάλυψης της ίνας. Είναι σημαντικό να χρησιμοποιείται η λεπτότερη επικάλυψη η οποία δίνει αποδεκτή ευαισθησία.

Η σταθερά κατανομής επηρεάζει τον χρόνο που επέρχεται ισορροπία. Η ουσία που έχει την μεγαλύτερη συγγένεια με την επικάλυψη της ίνας φτάνει σε ισορροπία σε μεγαλύτερους χρόνους. Χρησιμοποιώντας μια λεπτή ευαίσθητη επικάλυψη δεν θα βοηθήσει στους χρόνους εκχύλισης για υδατικά και άλλα ετερογενή δείγματα, καθώς σε αυτές τις περιπτώσεις η μεταφορά της ουσίας στην επικάλυψη είναι αυτή που ελέγχει τον ρυθμό εκχύλισης.

Όταν χρησιμοποιείται μικρότερος χρόνος εκχύλισης σε σχέση με τον χρόνο ισορροπίας, χρειάζεται προσοχή στον έλεγχο του χρόνου έκθεσης και πρέπει να εφαρμόζεται ο μεγαλύτερος δυνατός χρόνος εκχύλισης. Όταν οι χρόνοι ισορροπίας είναι πολύ μεγάλοι για μια εφαρμογή, μικρότεροι χρόνοι εκχύλισης μπορούν να επιλεγθούν για την ποσοτικοποίηση. Όταν η καμπύλη ισορροπίας αυξάνει απότομα, ο χρόνος είναι πολύ κρίσιμος παράγοντας για μικρούς χρόνους εκχύλισης.

Η συγκέντρωση του δείγματος δεν έχει καμία επίδραση στον χρόνο που χρειάζεται για να επέλθει ισορροπία. Δηλαδή, αν ο χρόνος ισορροπίας έχει βελτιστοποιηθεί για μια συγκεκριμένη συγκέντρωση, ο χρόνος ισορροπίας θα είναι ίδιος και για άλλες συγκεντρώσεις. Αυτή η συνθήκη ισχύει όσο το σύστημα συμπεριφέρεται γραμμικά, με άλλα λόγια οι σταθερές κατανομής των διαφόρων συστατικών στο σύστημα SPME/δείγμα παραμένουν σταθερές με μια μεταβολή της συγκέντρωσης.

2.10.4.3 Θερμοκρασία εκχύλισης

Η θερμοκρασία είναι πολύ σημαντική παράμετρος που πρέπει να βελτιστοποιείται, καθώς επηρεάζει την ευαισθησία και την κινητική της εκχύλισης. Αύξηση στη θερμοκρασία εκχύλισης προκαλεί αύξηση στον ρυθμό εκχύλισης, αλλά ταυτόχρονα μείωση στον συντελεστή κατανομής. Οπότε αύξηση στη θερμοκρασία εκχύλισης μεταφράζεται ως αυξημένοι συντελεστές διάχυσης και μειωμένες σταθερές κατανομής, που και τα δύο οδηγούν σε γρηγορότερους χρόνους εκχύλισης. Γενικά, αν ο ρυθμός εκχύλισης είναι σημαντικός, πρέπει να χρησιμοποιηθεί η υψηλότερη θερμοκρασία που δίνει ικανοποιητική ευαισθησία. Γενικότερα, θα πρέπει να χρησιμοποιείται η υψηλότερη δυνατή θερμοκρασία. Στην SPME στην υπερκείμενη φάση, αύξηση της θερμοκρασίας επίσης οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης των προς ανάλυση ουσιών στην υπερκείμενη φάση, το οποίο βοηθάει στην επίτευξη πιο γρήγορης εκχύλισης.

Όταν αλλάξει η θερμοκρασία του δείγματος ή της ίνας από T_0 σε T , τότε η σταθερά κατανομής αλλάζει σύμφωνα με την εξίσωση (2.8) (Pawliszyn, 1997):

$$K_{fs}=K_o(\exp(-\Delta H/R))(1/T-1/T_o) \quad (2.8)$$

K_o : σταθερά κατανομής όταν η ίνα και το δείγμα είναι σε θερμοκρασία T_0 (σε Kelvin)

ΔH : Μεταβολή της ενθαλπίας της προς ανάλυση ουσίας όταν αυτή μετακινείται από το δείγμα στην επικάλυψη της ίνας. Στα πειράματα της SPME, η ΔH θεωρείται σταθερή στις διάφορες θερμοκρασίες.

Η επίδραση της θερμοκρασίας πρέπει να λαμβάνεται υπόψη, όταν συμβαίνουν μεταβολές στη θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της εξωτερικής δειγματοληψίας και όταν θέρμανση χρησιμοποιείται για να αυξηθεί ο ρυθμός εκχύλισης ή να αυξηθεί η ελευθέρωση των προς ανάλυση ουσιών από το υπόστρωμα.

2.10.4.4 Όγκος δείγματος

Η ευαισθησία της SPME είναι ανάλογη με τον αριθμό των μορίων της προς ανάλυση ουσίας που θα εκχυλιστούν από το δείγμα.

Για υψηλής ευαισθησίας headspace εκχύλιση, ο όγκος της αέριας φάσης πρέπει να ελαχιστοποιείται. Στην headspace SPME, η κατάσταση είναι πιο περίπλοκη σε σχέση με την απευθείας SPME, καθώς οι προς ανάλυση ουσίες πηγαίνουν τόσο στην αέρια φάση όσο και στην επικάλυψη της ίνας. Οι πολύ πτητικές ουσίες προτιμούν να συσσωρεύονται στην υπερκείμενη φάση από το δείγμα, με αποτέλεσμα πολύ σημαντική μείωση της ευαισθησίας όταν ο υπερκείμενος χώρος είναι πολύ μεγάλος.

2.10.4.5 Ανάδευση δείγματος

Οι συνθήκες ανάδευσης καθορίζουν τον ρυθμό εκχύλισης και τον χρόνο που θα επέλθει ισορροπία για εκχύλιση από υδατικά δείγματα. Οι χρόνοι ισορροπίας στα αέρια δείγματα είναι μικροί και συχνά περιορίζονται μόνο από τον ρυθμό διάχυσης των προς ανάλυση ουσιών στην ίνα. Παρόμοια κατάσταση συμβαίνει όταν ουσίες που χαρακτηρίζονται από μεγάλες σταθερές κατανομής αέρα/νερού αναλύονται στο νερό με τη μέθοδο της headspace SPME. Όταν η υδατική και η αέρια φάση είναι σε ισορροπία πριν την έναρξη της δειγματοληψίας, οι περισσότερες ουσίες είναι στον υπερκείμενο χώρο. Με αποτέλεσμα οι χρόνοι εκχύλισης να είναι μικροί ακόμα και όταν δεν χρησιμοποιείται

ανάδευση. Όμως, για υδατικά δείγματα απαιτείται ανάδευση στις περισσότερες περιπτώσεις για να διευκολυνθεί η μεταφορά μάζας μεταξύ υδατικού δείγματος και ίνας.

Στην SPME στην υπερκείμενη φάση η ανάδευση επιτρέπει τη γρηγορότερη εκχύλιση των λιγότερο πτητικών ουσιών. Στον Πίνακα 2.3 παρουσιάζονται οι διάφορες μέθοδοι ανάδευσης που έχουν εφαρμοστεί στην SPME.

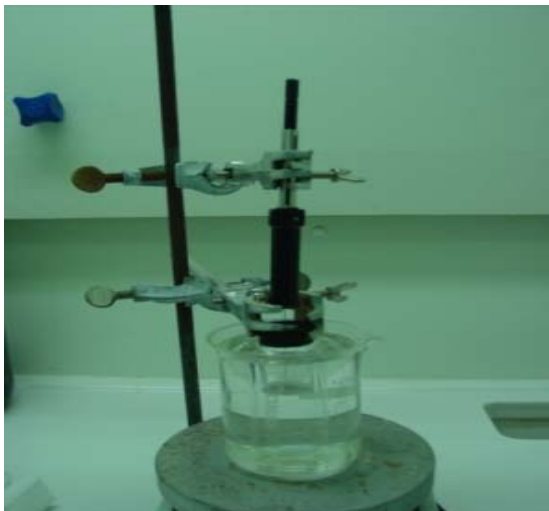
Πίνακας 2.3: Μέθοδοι ανάδευσης στην SPME (Pawliszyn, 1997)

Μέθοδος	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Στατική (χωρίς ανάδευση)	Απλή, καλή απόδοση σε αέρια δείγματα	Περιορίζεται σε πτητικές ουσίες και Headspace SPME
Μαγνητική ανάδευση	Κοινός εξοπλισμός, καλή απόδοση	Απαιτεί ράβδο ανάδευσης στο δοχείο
Παρεισφρητική ανάδευση (intrusive stirring)	Πολύ καλή απόδοση	Δύσκολο να σφραγιστεί το δοχείο
Δόνηση/κίνηση του δοχείου (vortex/moving vial)	Καλή απόδοση, δεν χρειάζεται ράβδος ανάδευσης στο δοχείο	Τάση στην βελόνα και στην ίνα
Κίνηση της ίνας	Καλή απόδοση, δεν χρειάζεται ράβδος ανάδευσης στο δοχείο	Τάση στην βελόνα και στην ίνα, περιορίζεται σε μικρούς όγκους
Διαμέσου ροής	Καλή ανάδευση σε υψηλές ροές	Πιθανή επιμόλυνση, απαιτεί σταθερή ροή
Υπέρηχους	Πολύ μικροί χρόνοι εκχύλισης	Θορυβώδες, θέρμανση δείγματος

Προσοχή χρειάζεται όταν χρησιμοποιείται μαγνητικός αναδευτήρας, για να είναι βέβαιο ότι η ταχύτητα περιστροφής είναι σταθερή και η πλάκα είναι θερμικά απομονωμένη από το δοχείο που περιέχει το δείγμα. Η μαγνητική ανάδευση είναι η πιο κοινή μέθοδος που χρησιμοποιείται στην SPME, καθώς υπάρχει στην πλειοψηφία των αναλυτικών εργαστηρίων και μπορεί να χρησιμοποιηθεί και με τους τρεις τρόπους της SPME. Στο Σχήμα 2.6 παρουσιάζεται μια εργαστηριακή διάταξη για SPME με μαγνητική ανάδευση.

Η εκχύλιση είναι αποτελεσματική όταν χρησιμοποιούνται γρήγοροι ρυθμοί ανάδευσης. Συχνά η ταχύτητα περιστροφής της μαγνητικής ράβδου δεν είναι ελεγχόμενη ή σταθερή, το οποίο μπορεί να προκαλέσει αλλαγές στις συνθήκες ανάδευσης κατά την εκχύλιση και να αλλάξουν οι χρόνοι ισορροπίας. Το αποτέλεσμα θα ήταν φτωχή επαναληψιμότητα στις μετρήσεις. Επίσης, η πλάκα του μαγνητικού αναδευτήρα μπορεί να

θερμαίνεται κατά την ανάδευση με αποτέλεσμα αλλαγές στον συντελεστή κατανομής, που μπορεί να επηρεάσει την επαναληψιμότητα της μεθόδου.



Σχήμα 2.6 Εργαστηριακή διάταξη για SPME με μαγνητική ανάδευση

2.10.4.6 Προσθήκη άλατος

Δύο συνηθισμένες μέθοδοι για να βελτιωθεί η εκχύλιση οργανικών ουσιών από υδατικά διαλύματα είναι η προσθήκη άλατος και η ρύθμιση του pH.

Με προσθήκη άλατος σε υδατικά δείγματα γενικά αυξάνει η σταθερά κατανομής ίνας/μήτρας των ουδέτερων οργανικών μορίων. Όπως αναμένεται από την θεωρία, αύξηση στο ποσοστό που εκχυλίζεται παρατηρείται συχνά, όταν η συγκέντρωση άλατος αυξηθεί. Γενικότερα η επίδραση του άλατος αυξάνει τον βαθμό εκχύλισης, με αύξηση της πολικότητας της ουσίας. Μερικές φορές όμως, όταν οι προς ανάλυση ουσίες είναι σε διάσταση παρατηρείται μείωση στο ποσό που εκχυλίζεται. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς ο συντελεστής ενεργότητας των ιοντικών ειδών στο νερό αυξάνει με την αύξηση της ιοντικής ισχύς του δείγματος. Γι' αυτό είναι σημαντική η μετατροπή των προς ανάλυση ουσιών σε ουδέτερη μορφή.

Ο κορεσμός με άλας μπορεί όχι μόνο να μειώσει τα όρια ανίχνευσης, αλλά και να κανονικοποιήσει τις τυχαίες συγκεντρώσεις άλατος των φυσικών υποστρωμάτων. Πρέπει να σημειωθεί, ότι η προσθήκη υψηλών συγκεντρώσεων άλατος μπορεί να μειώσει το pH, καθώς η ενεργότητα των πρωτονίων αυξάνει με αύξηση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος.

2.10.4.7 pH δείγματος

Η ρύθμιση του pH μπορεί να βελτιώσει την ευαισθησία για όξινες και βασικές ουσίες. Το pH του δείγματος επηρεάζει την ισορροπία διάστασης σε υδατικά μέσα. Για παράδειγμα, μείωση του pH έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης της ουδέτερης μορφής των όξινων ενώσεων που υπάρχουν στο δείγμα, και άρα αύξηση στο ποσοστό τους που εκχυλίζεται.

Η ρύθμιση του pH ενός υδατικού διαλύματος θα αλλάξει το K των διαφόρων ειδών, λαμβάνοντας υπόψη ότι μόνο η αδιάστατη μορφή του οξέος ή της βάσης μπορεί να εκχυλιστεί από το υλικό της ίνας, σύμφωνα με την εξίσωση (2.9) (Pawliszyn, 1997)

$$K = K_0[H^+]/(K_a + [H^+]) \quad (2.9)$$

K_0 : σταθερά κατανομής μεταξύ του δείγματος και της ίνας στην αδιάστατη μορφή.

Για να έχουμε μεγαλύτερη ευαισθησία το pH πρέπει να είναι δύο μονάδες χαμηλότερο από την τιμή του pK που αντιστοιχεί στο οξύ. Για τις βασικές ενώσεις, το pH πρέπει να είναι δύο μονάδες μεγαλύτερο από την τιμή του pK που αντιστοιχεί στη βάση. Προσοχή χρειάζεται όταν χρησιμοποιείται η απευθείας SPME, γιατί η επαφή της ίνας με χαμηλά ή υψηλά pH καταστρέφει το υλικό της επικάλυψης.

2.10.4.8 Όγκος της οργανικής φάσης

Η παρουσία ενός οργανικού διαλύτη στο νερό μπορεί να αλλάξει το K σύμφωνα με την εξίσωση (2.10) (Pawliszyn, 1997):

$$K_{fs} = 2.303 K_{fw} \exp(P_1 - P_2)/2) \quad (2.10)$$

K_{fw} : σταθερά κατανομής του καθαρού νερού

P_1 : $P_1=10.2$ είναι η παράμετρος πολικότητας του νερού

P₂: $P_2 = cP_s + (1-c)P_1$ είναι η παράμετρος πολικότητας νερού/διαλύτη για έναν διαλύτη συγκέντρωσης c και πολικότητας P_s .

Αυτή η εξίσωση δείχνει ότι η συγκέντρωση του διαλύτη πρέπει να είναι πάνω από 1% για να αλλάξει τις ιδιότητες του νερού και την σταθερά κατανομής.

2.10.4.9 Χρόνος εκρόφησης

Η θερμοκρασία του εισαγωγέα καθορίζει τον χρόνο εκρόφησης. Θεωρητικά οι χρόνοι εκρόφησης είναι πολύ μικροί καθώς ο συντελεστής διάχυσης των προς ανάλυση ουσιών στην επικάλυψη αυξάνει και ο συντελεστής κατανομής αερίου/επικάλυψης μειώνεται ταχέως με την αύξηση της θερμοκρασίας. Πρέπει να σημειωθεί ότι η χρήση πολύ υψηλών θερμοκρασιών μπορεί να μειώσει τη διάρκεια ζωής της ίνας και να έχει επίσης ως αποτέλεσμα τη διαρροή πολυμερούς, το οποίο προκαλεί δυσκολία στον διαχωρισμό και την ποσοτικοποίηση.

Η ίνα πρέπει να εκτίθεται αμέσως μόλις η βελόνα εισαχθεί στον εισαγωγέα του αερίου χρωματογράφου (Σχήμα 2.7). Η βελόνα θερμαίνεται γρήγορα μετά την εισαγωγή της στον εισαγωγέα και οι ουσίες αρχίζουν να εκροφούνται από την ίνα, βγαίνουν από την βελόνα και δημιουργούν το πρώτο τμήμα της κορυφής. Το υπόλοιπο μέρος του μίγματος που εκχυλίστηκε εισάγεται στην στήλη, όταν το έμβολο είναι κατεβασμένο

Στον εισαγωγέα του αερίου χρωματογράφου χρειάζεται ένας στενός σωλήνας. Οι εισαγωγείς στην αέρια χρωματογραφία είναι συνήθως τύπου split/splitless. Στην SPME, επειδή δεν χρησιμοποιείται διαλύτης, δεν είναι απαραίτητο να δουλεύουμε με split. Στην πραγματικότητα το split πρέπει να είναι κλειστό κατά τη διάρκεια της εκρόφησης για να μεταφέρεται όλο το ποσό των προς ανάλυση ουσιών στη στήλη. Για να είναι οι κορυφές οξείες πρέπει οι ουσίες που εκροφούνται να απομακρύνονται γρήγορα από τον εισαγωγέα. Ο πρακτικός τρόπος για να επιτύχουμε υψηλές γραμμικές ταχύτητες ροής (αφού στην αέρια χρωματογραφία οι ταχύτητες ροής είναι περίπου 1 mL/min) είναι να μειώσουμε τη διάμετρο του σωλήνα στον εισαγωγέα και να είναι όσο το δυνατόν πιο κοντά στην εξωτερική διάμετρο της επικαλυμμένης ίνας.

Το βάθος της βελόνας πρέπει να ρυθμίζεται ώστε να τοποθετείται η ίνα στο κέντρο της ζεστής ζώνης του εισαγωγέα.



Σχήμα 2.7: Τοποθέτηση της ίνας στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας ήταν:

- 5000 µg/mL Μίγμα παραπροϊόντων χλωρίωσης: chlorinated disinfectant mixture #B [trichloroacetonitrile (TCAN), dichloroacetonitrile (DCAN), dibromoacetonitrile (DBAN), bromochloroacetonitrile (BCAN), chloropicrin (CPN), 1,1-dichloro-acetone (1,1-DCP), 1,1,1-trichloro-2-propanone (1,1,1-TCP)] σε ακετόνη, του οίκου Chem Service (West Chester, Pennsylvania, USA).
- 200 µg/mL Μίγμα τριαλογονομεθανίων: THMs [chloroform (TCM), bromodichloro methane (BDCM), dibromochloro methane (DBCM), bromoform (TBM)], του οίκου Supelco (Taufkirchen, Germany).
- 200 µg/mL Tetrachloroethylene (PCE), του οίκου Supelco.
- 200 µg/mL Trichloroethylene (TCE), του οίκου Supelco
- 200 µg/mL 1,2-Dichloroethane (1,2-DCA), του οίκου Supelco
- 200 µg/mL 1-Chloro-2-bromopropane (I.S.) σε μεθανόλη, του οίκου Supelco.
- 200 µg/mL Μίγμα πτητικών οργανικών ενώσεων: volatile aromatic compounds mixture–503/502/524 (benzene, bromobenzene, n-butylbenzene, sec-butyl benzene, tert-butyl benzene, chlorobenzene, 2-chlorotoluene, 4-chlorotoluene, 1,2-dichlorobenzene, 1,3-dichlorobenzene, 1,4-dichlorobenzene, ethylbenzene, hexachloro-1,3-butadiene, isopropyl benzene, p-isopropyltoluene, naphthalene, n-propylbenzene, styrene, tetrachloroethene, trichloroethene, toluene, 1,2,3-trichlorobenzene, 1,2,4-trichlorobenzene, 1,2,4-trimethylbenzene, 1,3,5-trimethylbenzene, o-xylene, p-xylene και m-xylene) σε μεθανόλη, του οίκου Chem Service.
- 2000 µg/mL Μίγμα φαινολών: phenols mixture # 2-8040 (2-chlorophenol, 2,6-dichlorophenol, 2,4-dimethylphenol, 2-methylphenol, 4-methylphenol, 2,4-

dinitrophenol, 2,3,4,6- tetrachlorophenol, 2,4,5-trichlorophenol και dinoseb), του οίκου Chem Service.

- Dimethyl sulfide (>99%), του οίκου Fluka (Buchs, Switzerland).
- Dimethyl disulfide (>98%) του οίκου Fluka.
- 5000 µg/mL Carbon disulfide, του οίκου Supelco
- 1,4-Dibromobenzene, του οίκου Fluka.
- 2000 µg/mL Μίγμα: EPA 8040 surrogate standard mix (2-fluorophenol and 2,4,6-tribromophenol), του οίκου Supelco.
- 500 µg/mL 2,4-Dichlorophenol, του οίκου Supelco.
- 2000 µg/mL 2,3,4-Trichlorophenol, του οίκου Supelco.
- 10 µg/mL Triclosan, του οίκου Dr. Ehrenstorfer (Germany).
- 10 µg/mL Galaxolide, του οίκου Dr. Ehrenstorfer.
- 10 µg/mL Tonalide, του οίκου Dr. Ehrenstorfer.
- 100 µg/mL Estrone, του οίκου Dr. Ehrenstorfer.
- 100 µg/mL 17- β -Estradiol, του οίκου Dr. Ehrenstorfer.
- 100 µg/mL 17- α -Ethinyl estradiol, του οίκου Dr. Ehrenstorfer.
- Clofibric acid, του οίκου Sigma Aldrich (Germany).
- 100 µg/mL Carbamazepine, του οίκου Sigma Aldrich.
- NaCl, του οίκου Merck (Germany).
- Θειοθειικό Νάτριο, του οίκου Merck.
- Θεικό οξύ, του οίκου Riedel-De Haën (Germany).
- Μεθανόλη, Pestanal, του οίκου Riedel-De Haën.
- Ακετόνη, Pestanal, του οίκου Fluka.
- Ακετονιτρίλιο, for liquid chromatography, του οίκου Merck.
- Κυκλοεξάνιο, HPLC, του οίκου Lab Scan.

3.2 Δείγματα

Για τον προσδιορισμό των αλογονομένων πτητικών οργανικών ενώσεων χρησιμοποιήθηκαν δείγματα πόσιμου νερού και από τη χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή από βιολογικό καθαρισμό. Τα δείγματα των πόσιμων νερών ήταν από το δίκτυο της πόλης των Γρεβενών (3 δείγματα), του Ρεθύμνου (1 δείγμα), του Ηρακλείου (1 δείγμα) και από διάφορα σημεία από το δίκτυο της πόλης των Χανίων (13 δειγματοληψίες και 52 δείγματα) από τον Αύγουστο 2005 μέχρι τον Δεκέμβριο 2006. Τα δείγματα από τη χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή ήταν από τον βιολογικό καθαρισμό των Χανίων (10 δειγματοληψίες) και του Ηρακλείου (Κρήτη) (1 δείγμα). Τα χαρακτηριστικά του βιολογικού καθαρισμού των Χανίων παρουσιάζονται στο Παράρτημα Β.

Στα δοχεία δειγματοληψίας, πριν τη δειγματοληψία γινόταν προσθήκη θειοθειικού νατρίου (24 μL 0.1 N θειοθειικού νατρίου σε 60 mL δοχείο), για τη δεσμευση του υπολειμματικού χλωρίου και τον τερματισμό του σχηματισμού παραπροϊόντων χλωρίωσης. Τα δοχεία συμπληρωνόταν πλήρως με δείγμα. Η ανάλυση των δειγμάτων γινόταν αμέσως μετά τη δειγματοληψία ή το αργότερο σε 5 ημέρες (όπου φυλασσόταν στο ψυγείο στους 4 °C).

Για τον προσδιορισμό πτητικών και ημι-πτητικών οργανικών ενώσεων χρησιμοποιήθηκαν δείγματα από ανεπεξέργαστο απόβλητο (είσοδος), στραγγίσματα από τις ταινιοφιλτρώπρες, πρωτοβάθμια εκροή, δευτεροβάθμια εκροή και χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή από τον βιολογικό καθαρισμό της πόλης των Χανίων. Τα χαρακτηριστικά του βιολογικού καθαρισμού των Χανίων παρουσιάζονται στο Παράρτημα Β. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν δείγματα από την είσοδο και δευτεροβάθμια εκροή από τον βιολογικό καθαρισμό του Πολυτεχνείου Κρήτης. Επίσης, αναλύθηκαν δείγματα από την είσοδο (δευτεροβάθμια εκροή) και έξοδο μεμβράνης υπερδιήθησης στο βιολογικό καθαρισμό στο Ρέθυμνο. Οι δειγματοληψίες έγιναν από τον Ιούλιο 2005 μέχρι τον Μάρτιο 2006.

Τα δοχεία δειγματοληψίας συμπληρωνόταν πλήρως με δείγμα. Στα δοχεία δειγματοληψίας για τα δείγματα της χλωριωμένης δευτεροβάθμιας εκροής, πριν τη δειγματοληψία γινόταν προσθήκη θειοθειικού νατρίου (24 μL 0.1 N θειοθειικού νατρίου σε

60 mL δοχείο). Η ανάλυση των δειγμάτων γινόταν αμέσως μετά τη δειγματοληψία ή το αργότερο σε 5 ημέρες (όπου φυλασσόταν στο ψυγείο στους 4 °C και οξινισμένα με H₂SO₄).

Για τον προσδιορισμό πτητικών και ημι-πτητικών οργανικών ενώσεων χρησιμοποιήθηκαν δείγματα από ανεπεξέργαστο απόβλητο (είσοδος), πρωτοβάθμια εκροή, δευτεροβάθμια εκροή και χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή από τον βιολογικό καθαρισμό της πόλης των Χανίων καθώς και από έξοδο από MBR αντιδραστήρα από τον βιολογικό καθαρισμό των Χανίων. Για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκαν δείγματα από δευτεροβάθμια εκροή από τους βιολογικούς καθαρισμούς του Ηρακλείου και της Λάρισας. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν δείγματα από τη δευτεροβάθμια εκροή, πρωτοβάθμια εκροή από αστικά και πρωτοβάθμια εκροή από βοθρολύματα από την ΕΥΔΑΠ.

Η ανάλυση των δειγμάτων γινόταν αμέσως μετά τη δειγματοληψία ή το αργότερο σε 7 ημέρες (όπου φυλασσόταν στο ψυγείο στους 4 °C και οξινισμένα με H₂SO₄).

3.3 Αναλυτικές μέθοδοι

3.3.1 pH

Η μέτρηση του pH έγινε σε όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν. Οι μετρήσεις του pH έγιναν με το πεχάμετρο της εταιρείας Crison, μοντέλο micropH 2002, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η βαθμονόμηση του πεχάμετρου γινόταν με ρυθμιστικά διαλύματα με pH 4 και 7.

3.3.2 Μέτρηση αμμωνιακού αζώτου

Μετρήσεις αμμωνιακού αζώτου πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα από τη χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή του βιολογικού καθαρισμού. Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της εταιρείας Merck με έτοιμα αντιδραστήρια ($0.013\text{--}3.86\text{ ppm NH}_4^+$), βασισμένη στην πρότυπη φασματομετρική μέθοδο $\text{NH}_3\text{ D}$. “Phenate method” (APHA, AWWA & WEF, 1992). Η μέθοδος βασίζεται σε δυο αντιδράσεις. Αρχικά η αμμωνία αντιδρά με το υποχλωριώδες οξύ προς σχηματισμό μονοχλωραμίνης και στη συνέχεια η μονοχλωραμίνη με μια υποκατεστημένη φαινόλη δίνει μια μπλε ένωση την ινδοφαινόλη, η οποία μετράται φασματοφωτομετρικά. Η μέτρηση της απορρόφησης της ινδοφαινόλης έγινε στα 692 nm με φασματοφωτόμετρο της εταιρείας Shimadzu, μοντέλο UV-1200, σε κυψελίδες του 1 cm. Η καμπύλη βαθμονόμησης για το αμμωνιακό άζωτο παρουσιάζεται στο Παράρτημα Γ, Πίνακας 1 και Σχήμα 1.

3.3.3 Μέτρηση TOC, DOC

Ως διαλυμένος οργανικός άνθρακας (DOC) ορίζεται το κλάσμα του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) που περνάει μέσα από φίλτρο με μέγεθος πόρων $0.45\text{ }\mu\text{m}$. Η μέτρηση του TOC έγινε στα δείγματα πόσιμου νερού. Το DOC μετρήθηκε σε δείγματα από τη χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή του βιολογικού καθαρισμού αφού τα δείγματα είχαν διηθηθεί με φίλτρο $0.45\text{ }\mu\text{m}$.

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις του TOC και του DOC ήταν ένας αναλυτής οργανικού άνθρακα (TOC Analyser), της εταιρείας Shimadzu, μοντέλο 5000A. Η μέθοδος που εφαρμόζει είναι η καταλυτική οξείδωση στους $680\text{ }^\circ\text{C}$ με καταλύτη σφαιρίδια αλουμίνας επικαλυμμένα με πλατίνα. Στα δείγματα του πόσιμου νερού και της

χλωριωμένης δευτεροβάθμιας εκροής του βιολογικού καθαρισμού, επειδή ο ανόργανος και ο οργανικός άνθρακας είναι στα ίδια περίπου επίπεδα, το TOC δεν υπολογίζεται από τη διαφορά του ολικού άνθρακα μείον τον ανόργανο, αλλά θεωρείται ίση με το μη πτητικό οργανικό κλάσμα του οργανικού άνθρακα (NPOC). Το NPOC μετριέται από τον αναλυτή μετά από οξίνιση του δείγματος με 2N HCl και διοχέτευση αέρα στο δείγμα για 10 min.

3.3.4 Μέτρηση COD

Ως χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) ορίζεται η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη χημική οξείδωση των οργανικών ενώσεων ενός δείγματος σε CO₂ και H₂O από ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο (διχρωμικό κάλιο) και σε όξινες συνθήκες.

Το COD μετρήθηκε σε δείγματα από ανεπεξέργαστο απόβλητο (είσοδος), στραγγίσματα από τις ταινιοφιλτρόπρεσσες, πρωτοβάθμια εκροή, δευτεροβάθμια εκροή και χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή από τον βιολογικό καθαρισμό της πόλης των Χανίων (Κρήτη). Η μέτρηση του COD πραγματοποιήθηκε με έτοιμα αντιδραστήρια της εταιρείας Merck (kit Merck), σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο 5220 D. “Closed Reflux Titrimetric Method” (APHA, AWWA & WEF, 1992). Η μέθοδος βασίζεται στη χημική οξείδωση του υδατικού δείγματος σε ειδικά φιαλίδια που περιέχουν τα απαραίτητα αντιδραστήρια και διχρωμικό κάλιο ως οξειδωτικό, τα οποία τοποθετούνται σε κατάλληλο θερμοαντιδραστήρα για χώνευση στους 148 °C για δύο ώρες. Η μέτρηση της απορρόφησης έγινε φασματοφωτομετρικά στα 593 nm. Ο υπολογισμός του COD έγινε μέσω των ευθειών βαθμονόμησης που προέκυψαν μετρώντας πρότυπα διαλύματα. Οι απορροφήσεις των πρότυπων διαλυμάτων, καθώς και οι ευθείες βαθμονόμησης παρουσιάζονται στο Παράρτημα Γ, Πίνακες 2-3 και Σχήματα 2-3. Για μετρήσεις δειγμάτων μέχρι τον Μάρτιο 2006 χρησιμοποιείται η καμπύλη βαθμονόμησης του Σχήματος 2.

3.3.5 Μέτρηση Ολικών Αιωρούμενων Στερεών (TSS)

Τα ολικά αιωρούμενα στερεά (Total Suspended Solids, TSS) είναι τα στερεά υλικά που αιωρούνται στην υγρή φάση, επειδή βρίσκονται σε πολύ λεπτό διαμερισμό. Αποτελούνται από υλικά ανόργανης και οργανικής προέλευσης. Τα TSS μετρήθηκαν σε δείγματα από ανεπεξέργαστο απόβλητο (είσοδος), στραγγίσματα από τις ταινιοφιλτρόπρεσσες, πρωτοβάθμια εκροή, δευτεροβάθμια εκροή και χλωριωμένη

δευτεροβάθμια εκροή από τον βιολογικό καθαρισμό. Η μέτρηση των TSS έγινε σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο 2540 D “Total Suspended Solids” (APHA, AWWA & WEF, 1992). Η μέτρηση των TSS πραγματοποιείται με διήθηση του δείγματος με προζυγισμένο φίλτρο για αιωρούμενα στερεά, με μέγεθος πόρων 1 μm (Type A/E). Στη συνέχεια το φίλτρο ξηραίνεται στους 105 °C, έπειτα ζυγίζεται και από τη ζύγιση προκύπτει η τιμή των TSS και εκφράζεται σε mg/L.

3.3.6 Ανάλυση ανιόντων

Η ανάλυση των ανιόντων (F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) έγινε στα δείγματα πόσιμου νερού και στα δείγματα από τη χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή από τον βιολογικό καθαρισμό. Τα δείγματα αναλύθηκαν με ιοντική χρωματογραφία της εταιρείας DIONEX, μοντέλο DX-500. Οι συνθήκες της μεθόδου που εφαρμόστηκε παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1. Συνθήκες μεθόδου για την Ιοντική Χρωματογραφία

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

Για την ταυτοποίηση των ανιόντων χρησιμοποιήθηκαν οι χρόνοι συγκράτησης τους, οι οποίοι ήταν 3.7, 6.3, 10.5, 12.3, 16.5 και 18.9 min για τα F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} και SO_4^{2-} , αντίστοιχα. Για την ποσοτικοποίηση εφαρμόστηκε η μέθοδος των ευθειών βαθμονόμησης, με βάση τον πίνακα των συγκεντρώσεων προτύπων διαλυμάτων. Οι εξισώσεις των ευθειών βαθμονόμησης παρουσιάζονται στο Παράρτημα Γ, Πίνακες 4-5.

3.4 Υπολειμματικού χλωρίου

Η μέτρηση του υπολειμματικού χλωρίου γινόταν στο πεδίο με φορητό όργανο μέτρησης.

3.5 Ανάπτυξη μεθόδων SPME

3.5.1 Περιγραφή πειραμάτων SPME

Στις τρεις μεθόδους που αναπτύχθηκαν για τον προσδιορισμό των οργανικών ενώσεων (πτητικές και ημι-πτητικές, φαρμακευτικές ουσίες και ενδοκρινικοί διαταρακτές) σε νερά και υγρά απόβλητα χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της SPME.

Η συσκευή SPME (SPME Holder) καθώς και τα εξαρτήματα των ινών SPME προμηθεύτηκαν από τη Supelco. Συνολικά και στις τρεις μεθόδους χρησιμοποιήθηκαν οι εξής επικαλύψεις ίνας: 85 μm polyacrylate (85 μm PA), 100 μm polydimethylsiloxane (100 μm PDMS), 70 μm carbowax/divinylbenzene (70 μm CW/DVB), 65 μm polydimethylsiloxane/divinylbenzene (65 μm PDMS/DVB), 85 μm carboxen/poly dimethylsiloxane (85 μm CAR/PDMS), και 50/30 μm divinylbenzene/carboxen/poly dimethylsiloxane (50/30 μm DVB/CAR/PDMS). Όλες οι ίνες προμηθεύτηκαν από τη Supelco.

Σε όλες τις ίνες πριν την πρώτη τους χρήση (ή όταν είχαν πολύ καιρό να χρησιμοποιηθούν) γινόταν conditioning (σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή) για την ενεργοποίηση των πόρων των ινών. Στο conditioning η ίνα εκτίθεται σε συγκεκριμένη θερμοκρασία στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Οι συνθήκες conditioning παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2: Συνθήκες conditioning των διαφόρων ινών

Ίνα	Θερμοκρασία conditioning °C	Χρόνος conditioning (min)
85 μm PA	300	120
100 μm PDMS	250	30
70 μm CW/DVB	220	30
65 μm PDMS/DVB	250	30
85 μm CAR/PDMS	300	60-120
50/30 μm DVB/CAR/PDMS	270	60

Σε όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για τη βελτιστοποίηση των SPME μεθόδων γινόταν τουλάχιστον δυο επαναλήψεις για κάθε παράμετρο.

Η διαδικασία της SPME ήταν η εξής: ακριβής όγκος δείγματος εισαγόταν σε δοχείο συγκεκριμένου όγκου το οποίο έκλεινε με βιδωτό καπάκι με septum από PTFE-silicon. Στο υδατικό δείγμα γινόταν προσθήκη συγκεκριμένων όγκων προτύπων διαλυμάτων και ποσότητας άλατος. Επίσης, η συνολική ποσότητα των οργανικών διαλυτών στα υδατικά δείγματα κατά τη διάρκεια των πειραμάτων δεν ξεπερνούσε το 1%. Το δοχείο βρισκόταν σε υδατόλουτρο για να διατηρείται η θερμοκρασία της εκχύλισης σταθερή σε όλη τη διάρκεια της εκχύλισης. Η ίνα είτε βυθιζόταν στο δείγμα (direct SPME) είτε βρισκόταν εκτεθειμένη στον υπερκείμενο όγκο (HS-SPME) πάνω από το δείγμα για συγκεκριμένο χρόνο εκχύλισης, ενώ το δείγμα αναδευόταν με μαγνητική ράβδος ανάδευσης από PTFE. Στη συνέχεια, η ίνα επανατραβιόταν στη σύριγγα και η σύριγγα εισαγόταν στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου, όπου γινόταν θερμική εκρόφηση των ουσιών (για συγκεκριμένο χρόνο εκρόφησης) και στη συνέχεια γινόταν η ανάλυσή τους.

3.5.2 Ποιοτικά χαρακτηριστικά αναλυτικών μεθόδων

Τα όρια ανίχνευσης (Limit of Detection (LOD)) και τα όρια ποσοτικοποίησης (Limit of Quantitation (LOQ)) ορίζονται ως στατιστικές τιμές (American Public Health Association, 1992; Keith et al., 1983). Ειδικότερα, LOQ και LOD δίνονται ως 10σ και 3σ , αντίστοιχα, όπου σ είναι η τυπική απόκλιση από επτά επαναλήψιμες μετρήσεις ενός πρότυπου διαλύματος συγκέντρωσης που αντιστοιχεί στο τελευταίο σημείο της καμπύλης αναφοράς.

Επαναληπτικότητα (precision) μιας αναλυτικής μεθόδου είναι ο βαθμός συμφωνίας μεταξύ των αποτελεσμάτων μεμονωμένων δοκιμών που λαμβάνονται, όταν εφαρμόζεται η μέθοδος σε πολλαπλά δείγματα, τα οποία λαμβάνονται από ένα ομογενές δείγμα. Η επαναληπτικότητα εκφράζεται με τρεις όρους: **επαναληψιμότητα** (repeatability), **ενδιάμεση επαναληπτικότητα** (intermediate precision), και **αναπαραγωγιμότητα** (reproducibility). Ο πρώτος όρος αναφέρεται στην επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων μιας σειράς πειραμάτων που διεξάγονται από τον ίδιο αναλυτή, στο ίδιο όργανο, με τα ίδια αντιδραστήρια και στη διάρκεια της ίδιας ημέρας (intra-day repeatability). Ο δεύτερος όρος αναφέρεται στη συμφωνία των αποτελεσμάτων των πειραμάτων που γίνονται στο ίδιο

εργαστήριο, από τον ίδιο αναλυτή και σε διαφορετικές ημέρες (inter-day reproducibility). Ο τρίτος όρος αναφέρεται στην αναπαραγωγιμότητα των αποτελεσμάτων της ανάλυσης από διαφορετικούς αναλυτές ή σε διαφορετικά εργαστήρια (lab-to-lab reproducibility).

Για τον υπολογισμό της σχετικής ανάκτησης στο δείγμα προστίθεται πρότυπο διάλυμα ορισμένης συγκέντρωσης (spiked sample). Η σχετική ανάκτηση των ουσιών υπολογίζεται από τον τύπο:

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

3.6. Ανάπτυξη μεθόδου για τον προσδιορισμό αλογονομένων πτητικών οργανικών ενώσεων σε νερά και αστικά λύματα χρησιμοποιώντας HS-SPME

Οι ουσίες που μελετήθηκαν με αυτή τη μέθοδο ήταν: τριαλογονομεθάνια (chloroform, bromodichloro methane, dibromochloro methane, bromoform), αλογονομένα ακετονιτρίλια (trichloroacetonitrile, dichloroacetonitrile, dibromoacetonitrile, bromochloroacetonitrile), chloropicrin, 1,1-dichloro-acetone, 1,1,1trichloro-2-propanone, tetrachloroethylene, trichloroethylene και 1,2 dichloroethane. Το 1-chloro-2-bromopropane χρησιμοποιήθηκε ως εσωτερικό πρότυπο.

Τα πρότυπα διαλύματα παρασκευάζονταν με κατάλληλη αραιώση από τα έτοιμα διαλύματα (stock). Οι αραιώσεις όλων των προτύπων διαλυμάτων γινόνταν σε μεθανόλη, εκτός από το μίγμα παραπροϊόντων χλωρίωσης (chlorinated disinfectant mixture #B). Οι αραιώσεις αυτού του μίγματος γινόνταν σε ακετόνη, γιατί τα υποκατεστημένα ακετονιτρίλια διασπώταν σε μεθανόλη. Τα μεθανολικά stock διαλύματα φυλασσόταν στην κατάψυξη, ενώ τα stock διαλύματα σε ακετόνη και όλα τα πρότυπα διαλύματα φυλασσόταν στο ψυγείο στους 4°C μέχρι την ημερομηνία λήξης τους.

Η ποσοτικοποίηση των ουσιών έγινε με αέριο χρωματογράφο με ανιχνευτή δέσμευσης ηλεκτρονίων (Carlo Erba, μοντέλο 5300 Mega Series). Η αναλυτική στήλη ήταν μέσης πολικότητας DB-5, 60 m μήκος × 0.32 mm εσ. διάμετρο, 0.25 μm πάχος στοιβάδας (J & W Scientific). Η ποιοτική ανάλυση των προτύπων διαλυμάτων έγινε με αέριο χρωματογράφο με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας. Η αναλυτική στήλη ήταν DB-

5MS+DG, 30 m + 10 m Duragard, 0.25 mm I.D., 0.25 µm film thickness (J & W Scientific). Η ροή του φέροντος αερίου (ήλιο) ήταν 1.2 mL/min και το θερμοκρασιακό πρόγραμμα ίδιο με αυτό που χρησιμοποιήθηκε στον αέριο χρωματογράφο με ανιχνευτή δέσμευσης ηλεκτρονίων. Για την ποιοτική ανάλυση χρησιμοποιήθηκαν τα φάσματα μάζας των ενώσεων τα οποία παρουσιάζονται στα Σχήματα 1-14 στο Παραρτημα Δ.

Επειδή οι ουσίες που μελετήθηκαν είναι πτητικές επιλέχθηκε η HS-SPME.

Για τη βελτιστοποίηση των συνθηκών της SPME μελετήθηκαν οι παράμετροι της εκχύλισης όπως ο τύπος της ίνας, η θερμοκρασία εκχύλισης, χρόνος εκχύλισης, ανάδευση, προσθήκη άλατος, αναλογία όγκου δείγματος προς όγκο υπερκείμενης φάσης, ο χρόνος εκρόφησης, το ύψος της ίνας πάνω από το δείγμα και το μήκος της ίνας στον εισαγωγέα του αερίου χρωματογράφου. Οι παράμετροι της εκχύλισης που μελετήθηκαν παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 3.3.

Πίνακας 3.3. Παράμετροι εκχύλισης

Ίνα	70 µm CW/DVB, 65 µm PDMS/DVB, 85 µm CAR/PDMS, και 50/30 µm DVB/CAR/PDMS
Όγκος δείγματος προς όγκο υπερκείμενης φάσης	15/25, 25/15 και 35/5 mL
Θερμοκρασία εκχύλισης	20-90 °C
Χρόνος εκχύλισης	5-120 min
Ανάδευση	0-1090 rpm
NaCl	0-25 % w/v
pH	3-10
Χρόνος εκρόφησης	0.5-15 min στους 250 °C
Θέση ίνας πάνω από το δείγμα	Χαμηλά-Ψηλά
Μήκος ίνας στον εισαγωγέα του αερίου χρωματογράφου	2-4.2 cm

Υπολογίστηκαν τα όρια ανίχνευσης, τα όρια ποσοτικοποίησης της μεθόδου και η επαναληψιμότητα της μεθόδου. Επίσης, υπολογίστηκαν οι σχετικές ανακτήσεις των ενώσεων στα δείγματα από τη χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή του βιολογικού καθαρισμού.

Σε όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν τόσο για την κατασκευή των καμπυλών βαθμονόμησης, όσο και την εύρεση των ποιοτικών χαρακτηριστικών της μεθόδου, γινόταν τουλάχιστον τρεις επαναλήψεις για κάθε παράμετρο.

Για την ποσοτικοποίηση των ουσιών στα δείγματα εφαρμόστηκε η μέθοδος των πρότυπων ευθειών (calibration curve method). Γινόταν κατάλληλες αραιώσεις των stock διαλυμάτων και στη συνέχεια ακολουθούσαν η διαδικασία της SPME. Τα πρότυπα διαλύματα παρασκευάζονταν ακριβώς πριν την κατασκευή κάθε ευθείας βαθμονόμησης. Για την κατασκευή των καμπυλών βαθμονόμησης σε ανιχνεύσιμο εύρος συγκεντρώσεων χρησιμοποιήθηκαν τα εμβάδα των κορυφών κάθε ουσίας. Οι ευθείες βαθμονόμησης όλων των ενώσεων παρουσιάζονται στο Παράρτημα Γ, Πίνακες 6-19 και Σχήματα 6-19.

3.7 Ανάπτυξη μεθόδου για τον προσδιορισμό πτητικών και ημι-πτητικών οργανικών ουσιών σε αστικά λύματα με χρήση HS-SPME

Οι ουσίες που μελετήθηκαν είναι πτητικές και ημι-πτητικές ενώσεις που εμφανίζονται στα διάφορα στάδια των βιολογικών καθαρισμών, οπότε γι' αυτό το λόγο επιλέχθηκε η Headspace SPME μέθοδος.

Οι ουσίες που μελετήθηκαν ήταν: μίγμα πτητικών αρωματικών ενώσεων (benzene, bromobenzene, n-butylbenzene, sec-butyl benzene, tert-butyl benzene, chlorobenzene, 2-chlorotoluene, 4-chlorotoluene, 1,2-dichlorobenzene, 1,3-dichlorobenzene, 1,4-dichlorobenzene, ethylbenzene, hexachloro-1,3-butadiene, isopropyl benzene, p-isopropyltoluene, naphthalene, n-propylbenzene, styrene, tetrachloroethene, toluene, 1,2,3-trichlorobenzene, 1,2,4-trichlorobenzene, trichloroethene, 1,2,4-trimethylbenzene, 1,3,5-trimethylbenzene, o-xylene, p-xylene, m-xylene), μίγμα φαινολών (2-chlorophenol, 2,6-dichlorophenol, 2,4-dimethylphenol, 2-methylphenol, 4-methylphenol, 2,3,4,6-tetrachlorophenol, 2,4,5-trichlorophenol, dinoseb), dimethyl sulfide, dimethyl disulfide και carbon disulfide. Το 1,4-dibromobenzene χρησιμοποιήθηκε ως εσωτερικό πρότυπο, η 2-fluorophenol και η 2,4,6-tribromophenol χρησιμοποιήθηκαν ως surrogate standards.

Τα πρότυπα διαλύματα παρασκευάζονταν με κατάλληλη αραιώση από τα έτοιμα διαλύματα (stock). Οι αραιώσεις όλων των προτύπων διαλυμάτων γινόταν σε μεθανόλη. Τα

μεθανολικά stock διαλύματα και όλα τα πρότυπα διαλύματα φυλασσόταν στο ψυγείο στους 4°C μέχρι την ημερομηνία λήξης τους.

Η ποσοτικοποίηση των ουσιών έγινε με αέριο χρωματογράφο με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας. Η αναλυτική στήλη ήταν DB-5MS+DG, 30 m + 10 m Duragard, 0.25 mm I.D., 0.25 μm film thickness (J & W Scientific). Η ροή του φέροντος αερίου (ήλιο) ήταν 1.0 mL/min. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα στον αέριο χρωματογράφο ήταν: από τους 35°C (1 min) στους 60°C (2 min) με 5°C/min, από τους 60°C στους 80°C (2min) με 3°C/min, από τους 80°C στους 140°C με 5°C/min και από τους 140°C στους 300°C (1min) με 10°C/min. Η θερμοκρασία του εισαγωγέα στον αέριο χρωματογράφο ήταν 250 °C και η θερμοκρασία του interface στον φασματογράφο μάζας ήταν 300 °C. Για την ποιοτική ανάλυση των ενώσεων χρησιμοποιήθηκαν τα φάσματα μάζας των ενώσεων που παρουσιάζονται στο Παράρτημα Δ, Σχήματα 15-52.

Για τη βελτιστοποίηση των συνθηκών της SPME μελετήθηκαν οι παράμετροι της εκχύλισης όπως ο τύπος της ίνας, η θερμοκρασία εκχύλισης, χρόνος εκχύλισης, ανάδευση, pH, προσθήκη άλατος, η θερμοκρασία του εισαγωγέα στον αέριο χρωματογράφο, ο χρόνος εκρόφησης και το μήκος της ίνας στον εισαγωγέα του αερίου χρωματογράφου. Οι παράμετροι της εκχύλισης που μελετήθηκαν παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 3.4.

Πίνακας 3.4. Παράμετροι εκχύλισης

Ίνα	85 μm PA, 100 μm PDMS, 70 μm CW/DVB, 65 μm PDMS/DVB, 85 μm CAR/PDMS, και 50/30 μm DVB/CAR/PDMS
Θερμοκρασία εκχύλισης	20-70 °C
Χρόνος εκχύλισης	5-120 min
Θερμοκρασία εισαγωγέα του αερίου χρωματογράφου	210-250 °C
Ανάδευση	0-1030 rpm
NaCl	0-25 % w/v
pH	2.5-10.4
Χρόνος εκρόφησης	0.5-10 min στους 250 °C
Μήκος ίνας στον εισαγωγέα του αερίου χρωματογράφου	2-4.2 cm

Στη συνέχεια, υπολογίστηκαν τα όρια ανίχνευσης, τα όρια ποσοτικοποίησης της μεθόδου και η επαναληψιμότητα της μεθόδου. Επίσης, υπολογίστηκαν οι σχετικές ανακτήσεις των ενώσεων στα δείγματα ανεπεξέργαστο απόβλητο (είσοδος), στραγγίσματα από τις ταινιοφιλτρόπρες, πρωτοβάθμια εκροή, δευτεροβάθμια εκροή και χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή από τον βιολογικό καθαρισμό της πόλης των Χανίων.

Σε όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν τόσο για την κατασκευή των καμπυλών βαθμονόμησης όσο και για την εύρεση των ποιοτικών χαρακτηριστικών της μεθόδου γινόταν τουλάχιστον τρεις επαναλήψεις για κάθε παράμετρο.

Για την ποσοτικοποίηση των ουσιών χρησιμοποιήθηκε ο MIC πίνακας που προκύπτει από τα κύρια και δευτερεύοντα θραύσματα των ουσιών με βάση τα φάσματα μάζας τους (Παράρτημα Δ, Σχήματα 15-52). Για την ποσοτικοποίηση των ουσιών στα δείγματα εφαρμόστηκε η μέθοδος των πρότυπων ευθειών (calibration curve method). Γινόταν κατάλληλες αραιώσεις των stock διαλυμάτων και στη συνέχεια ακολουθούσαν η διαδικασία της SPME. Τα πρότυπα διαλύματα παρασκευάζονταν ακριβώς πριν την κατασκευή κάθε ευθείας βαθμονόμησης. Για την κατασκευή των καμπυλών βαθμονόμησης σε ανιχνεύσιμο εύρος συγκεντρώσεων χρησιμοποιήθηκαν τα εμβιά των κορυφών κάθε ουσίας. Οι ευθείες βαθμονόμησης όλων των ενώσεων παρουσιάζονται στο Παράρτημα Γ, Πίνακες 20-57 και Σχήματα 20-57.

3.8 Ανάπτυξη μεθόδου για τον προσδιορισμό ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών σε εκροές βιολογικών καθαρισμών χρησιμοποιώντας direct SPME

Οι ουσίες που μελετήθηκαν με αυτή τη μέθοδο ήταν: 2,4-dichloro phenol, 2,3,4-trichloro phenol, galaxolide, tonalide, triclosan, estrone, 17-β-estradiol, 17-α-ethinyl estradiol, clofibric acid και carbamazepine.

Τα πρότυπα διαλύματα παρασκευάζονταν με κατάλληλη αραιώση από τα έτοιμα διαλύματα (stock). Οι αραιώσεις των προτύπων διαλυμάτων των 2,4-dichloro phenol, 2,3,4-trichloro phenol, clofibric acid και carbamazepine γινόταν σε μεθανόλη. Οι αραιώσεις των estrone, 17-β-estradiol και 17-α-ethinyl estradiol γινόταν σε ακετονιτρίλιο

και οι αραιώσεις των galaxolide και tonalide, γινόταν σε κυκλοεξάνιο. Τα stock διαλύματα και όλα τα πρότυπα διαλύματα φυλασσόταν στο ψυγείο στους 4°C μέχρι την ημερομηνία λήξης τους.

Η ποσοτικοποίηση των ουσιών έγινε με αέριο χρωματογράφο με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας. Η αναλυτική στήλη ήταν DB-5MS+DG, 30 m + 10 m Duragard, 0.25 mm I.D., 0.25 µm film thickness (J & W Scientific). Η ροή του φέροντος αερίου (ήλιο) ήταν 1.0 mL/min. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα στον αέριο χρωματογράφο ήταν από τους 80°C στους 265°C (1 min) με 10°C/min και από τους 265°C στους 290°C (5 min) με 2°C/min. Η θερμοκρασία του εισαγωγέα στον αέριο χρωματογράφο ήταν 290 °C και η θερμοκρασία του interface στον φασματογράφο μάζας ήταν 300 °C. Για την ποιοτική ανάλυση των ενώσεων χρησιμοποιήθηκαν τα φάσματα μάζας των ενώσεων που παρουσιάζονται στο Παράρτημα Δ, Σχήματα 53-62.

Για τη βελτιστοποίηση της μεθόδου της SPME μελετήθηκαν οι παράμετροι της εκχύλισης, όπως ο τύπος της ίνας, η θερμοκρασία εκχύλισης, ο χρόνος εκχύλισης, ο όγκος δείγματος, η ανάδευση, το pH, η προσθήκη άλατος, ο χρόνος εκρόφησης και το μήκος της ίνας στον εισαγωγέα του αερίου χρωματογράφου. Επίσης, μελετήθηκαν το είδος του οργανικού διαλύτη και ο τρόπος παρασκευής των προτύπων διαλυμάτων (παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων σε ογκομετρική φιάλη, ανάδευση και στη συνέχεια μεταφορά τους στο δοχείο της SPME για ανάλυση, παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων στο δοχείο της SPME για ανάλυση και ανάδευση με vortex για 1 min και παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων στο δοχείο της SPME για ανάλυση και ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα για 1 min). Οι παράμετροι της εκχύλισης που μελετήθηκαν παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 3.5.

Στη συνέχεια, υπολογίστηκαν τα όρια ανίχνευσης, τα όρια ποσοτικοποίησης της μεθόδου, η επαναληψιμότητα και οι σχετικές ανακτήσεις των ενώσεων στα δείγματα από ανεπεξέργαστο απόβλητο, πρωτοβάθμια εκροή και δευτεροβάθμια εκροή.

Σε όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν τόσο για την κατασκευή των καμπυλών βαθμονόμησης όσο και την εύρεση των ποιοτικών χαρακτηριστικών της μεθόδου, γινόταν τουλάχιστον τρεις επαναλήψεις για κάθε παράμετρο.

Πίνακας 3.5. Παράμετροι εκχύλισης

Ίνα	85 μm PA, 100 μm PDMS, 70 μm CW/DVB, 65 μm PDMS/DVB, 85 μm CAR/PDMS, και 50/30 μm DVB/CAR/PDMS
Όγκος δείγματος	10-100 mL
Θερμοκρασία εκχύλισης	20-80 $^{\circ}\text{C}$
Χρόνος εκχύλισης	5-120 min
Θερμοκρασία εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου	230-290 $^{\circ}\text{C}$
Ανάδευση	0 - 700 rpm
NaCl	0-25 % w/v
pH	3-10
Χρόνος εκρόφησης	0.5-10 min στους 290 $^{\circ}\text{C}$
Μήκος ίνας στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου	2-4.5 cm
Είδος οργανικού διαλύτη	30 μL μεθανόλης, 30 μL κυκλοεξανίου και 30 μL ακετονιτριλίου
Τρόπος παρασκευής των προτύπων διαλυμάτων	<ul style="list-style-type: none">- σε ογκομετρική φιάλη, ανάδευση και στη συνέχεια μεταφορά τους στο δοχείο της SPME για ανάλυση- στο δοχείο της SPME για ανάλυση και ανάδευση με vortex για 1 min- στο δοχείο της SPME για ανάλυση και ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα για 1 min

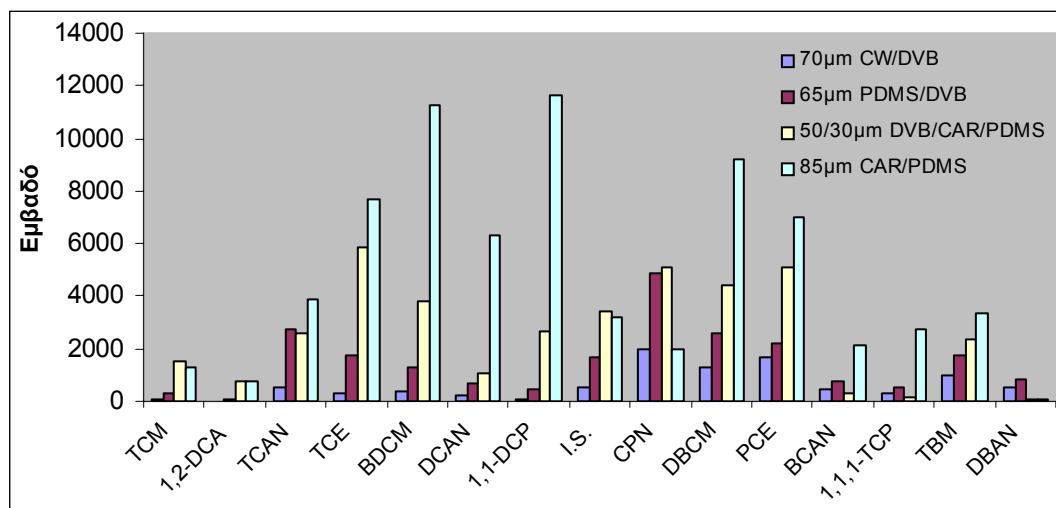
Για την ποσοτικοποίηση των ουσιών χρησιμοποιήθηκε ο MIC πίνακας που προκύπτει από τα κύρια και δευτερεύοντα θραύσματα των ουσιών με βάση τα φάσματα μάζας τους (Παράρτημα Δ, Σχήματα 53-62). Για την ποσοτικοποίηση των ουσιών στα δείγματα εφαρμόστηκε η μέθοδος των πρότυπων ευθειών (calibration curve method). Γινόταν κατάλληλες αραιώσεις των stock διαλυμάτων και στη συνέχεια ακολουθούνταν η διαδικασία της SPME. Τα πρότυπα διαλύματα παρασκευάζονταν ακριβώς πριν την κατασκευή κάθε ευθείας βαθμονόμησης. Για την κατασκευή των καμπυλών βαθμονόμησης σε ανιχνεύσιμο εύρος συγκεντρώσεων χρησιμοποιήθηκαν τα εμβαδά των κορυφών κάθε ουσίας. Οι ευθείες βαθμονόμησης όλων των ενώσεων παρουσιάζονται στο Παράρτημα Γ, Πίνακες 58-67 και Σχήματα 58-67.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Προσδιορισμός αλογονομένων πτητικών οργανικών ενώσεων σε νερά και αστικά λύματα χρησιμοποιώντας HS-SPME

4.1.1 Βελτιστοποίηση συνθηκών SPME

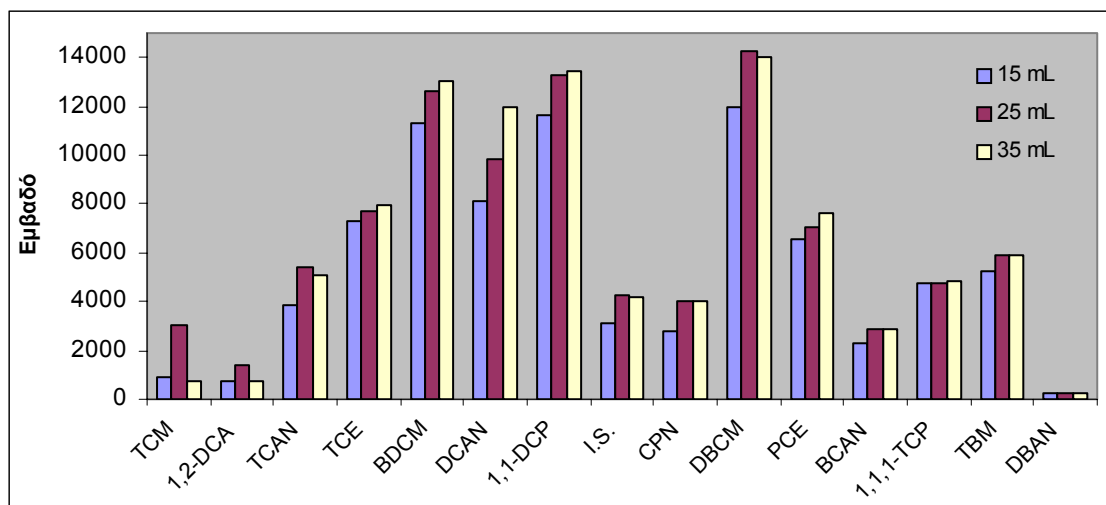
Οι τύποι ίνας που χρησιμοποιήθηκαν για τη βελτιστοποίηση της SPME ήταν: 70 μm CW/DVB, 65 μm PDMS/DVB, 85 μm CAR/PDMS, και 50/30 μm DVB/CAR/PDMS. Τα αποτελέσματα των δοκιμών παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.1. Για το χλωροφόρμιο και την χλωρωπικρίνη οι καλύτερες ανακτήσεις αποκτήθηκαν χρησιμοποιώντας την ίνα 50/30 μm DVB/CAR/PDMS, ενώ για το διβρωμοακετονιτρίλιο με την 65 μm PDMS/DVB. Όμως για τις υπόλοιπες ουσίες η ίνα 85 μm CAR/PDMS έδωσε τις καλύτερες ανακτήσεις. Οπότε επειδή καλύτερες ανακτήσεις για τις περισσότερες ουσίες αποκτήθηκαν χρησιμοποιώντας την ίνα 85 μm CAR/PDMS, αυτή η ίνα χρησιμοποιήθηκε στα επόμενα πειράματα.



Σχήμα 4.1: Αποτελεσματικότητα εκχύλισης των διαφόρων ινών: με χρόνο εκχύλισης 30 min στους 35°C.

Ο όγκος του δείγματος που χρησιμοποιείται για την ανάλυση των ουσιών είναι σημαντική παράμετρος. Με βάση τη θεωρία στην HS-SPME, ο όγκος της υπερκείμενης φάσης από τα δείγματα πρέπει να ελαχιστοποιείται. Γι' αυτό μελετήθηκαν οι εξής όγκοι

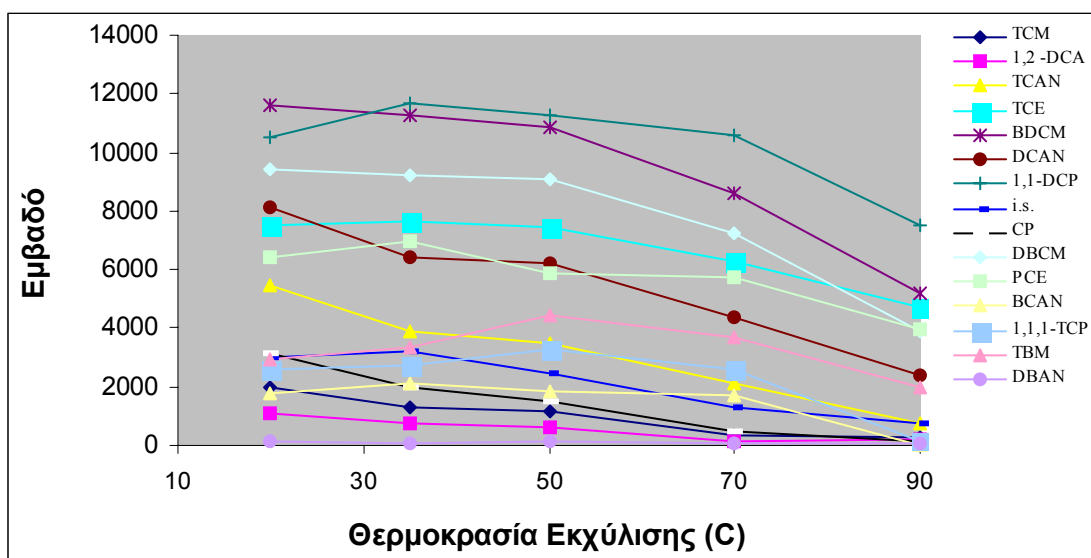
δείγματος: 15, 25 και 35 mL δείγμα σε δοχείο συνολικού όγκου 40 mL. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2.



Σχήμα 4.2: Επίδραση του όγκου του δείγματος.

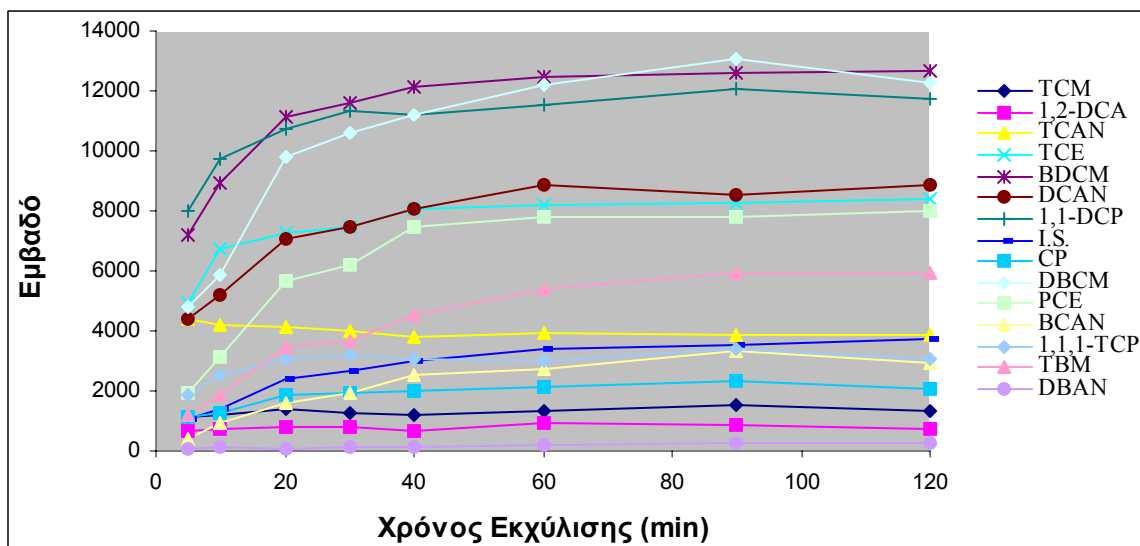
Όπως προκύπτει από το Σχήμα 4.2 για τις περισσότερες ουσίες χρησιμοποιώντας όγκο δείγματος 25 mL προκύπτουν οι καλύτερες ανακτήσεις.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας εκχύλισης στην ανάκτηση των ουσιών. Η θερμοκρασία εκχύλισης αυξήθηκε από τους 20°C μέχρι τους 90°C, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.3. Οι υψηλότερες ανακτήσεις για τις περισσότερες ουσίες παρατηρήθηκαν στους 35°C.



Σχήμα 4.3: Επίδραση της θερμοκρασίας εκχύλισης στην αποτελεσματικότητα της εκχύλισης.

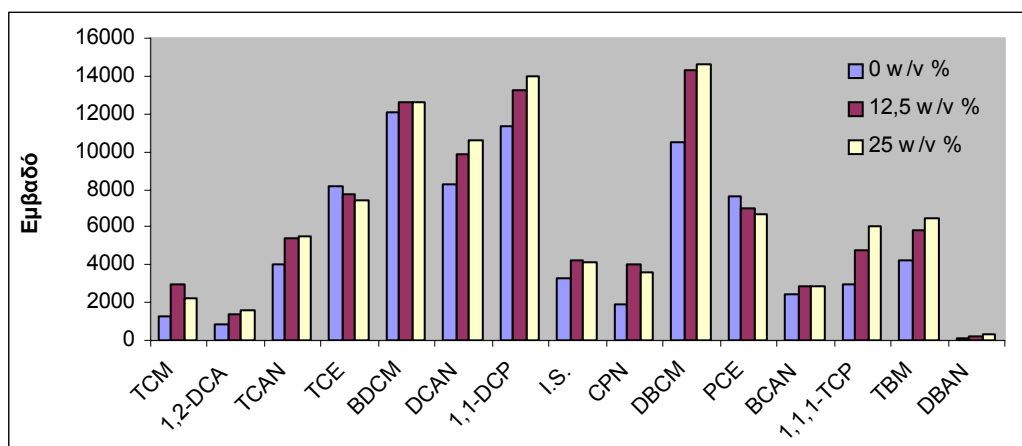
Επίσης μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου εκχύλισης στην αποτελεσματικότητα της εκχύλισης. Ο χρόνος εκχύλισης αυξήθηκε από τα 5 μέχρι 120 min με θερμοκρασία εκχύλισης στους 35°C όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.4.



Σχήμα 4.4. Επίδραση του χρόνου εκχύλισης στην αποτελεσματικότητα της εκχύλισης.

Για τις περισσότερες ενώσεις είχε επέλθει αποδεκτή κατάσταση ισορροπίας στα 30 min. Για τις ουσίες που δεν είχε επέλθει κατάσταση ισορροπίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως χρόνος εκχύλισης τα 30 min, εφόσον παραμένει πάντα σταθερός τόσο στην ανάλυση των δειγμάτων όσο και των πρότυπων διαλυμάτων. Οπότε, ως βέλτιστος χρόνος εκχύλισης επιλέχθηκαν τα 30 min

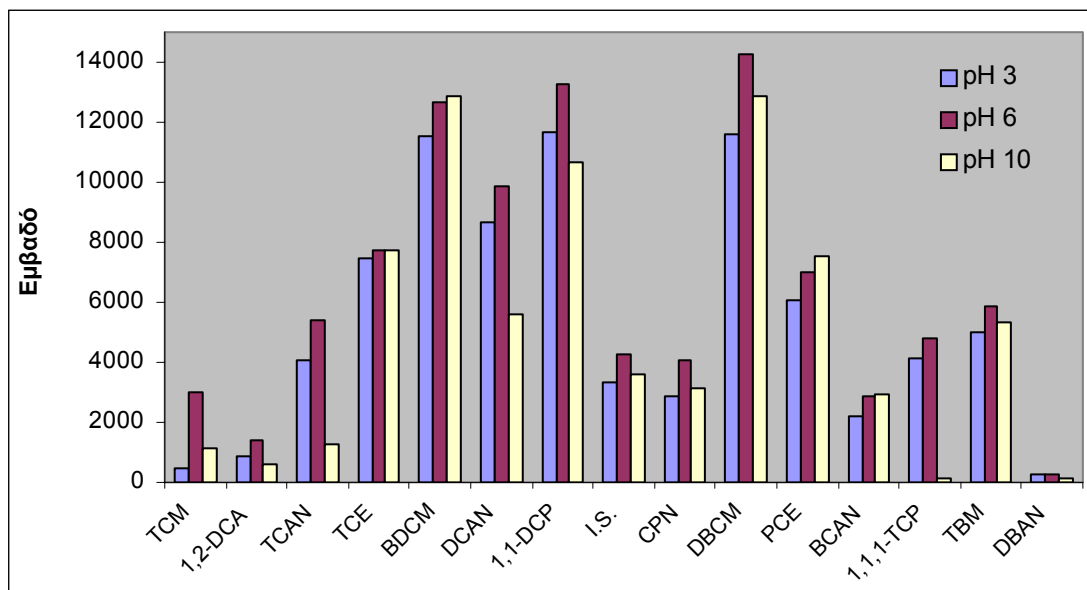
Μελετήθηκε η προσθήκη άλατος NaCl στην ανάκτηση των ουσιών. Οι συγκεντρώσεις του NaCl που μελετήθηκαν ήταν 0, 12.5 και 25 % w/v. Τα αποτελέσματα της επίδρασης του NaCl παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.5.



Σχήμα 4.5: Επίδραση της προσθήκης άλατος

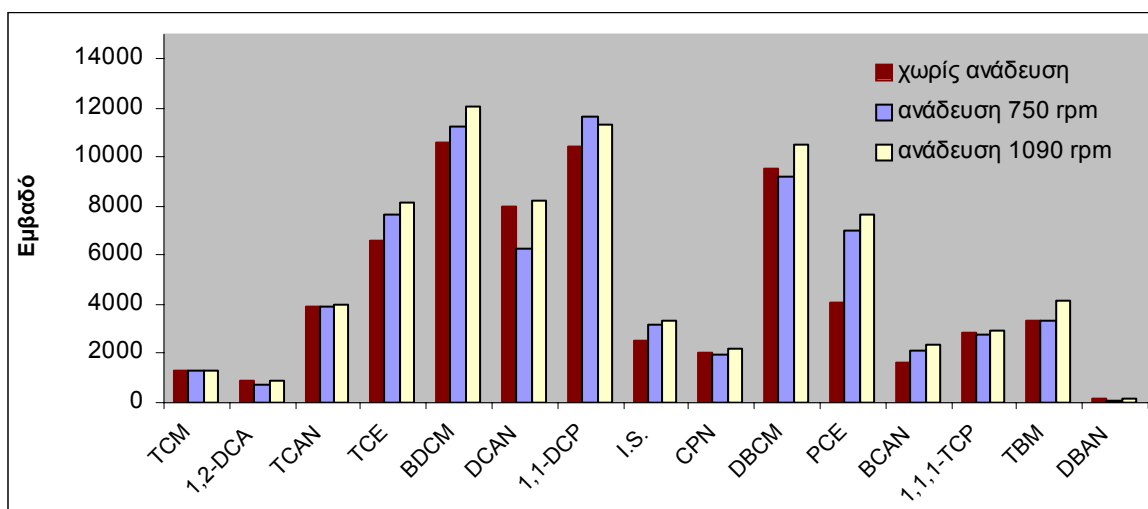
Όπως προκύπτει από το Σχήμα 4.5 μεταξύ 12.5 % και 25 % δεν υπάρχουν μεγάλες διαφορές στην ανάκτηση, οπότε επιλέγεται η συγκέντρωση των 12.5 % w/v.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση του pH στην ανάκτηση των ουσιών και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.6. Όπως προκύπτει από το Σχήμα 4.6. οι καλύτερες ανακτήσεις για τις περισσότερες ουσίες παρατηρούνται σε pH 6.



Σχήμα 4.6: Επίδραση του pH στην ανάκτηση

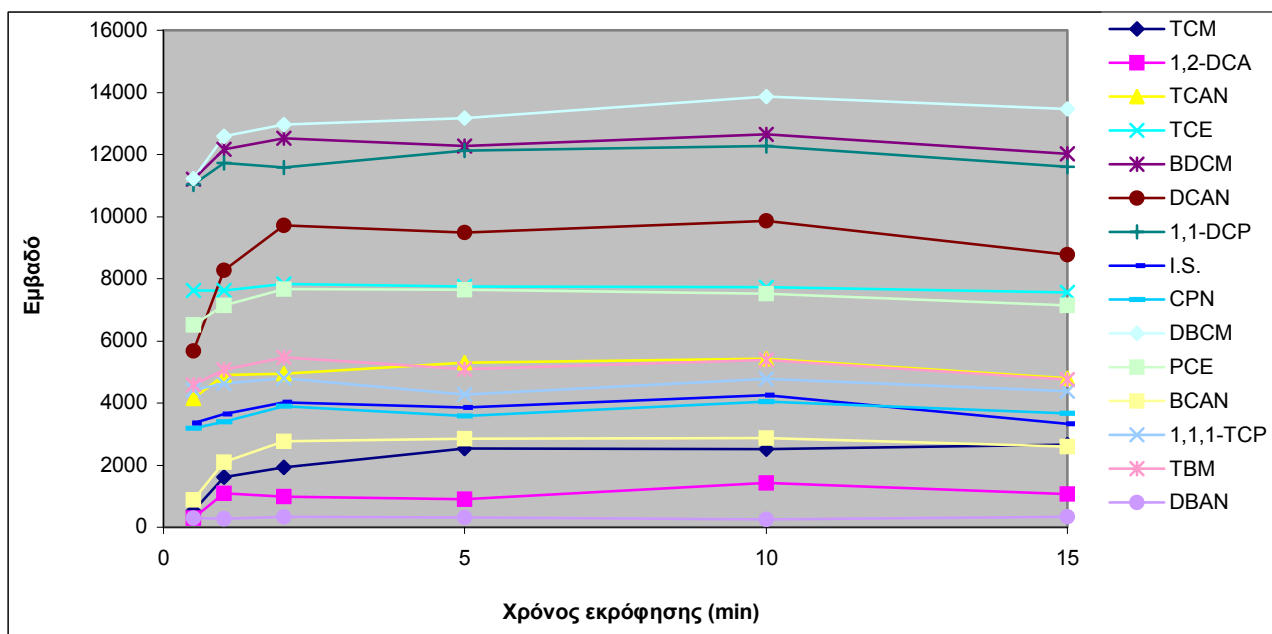
Η ανάδευση βοηθάει την εκχύλιση των ουσιών, οπότε μελετήθηκαν οι εξής συνθήκες ανάδευσης: 0, 750 και 1090 rpm. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.7.



Σχήμα 4.7: Επίδραση της ανάδευσης στην ανάκτηση των ουσιών.

Όπως προκύπτει από το Σχήμα 4.7 για όλες τις ουσίες οι καλύτερες ανακτήσεις επιτεύχθηκαν με ανάδευση στις 1090 rpm, εκτός από την 1,1-διχλωροπροπανόνη για την οποία ήταν στους 750 rpm.

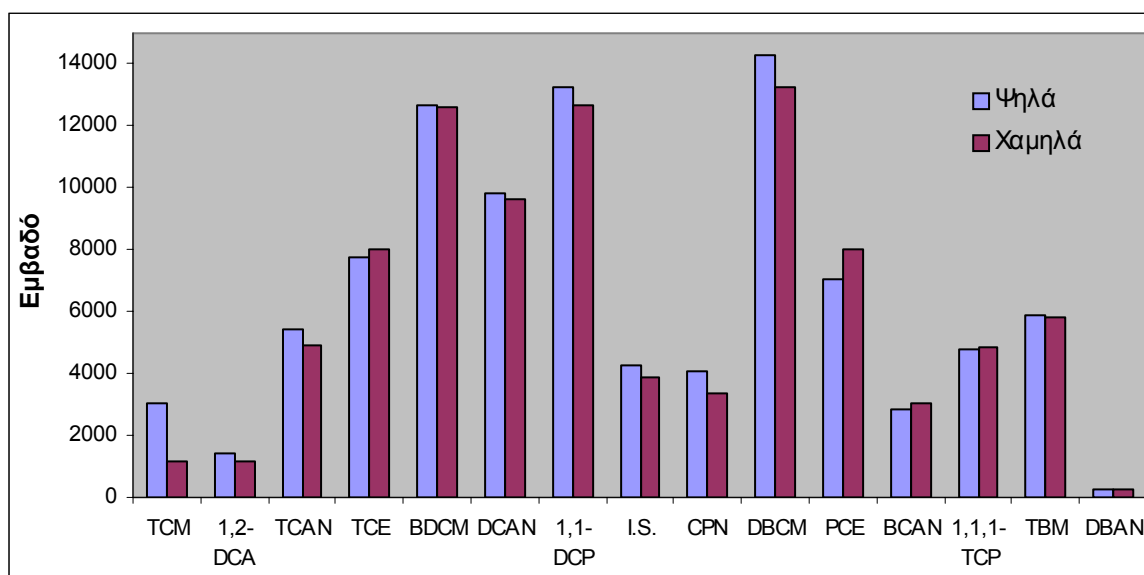
Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου εκρόφησης στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου, με θερμοκρασία εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου τους 250 °C. Ο χρόνος εκρόφησης αυξήθηκε από τα 0.5 μέχρι 15 min όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.8.



Σχήμα 4.8: Επίδραση του χρόνου εκρόφησης, θερμοκρασία εισαγωγέα 250 °C

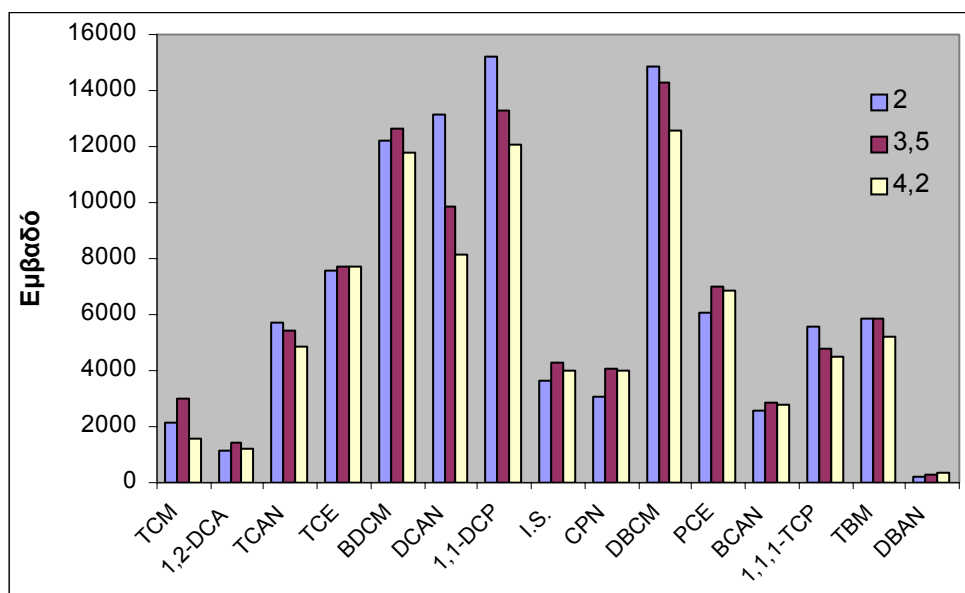
Όπως προκύπτει από το Σχήμα 4.8 οι περισσότερες ουσίες είχαν πλήρως εκροφηθεί στα 2 min. Όμως για να καθαρίζει η ίνα και να μην υπάρχουν προβλήματα μεταφοράς ουσιών από την μια ανάλυση στην άλλη, επιλέχθηκαν τα 10 min ως χρόνος εκρόφησης.

Όταν η ίνα τοποθετείται πολύ κοντά στην επιφάνεια του δείγματος υπάρχει κίνδυνος να πετάγονται σταγονίδια από το δείγμα στην ίνα και να επηρεάζεται με αυτόν τον τρόπο η αποτελεσματικότητα της μεθόδου και η διάρκεια ζωής της ίνας. Γι' αυτό μελετήθηκε το ύψος της ίνας πάνω από το δείγμα σε δύο θέσεις χαμηλά (δηλ. κοντά στην επιφάνεια του δείγματος) και ψηλά. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.9. Όπως προκύπτει από το Σχήμα 4.9 οι καλύτερες ανακτήσεις για τις περισσότερες ουσίες αποκτήθηκαν όταν η ίνα ήταν τοποθετημένη ψηλά σε σχέση με την επιφάνεια του δείγματος.



Σχήμα 4.9: Επίδραση του ύψους της ίνας πάνω από το δείγμα στην ανάκτηση των ουσιών

Σημαντικός παράγοντας για την εκρόφηση των ουσιών είναι και το μήκος στο οποίο εισέρχεται η ίνα στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου. Γι' αυτό μελετήθηκαν τα εξής μήκη 2, 3.5 και 4.2 cm. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.10.



Σχήμα 4.10: Επίδραση του μήκους στο οποίο εισέρχεται στον εισαγωγέα η ίνα στην ανάκτηση των ουσιών

Όπως προκύπτει από το Σχήμα 4.10 το μήκος 3.5 cm δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα για τις περισσότερες ουσίες.

Οι καλύτερες ανακτήσεις για τις περισσότερες ουσίες αποκτήθηκαν χρησιμοποιώντας την ίνα 85 μm CAR/PDMS. Η βέλτιστη αναλογία όγκου δείγματος προς όγκο υπερκείμενης φάσης βρέθηκε να είναι 25/15 mL. Η βέλτιστη θερμοκρασία εκχύλισης ήταν 35°C και ο βέλτιστος χρόνος εκχύλισης ήταν 30 min καθώς είχε επέλθει αποδεκτή κατάσταση ισορροπίας για τις περισσότερες ενώσεις. Ο χρόνος εκρόφησης ήταν 10min στους 250°C. Οι υψηλότερες ανακτήσεις για όλες τις ενώσεις επιτεύχθηκαν με την προσθήκη άλατος (12.5 w/v % NaCl) και ανάδευση του δείγματος.

Οπότε η διαδικασία της SPME για την ανάλυση πρότυπων διαλυμάτων ήταν η εξής: Σε δοχείο 40 mL (Supelco) το οποίο έκλεινε με βιδωτό καπάκι με septum από PTFE-silicon προστίθονταν 3.125 g NaCl, μαγνητική ράβδος ανάδευσης από PTFE και 25 mL υπερκάθολου νερού. Στη συνέχεια γινόταν προσθήκη 25 μL προτύπων διαλυμάτων διαφόρων συγκεντρώσεων. Το δοχείο τοποθετούνταν σε υδατόλουτρο στους 35°C. Η ίνα βρισκόταν εκτεθειμένη στον υπερκείμενο όγκο πάνω από το δείγμα για 30 min, ενώ το δείγμα αναδευόταν με 1000 rpm. Στη συνέχεια, η ίνα επανατραβιόταν στη σύριγγα και η σύριγγα εισαγόταν στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου για 10 min στους 250 °C.

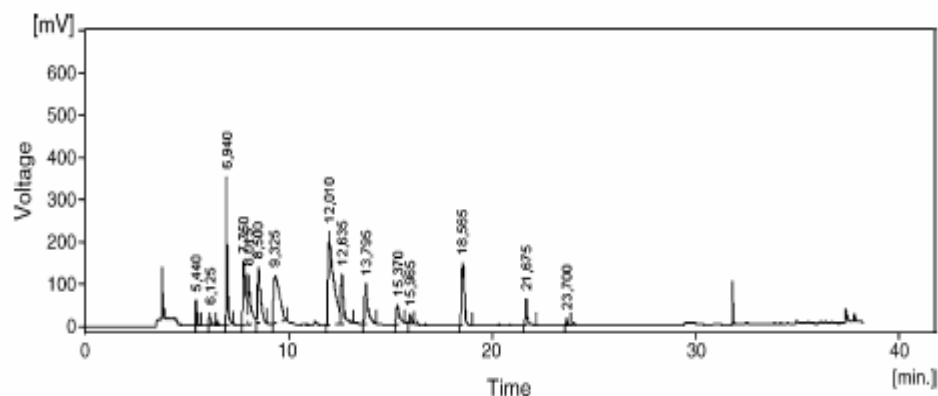
Η ίδια διαδικασία χρησιμοποιήθηκε και για την ανάλυση δειγμάτων πόσιμου νερού και δειγμάτων από τη χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή βιολογικών καθαρισμών. Η διαφορά ήταν η εξής: αντί για υπερκάθαρο νερό εισαγόταν το δείγμα και αντί για 25 μL προτύπων διαλυμάτων εισαγόταν 25 μL εσωτερικού προτύπου.

Συνολικά οι βέλτιστες συνθήκες στον αέριο χρωματογράφο (GC-ECD) καθώς και οι βέλτιστες συνθήκες για τη διαδικασία της SPME που προέκυψαν μετά από τα κατάλληλα πειράματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1: Βέλτιστες συνθήκες του GC-ECD και της SPME

Συνθήκες GC-ECD	
Φέρον αέριο	Αζωτο, 2 mL/min
Make-up αέριο στον ανιχνευτή	Αζωτο, 44 mL/min
Split mode	Splitless
Χρωματογραφική στήλη	DB-5, 60m \times 0.32mm εσ. διάμετρο, 0.25 μm πάχος στοιβάδας
Θερμοκρασία εισαγωγέα	250 °C
Θερμοκρασία ζώνης ανιχνευτή	300 °C
Θερμοκρασιακό πρόγραμμα φούρνου	35°C για 15min, με 5°C/min στους 100°C για 1min με 15°C/min στους 260°C για 2min
Software	Clarity Lite 2.1
Συνθήκες SPME	
Μέθοδος SPME	HS-SPME
Ίνα	85 μm CAR/PDMS
Όγκος δείγματος προς όγκο υπερκείμενης φάσης	25/15 mL
pH	6
NaCl	3.125 g
Ανάδευση	1090 rpm
Χρόνος εκχύλισης	30 min
Θερμοκρασία εκχύλισης	35°C
Χρόνος εκρόφησης	10 min στους 250 °C

Ένα τυπικό χρωματογράφημα των 14 ουσιών που προσδιορίζονται με αυτή τη μέθοδο παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.11.



Σχήμα 4.11. Χρωματογράφημα με HS-SPME-GC-ECD των 14 αλογονομένων πτητικών ενώσεων. Στα 12.0 min είναι το εσωτερικό πρότυπο. Οι συγκεντρώσεις των ουσιών είναι: 1 µg/L αλογονομένα ακετονιτρίλια, 0.1 µg/L THMs, 0.01 µg/L PCE, 0.25 µg/L TCE, 5 µg/L 1,2-DCA and 1 µg/L I.S.

4.1.2 Ποιοτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου

Η επαναληψιμότητα της μεθόδου μελετήθηκε κατά τη διάρκεια της ίδιας μέρας και σε διαφορετικές μέρες. Ο έλεγχος της επαναληψιμότητας έγινε για τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις (μικρές, μεσαίες και μεγάλες συγκεντρώσεις). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2.

Πίνακας 4.2: Επαναληψιμότητα της μεθόδου για την ίδια μέρα και σε διαφορετικές ημέρες

Ένωση	RSD διαφορετικές μέρες (μίγμα με μικρές συγκεντρώσεις)	RSD διαφορετικές μέρες (μίγμα με μεσαίες συγκεντρώσεις)	RSD διαφορετικές μέρες (μίγμα με μεγάλες συγκεντρώσεις)	RSD ίδια μέρα (μίγμα με μικρές συγκεντρώσεις)	RSD ίδια μέρα (μίγμα με μεσαίες συγκεντρώσεις)	RSD ίδια μέρα (μίγμα με μεγάλες συγκεντρώσεις)
Chloroform	0,4	0,99	2,6	2,2	2,6	7,7
Bromodichloro methane	1,95	7,7	0,94	4,8	15,6	7,2
Dibromochloro methane	1,1	1	2	17,8	2,1	5,7
Bromoform	0,7	1	2,6	1,5	2,2	8,3
Trichloroacetonitrile	0,16	1,8	0,58	1,8	4,1	4,3
Dichloroacetonitrile	8	15,9	1,8	13,3	3,8	6
Bromochloroacetonitrile	3,6	21,4	2,2	1,5	13,1	5,2
Dibromoacetonitrile	7,3	5,5	10,8	10,4	7,1	1,9
Chloropicrin	27,7	13,4	10,2	0,1	3,1	2,7
1,1-dichloropropanone	20,3	13,3	2,3	12,2	10,4	2,1
1,1,1trichloropropanone	2,3	7,3	0,09	4	7,4	2,6
1,2-dichloroethane	3,8	3,9	0,6	5,3	6,7	4,2
Trichloroethylene	5,9	4,4	0,6	2,4	0,7	8
Tetrachloroethylene	1,8	4,7	10,5	6,8	5,3	8,7

Η επαναληψιμότητα της μεθόδου ήταν πολύ καλή καθώς η σχετική τυπική απόκλιση (relative standard deviation, RSD%) κυμαινόταν από 0.1% μέχρι 13.4% για τις περισσότερες ενώσεις. Για τις chloropicrin και dichloropropanone ήταν 27.7 και 20.3 %, αντίστοιχα, για διαφορετικές ημέρες σε μίγμα με μικρές συγκεντρώσεις. Επίσης, για το bromodichloro methane ήταν 15.6 % για την ίδια μέρα σε μίγμα με μεσαίες συγκεντρώσεις, ενώ για το dibromochloro methane 17.8 % για την ίδια μέρα σε μίγμα με μικρές συγκεντρώσεις.

Τα όρια ανίχνευσης, τα όρια ποσοτικοποίησης της μεθόδου, η γραμμική περιοχή και οι σχετικές ανακτήσεις των ενώσεων στα δείγματα από τη χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3.

Πίνακας 4.3. Ποιοτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου

<i>Ένωση</i>	<i>Χρόνος Συγκράτησης (min)</i>	<i>Γραμμική Περιοχή (ng/L)</i>	<i>R²</i>	<i>LOD (ng/L)</i>	<i>LOQ (ng/L)</i>	<i>Σχετική ανάκτηση % (Δείγματα χλωριωμένης δευτεροβάθμιας εκροής)</i>
Chloroform	5.44	5-500	0.9998	1.4	4.6	111
Bromodichloro methane	8.02	5-100	0.9999	0.7	2.5	83
Dibromochloro methane	13.79	5-250	0.9968	0.5	1.5	90
Bromoform	21.67	5-250	0.9977	0.3	1	99
Trichloroacetonitrile	6.94	50-1000	0.9989	5	16.9	110
Dichloroacetonitrile	8.5	50-2500	0.9925	5.3	17.8	102
Bromochloroacetonitrile	15.95	100-10000	0.9991	13.5	45.2	71
Dibromoacetonitrile	23.7	250-10000	0.9972	23.8	79.3	123
Chloropicrin	12.61	100-2500	0.9969	3.2	10.8	100
1,1-dichloropropanone	9.3	25-1000	0.9974	0.3	1.1	79
1,1,1trichloropropanone	18.56	50-500	0.9936	8.3	27.8	107
1,2-dichloroethane	6.12	250-10000	0.9979	3.7	12.4	60
Trichloroethylene	7.73	5-100	0.9945	1.3	4.4	86
Tetrachloroethylene	15.37	0.25-25	0.9995	0.08	0.25	122

Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 4.3 όλες οι ουσίες έχουν μεγάλο εύρος γραμμικής περιοχής στα επίπεδα συγκεντρώσεων ng/L. Τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου για όλες τις ουσίες κυμαινόταν από 0.08-23.8 ng/L. Οι σχετικές ανακτήσεις των ενώσεων στα δείγματα από τη χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή ήταν από 60 μέχρι 123%.

4.1.3 Εφαρμογή της μεθόδου σε δείγματα

Η μέθοδος που αναπτύχθηκε εφαρμόστηκε σε δείγματα πόσιμου νερού από το δίκτυο της πόλης των Χανίων, Ρεθύμνου, Ηρακλείου (Κρήτη) και Γρεβενών και σε δείγματα από τη χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή από τον βιολογικό καθαρισμό των Χανίων και Ηρακλείου (Κρήτη). Οι δειγματοληψίες ξεκίνησαν τον Αύγουστο 2005 και επαναλαμβάνονταν κάθε μήνα. Επίσης, γινόταν μετρήσεις του pH, υπολειμματικού χλωρίου, ανιόντων (F^- , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^-), ολικού οργανικού άνθρακα και NH_4^+ (μόνο στα δείγματα από τη χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή). Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στους Πίνακες 1- 4 στο Παράρτημα Ε. Όλες οι τιμές των μετρήσεων είναι τυπικές τόσο για το πόσιμο νερό όσο και για τα δείγματα της χλωριωμένης δευτεροβάθμιας εκροής.

Τα δείγματα πόσιμου νερού δείγματα από την χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή αναλύθηκαν για τον προσδιορισμό αλογονομένων πτητικών ενώσεων και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους Πίνακες 4.4-4.5.

Πίνακας 4.4: Μετρήσεις αλογονομένων πτητικών οργανικών ενώσεων σε δείγματα πόσιμου νερού

Ημερο μηνία	Κωδικός Δείγματος	Σημείο Δειγματοληψίας	TCM (ng/L)	BDCM (ng/L)	DBCM (ng/L)	TBM (ng/L)	PCE (ng/L)	TCE (ng/L)	DCAN (ng/L)	DBAN (ng/L)
21-7-2005	Γρεβενά	1 ^ο Γυμνάσιο	4.67	18.9	192.1	669.7	0.6	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
	Γρεβενά	Κεντρική Πλατεία	19.7	89.5	370.7	750.7	2.7	149.6	ΔΑ	ΔΠ
	Γρεβενά	Εργατικές Κατοικίες	24.5	65.2	302.9	472.7	1.4	103.8	ΔΑ	ΔΠ
9-8-2005	8293	Χαλέπα, 9 ^ο Δημ. Σχολείο	28.8	46.2	187.3	358.0	6.0	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
	8294	Σπλάντζια, Πλατεία	27.7	46.8	174.6	314.0	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
	8295	Λιμάνι, Πλ. Τελωνείου	26.3	41.3	162.6	291.3	1.3	ΔΠ	ΔΑ	ΔΑ
	8296	Αγ. Κων/νος	21.1	40.3	142.4	274.8	1.4	ΔΠ	ΔΑ	ΔΑ
	8297	Παρηγοριά, OPEL	12.4	16.2	92.8	210.0	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
	8298	Λιβάδεια, ΤΑΟ- ΟΙΚΙΑ	27.9	46.5	190.8	347.6	1.6	ΔΠ	ΔΑ	ΔΑ
7-9-2005	8376	Δεξαμενή, Αγ. Ιωάννης	61.0	25.6	114.6	230.5	0.6	ΔΠ	ΔΑ	ΔΑ
	8377	Αμπεριά, 5 ^ο Λύκειο	62.0	42.9	181.0	343.6	4.2	ΔΠ	ΔΑ	ΔΑ
	8378	Σπλάντζια, Πλατεία	63.8	35.0	140.7	267.6	0.8	ΔΠ	ΔΑ	ΔΑ
	8379	Δημ. Αγορά, Πλ. Χορτάτζων	61.4	39.1	154.1	299.6	1.4	ΔΠ	ΔΑ	ΔΑ
	8380	Αγ. Κων/νος	69.5	26.6	119.2	224.2	0.5	ΔΠ	ΔΑ	ΔΑ
	8381	Βαμβακόπουλο, Αγ. Στυλιανός	42	13.3	78.1	181.7	1.0	ΔΠ	ΔΑ	ΔΑ
10-10-2005	8490	Ταμπακαριά, Φραγκοκ. 14	25.1	47.1	182.8	337.7	0.5	ΔΠ	ΔΑ	ΔΑ
	8491	Κουμ-Καπί, 2 ^ο Λύκειο	27.8	49.7	199.3	365.0	1.8	ΔΠ	ΔΑ	ΔΑ
	8493	Κέντρο, Πλ. Ν. Καταστ.	24.8	39.5	176.4	315.8	0.9	ΔΠ	ΔΑ	ΔΑ
	8494	Παχιανά, 16-17 Δημ. Σχ.	22.8	31.1	156.4	271.0	0.8	ΔΠ	ΔΑ	ΔΑ
	8495	Κρύα Βρύση, Οικία Πειρ.	16.8	25.6	102.8	147.7	0.6	ΔΠ	ΔΑ	ΔΑ
	8496	Αγ. Κων/νος	22.6	31.5	159.1	283.2	1.8	ΔΠ	ΔΑ	ΔΑ
25-10-2005	8540	Δεξαμενή Αγ. Ιωάννη, Είσοδο	24.1	76.2	167.6	328.4	158.0	165	67.6	ΔΑ
	8541	Χαλέπα, 9 ^ο Δημ. Σχολ.	18.7	57.3	232.7	468.0	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
	8542	Δημ. Αγορά, Πλ. Χορτάτζων	32.0	97.0	399.0	762.0	2.2	ΔΠ	ΔΠ	ΔΑ
	8543	Αγ. Κων/νος	16.0	60.0	281	516.9	0.76	ΔΠ	ΔΠ	ΔΑ
	8544	Βαμβακόπουλο, Αγ. Στυλιανός	33	84.6	200.0	460.6	164.2	200.5	63.9	ΔΑ
13-12-2005	8636	Ταμπακαριά, Φραγκοκ. 14	12.5	51.9	218.3	401.5	1.3	ΔΠ	ΔΑ	ΔΠ
	8637	Αγ. Κων/νος	7.25	30.9	148.2	294.8	1.3	ΔΠ	ΔΑ	ΔΑ

	8638	Παχιάνα, 16-17 Δημ. Σχ.	6.0	30.7	154.0	301.0	1.28	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
--	------	----------------------------	-----	------	-------	-------	------	----	----	----

Πίνακας 4.4 (συνέχεια): Μετρήσεις αλογονομένων πτητικών οργανικών ενώσεων σε δείγματα πόσιμου νερού

Ημερο μηνία	Κωδικός Δείγματος	Σημείο Δειγματοληψίας	TCM (ng/L)	BDCM (ng/L)	DBCM (ng/L)	TBM (ng/L)	PCE (ng/L)	TCE (ng/L)	DCAN (ng/L)	DBAN (ng/L)
11-1-2006	8698	Αγ. Ιωάννης, 8 ^ο Δημ. Σχολ.	21.3	59.8	273.0	466.7	1.0	ΔΠ	ΔΑ	ΔΑ
	8699	Κέντρο, Πλ. Ν. Καταστ.	15.6	54.3	249.2	425.2	1.0	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
	8700	Νέα Χώρα, 6 ^ο Γυμνάσιο	14.7	48.9	230.5	421.5	0.8	ΔΠ	ΔΑ	ΔΑ
	8701	Κουμπές, 4 ^ο Λύκειο	15.4	54.0	256.0	456.0	0.95	ΔΠ	ΔΑ	ΔΑ
15-2-2006	8824	Μπόλαρη, Υγειονομικό	6.7	45.5	169.0	235.6	0.5	2.4	ΔΑ	ΔΑ
	8825	Ταμπακαριά, Φραγκοκ. 14	16.7	63.5	201.0	269.8	0.6	2.8	ΔΑ	ΔΑ
	8826	Παχιάνα, 16-17 Δημ. Σχ.	14.9	47.5	159.8	211.8	0.4	2.4	ΔΑ	ΔΑ
	8827	Βαρούσι, 15 ^ο Δημ. Σχ.	18.7	72.0	252.4	325.5	0.5	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
	8828	Λιβάδεια, ΤΑΟ-ΟΙΚΙΑ	17.9	63.4	216.2	284.0	0.4	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
13-3-2006	8871	Σόδου, 9 ^ο Γυμνάσιο	45.0	113.8	339.4	510.7	0.9	4.1	ΔΑ	ΔΑ
	8872	Λιβάδεια, ΤΑΟ-ΟΙΚΙΑ	18.6	67.2	237.6	390.4	1.2	2.1	ΔΑ	ΔΑ
	8873	Παχιάνα, 16-17 Δημ. Σχ.	11.9	47.5	206.1	327.5	1.0	1.2	ΔΑ	ΔΑ
	8874	Βαμβακόπουλο , Αγ. Στυλιανός	4.9	33.3	155.1	228.7	1.1	1.2	ΔΑ	ΔΑ
	8875	Αγ. Κων/νος, Αγ. Κων/νος	11.7	49.2	198.6	311.4	0.9	2.1	ΔΑ	ΔΑ
10-5-2006	9033	Δεξ., Αγ. Ιωάννης, Έξοδος	37.8	84.7	337.4	380.1	ΔΠ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
	9034	Κουμ Καπί, 2 ^ο Λύκειο	162.0	109.9	389.0	477.6	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
	9035	Κουμπές, 4 ^ο Λύκειο	168.9	102.6	358.2	445.1	ΔΠ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
	9036	Πελεκαπίνα, αντ. Bosch	166.5	57.2	237.6	274.0	ΔΠ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
	9037	Αγ. Κων/νος, Αγ. Κων/νος	25.9	75.1	326.5	373.1	ΔΠ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
11-7-2006	9202	Λιβάδεια, ΤΑΟ-ΟΙΚΙΑ	109.3	112.5	464.1	647.9	2.2	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
	9203	Αγ. Ιωάννης, 8 ^ο Δημ. Σχολ.	74.32	65.3	264.7	415.7	0.6	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
	9204	Δημ. Αγορά, Πλ. Χορτάτζων	85.23	59.2	287.5	438.9	2.9	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
	9205	Νέα Χώρα,	80.19	53.3	229.2	341.7	1.6	3.9	ΔΑ	ΔΑ

		6° Δημ. Σχολ.								
--	--	---------------	--	--	--	--	--	--	--	--

Πίνακας 4.4 (συνέχεια): Μετρήσεις αλογονομένων πτητικών οργανικών ενώσεων σε δείγματα πόσιμου νερού

Ημερο μηνία	Κωδικός Δείγματος	Σημείο Δειγματοληψίας	TCM (ng/L)	BDCM (ng/L)	DBCM (ng/L)	TBM (ng/L)	PCE (ng/L)	TCE (ng/L)	DCAN (ng/L)	DBAN (ng/L)
23-10-2006	9489	Σπλάντζια, Πλατεία	55.6	133.0	529.6	468.3	1.0	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
	9490	Δημ. Αγορά, Πλ. Χορτάτζων	67.6	115.29	461.2	434.6	1.7	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
	9491	Νέα Χώρα, 6° Δημ. Σχολ.	22.2	62.022	339.3	390.1	1.1	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
	9492	Βαμβακόπουλο , Αγ. Στυλιανός	7.3	12.1	170.8	245.5	2.7	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
5-12-2006	9582	Βαμβακόπουλο , Αγ. Στυλιανός	14.1	31.1	137.6	199.1	ΔΠ	5.2	ΔΑ	ΔΑ
	9583	Ταμπακαριά, Φραγκοκ. 14	74.7	101.3	342.7	528.4	0.5	6.7	ΔΑ	ΔΑ
	9584	Αγ. Κων/νος, Αγ. Κων/νος	31.8	58.6	184.8	289.5	ΔΠ	6.7	ΔΑ	ΔΑ
	9585	Αμπεριά, 5° Λύκειο	78.4	119.7	365.1	602.5	1.0	8.0	ΔΑ	ΔΑ
17-12-2006		Πόσιμο Ηρακλείου	21.33	11.8	225.4	2912. 4	4.3	38.8	ΔΑ	ΔΑ
		Πόσιμο Ρεθύμνου	434.9	717.3	3711.2	9262. 5	16.9	96.4	ΔΑ	ΔΑ
18-12-2006	9620	Επισκοπή, Γεωργιούπολη	99.9	64.0	400.2	730.9	7.7	25.8	ΔΑ	ΔΑ

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύθηκε

ΔΠ: Δεν Ποσοτικοποιήθηκε

Πίνακας 4.5: Μετρήσεις αλογονομένων πτητικών οργανικών ενώσεων σε δείγματα χλωριωμένης δευτεροβάθμιας εκροής από τον βιολογικό καθαρισμό των Χανίων και του Ηρακλείου.

Δείγματο ληψία	TCM (ng/L)	BDCM (ng/L)	DBCM (ng/L)	TBM (ng/L)	PCE (ng/L)	TCE (ng/L)	TCAN (ng/L)	DCAN (ng/L)	1,1- DCP (ng/L)	BCAN (ng/L)	1,1,1- TCP (ng/L)	DBAN (ng/L)
26-8- 2005 ⁽¹⁾	746.0	283.0	220.0	28.0	40.0	74.0	ΔΠ	283.0	167.0	500.0	250.0	ΔΑ
9-11- 2005 ⁽¹⁾	771.0	281.0	154.5	7.5	352.0	96.5	ΔΑ	838.0	293.0	ΔΑ	556.0	ΔΑ
13-12- 2005 ⁽¹⁾	202.0	99.0	32.0	9.0	143.0	23.0	ΔΑ	198.0	81.0	ΔΑ	211.0	ΔΑ
11-1- 2006 ⁽¹⁾	509.0	224.0	152.0	25.0	201.0	121.0	ΔΠ	332.0	165.0	ΔΑ	302.0	ΔΑ
15-2- 2006 ⁽¹⁾	638.9	301.0	270.4	45.1	97.5	20.5	ΔΑ	437.3	197.9	ΔΑ	272.1	198.3
9-3- 2006 ⁽¹⁾	312.2	389.3	251.4	29.2	65.7	20.2	ΔΑ	62.9	74.6	ΔΑ	79.4	ΔΑ
10-5- 2006 ⁽¹⁾	2132.8	627.7	58.3	40.6	197.5	44.2	ΔΠ	948.9	483.9	ΔΑ	301.8	ΔΑ
11-7- 2006 ⁽¹⁾	3635.6	1046.4	132.6	89.9	612.2	2354.5	ΔΑ	403.2	63.1	ΔΑ	238.9	ΔΑ
23-10- 2006 ⁽¹⁾	3278.1	474.2	347.5	35.8	161.2	142.6	ΔΑ	982.1	395.3	ΔΑ	318.8	ΔΑ
1-12- 2006 ⁽¹⁾	14892. 6	2630.4	1447. 8	105.3	724.1	423.8	ΔΠ	881.5	125.9	ΔΑ	145.7	ΔΑ
17-12- 2006 ⁽²⁾	2163.1	306.8	197.9	115.1	19.5	157.8	ΔΑ	352.4	22.8	ΔΑ	ΔΠ	ΔΑ

(1): Η δειγματοληψία έγινε από τον βιολογικό καθαρισμό των Χανίων

(2): Η δειγματοληψία έγινε από τον βιολογικό καθαρισμό του Ηρακλείου

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύθηκε

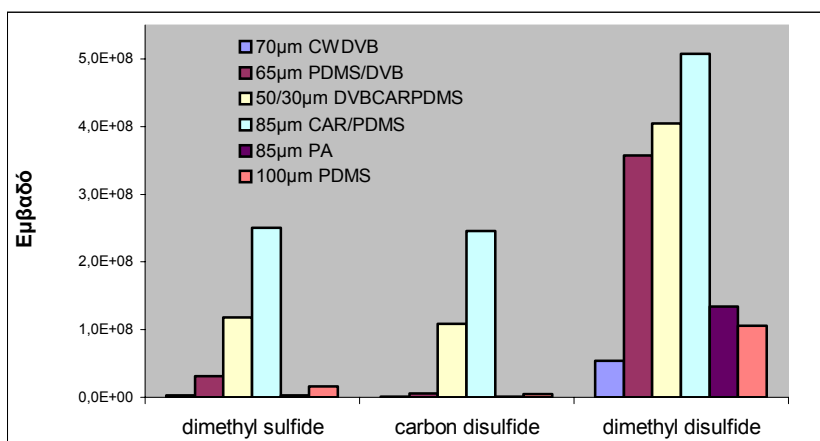
ΔΠ: Δεν Ποσοτικοποιήθηκε

Στα δείγματα πόσιμου νερού βρέθηκαν και τα τέσσερα τριαλογονομεθάνια (με το βρωμοφόρμιο να έχει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με τα υπόλοιπα) και τετραχλωροαιθυλένιο σε επίπεδα ng/L. Οι συγκεντρώσεις των παραπροϊόντων χλωρίωσης που βρέθηκαν στα δείγματα ήταν όλες πολύ πιο χαμηλές σε σχέση με τα όρια της νομοθεσίας. Επίσης, στα δείγματα από την χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή ανιχνεύθηκαν τα τέσσερα τριαλογονομεθάνια (με το χλωροφόρμιο να έχει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με τα υπόλοιπα), τετραχλωροαιθυλένιο, διχλωροακετονιτρίλιο, 1,1-διχλωρο-ακετόνη, 1,1,1-τριχλωρο-2-προπανόνη και τριχλωροαιθυλένιο.

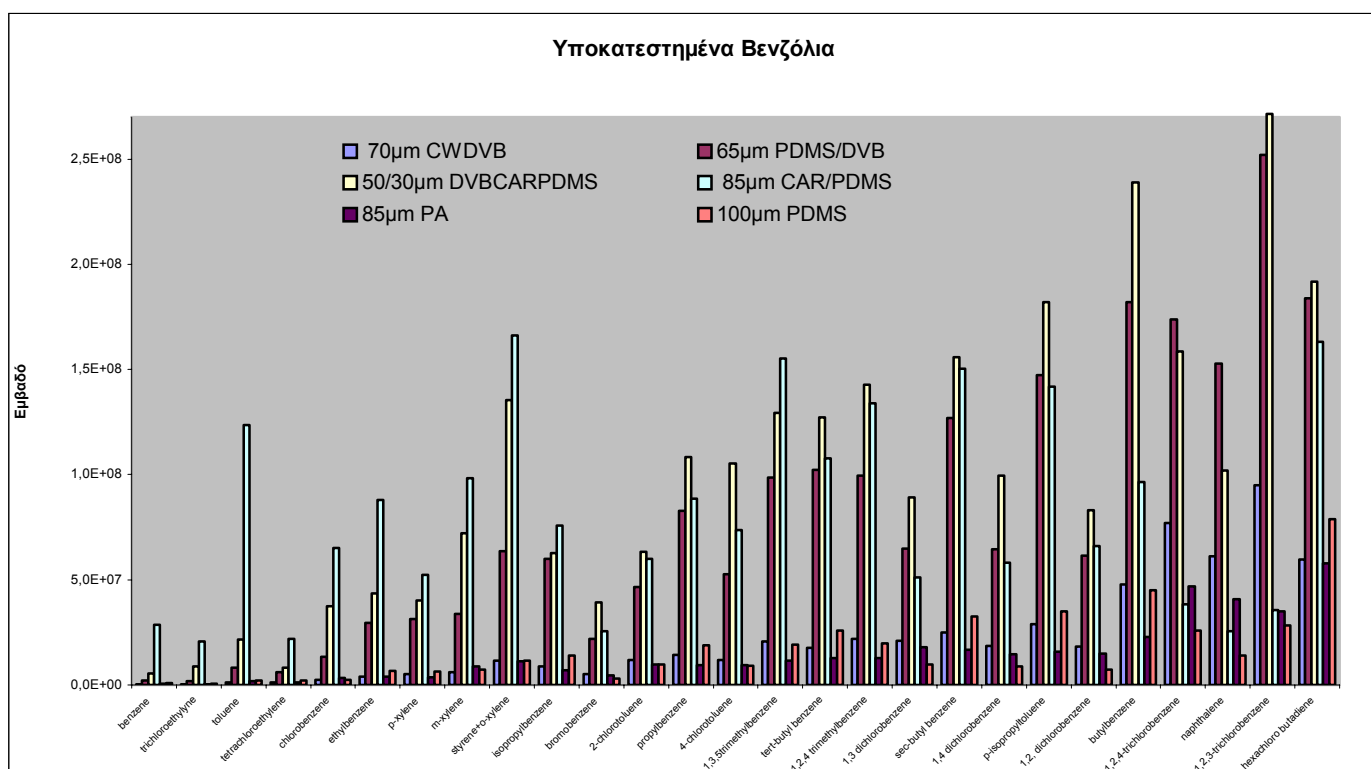
4.2 Ανάλυση πτητικών και ημι-πτητικών οργανικών ουσιών σε αστικά λύματα με χρήση HS-SPME

4.2.1 Βελτιστοποίηση συνθηκών SPME

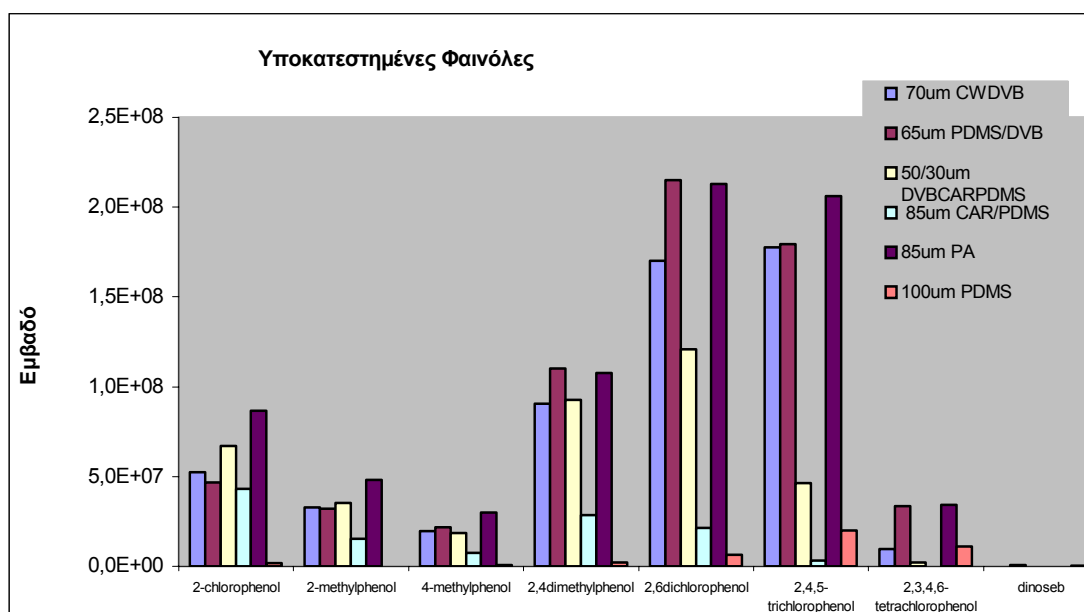
Οι τύποι ίνας που χρησιμοποιήθηκαν για τη βελτιστοποίηση της SPME ήταν: 85 μm PA, 100 μm PDMS, 70 μm CW/DVB, 65 μm PDMS/DVB, 85 μm CAR/PDMS, και 50/30 μm DVB/CAR/PDMS. Τα αποτελέσματα των δοκιμών παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.12-4.14.



Σχήμα 4.12: Αποτελεσματικότητα εκχύλισης των θειούχων ενώσεων με τη χρήση διαφόρων ινών: με χρόνο εκχύλισης 30 min στους 35°C.



Σχήμα 4.13: Αποτελεσματικότητα εκχύλισης των υποκατεστημένων βενζολίων με τη χρήση διαφόρων ινών: με χρόνο εκχύλισης 30 min στους 35°C.

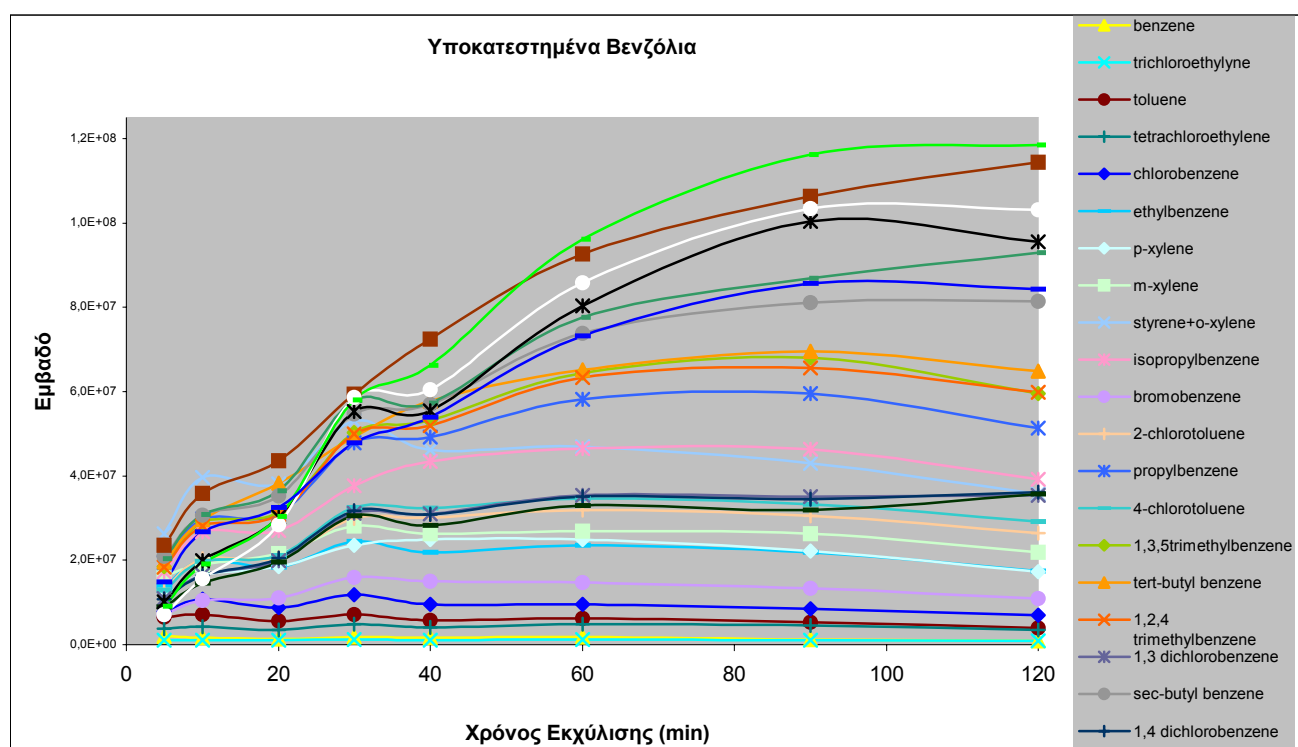


Σχήμα 4.14: Αποτελεσματικότητα εκχύλισης των υποκατεστημένων φαινολών με τη χρήση διαφόρων ινών: με χρόνο εκχύλισης 30 min στους 35°C.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα από τα Σχήματα 4.12-4.14, η ίνα 85 μm CAR/PDMS δίνει τις καλύτερες ανακτήσεις για τις θειούχες ενώσεις και για τα περισσότερα υποκατεστημένα βενζόλια, ενώ για τις υποκατεστημένες φαινόλες δεν έχει καλές

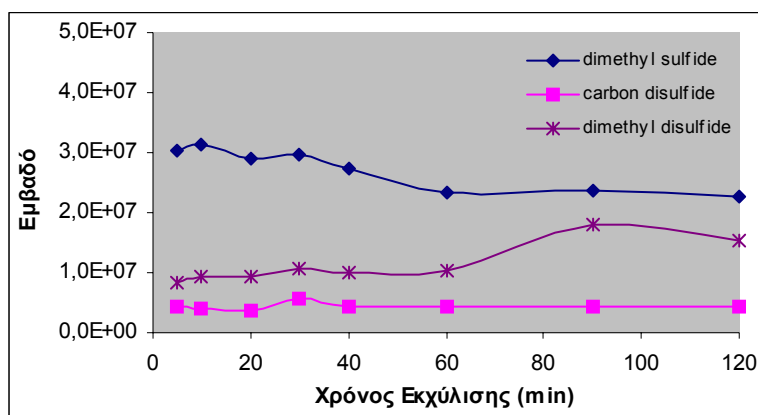
ανακτήσεις. Η ίνα 85 μm PA και 65 μm PDMS/DVB φαίνεται να δίνουν τις καλύτερες ανακτήσεις για τις υποκατεστημένες φαινόλες. Η μόνη ίνα με την οποία ανακτάται η *dinoseb* είναι η 65 μm PDMS/DVB, η οποία ίνα δίνει επίσης καλές ανακτήσεις για τα περισσότερα υποκατεστημένα βενζόλια και τις περισσότερες υποκατεστημένες φαινόλες. Οπότε τελικά επιλέχθηκε η ίνα 65 μm PDMS/DVB για την εκχύλιση όλων των ενώσεων.

Επίσης μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου εκχύλισης στην αποτελεσματικότητα της εκχύλισης. Ο χρόνος εκχύλισης αυξήθηκε από τα 5 μέχρι 120 min με θερμοκρασία εκχύλισης στους 35°C όπως παρουσιάζεται στα Σχήματα 4.15-4.17

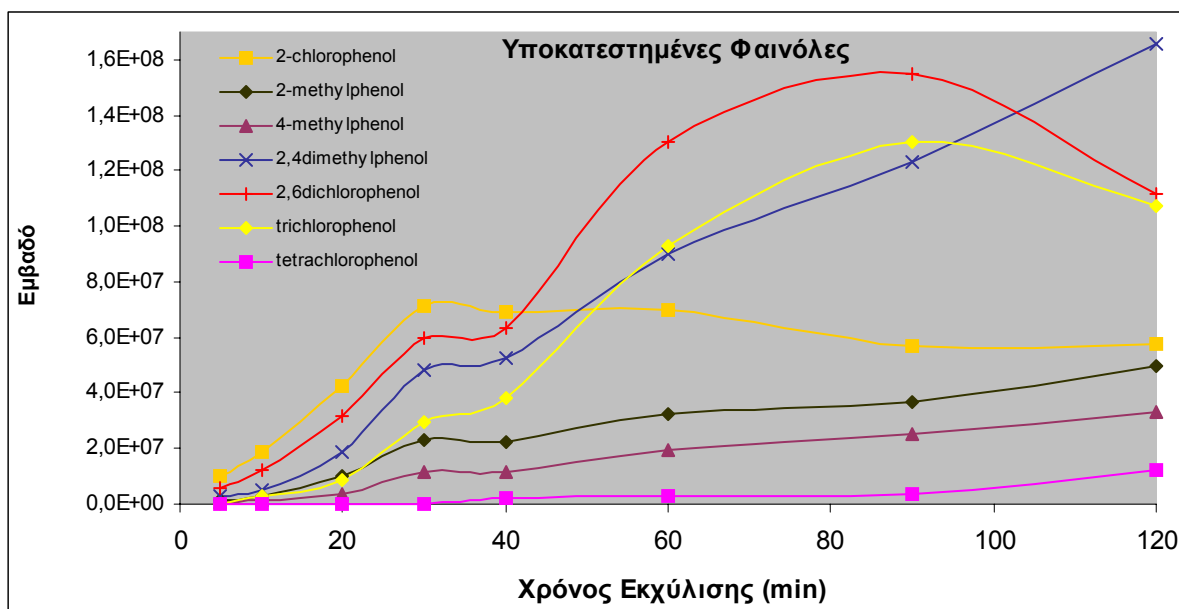


Σχήμα 4.15: Επίδραση του χρόνου εκχύλισης στην αποτελεσματικότητα της εκχύλισης των υποκατεστημένων βενζολίων: με ίνα 65 μm PDMS/DVB και θερμοκρασία εκχύλισης 35°C.

Για τις περισσότερες ενώσεις είχε επέλθει αποδεκτή κατάσταση ισορροπίας στα 30 min. Για τις ουσίες που δεν είχε επέλθει κατάσταση ισορροπίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως χρόνος εκχύλισης τα 30 min, εφόσον παραμένει πάντα σταθερός τόσο στην ανάλυση των δειγμάτων όσο και των πρότυπων διαλυμάτων. Οπότε, ως βέλτιστος χρόνος εκχύλισης επιλέχθηκαν τα 30 min.

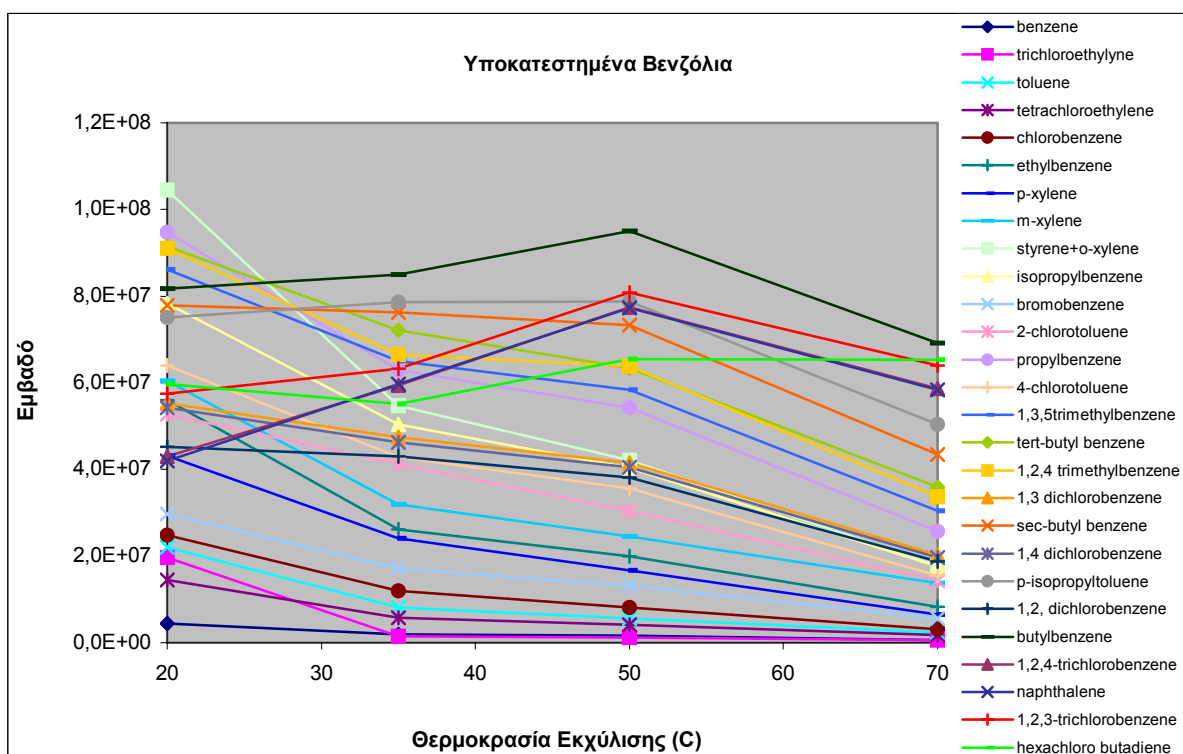


Σχήμα 4.16: Επίδραση του χρόνου εκχύλισης στην αποτελεσματικότητα της εκχύλισης των θειούχων ενώσεων: με ίνα 65 μm PDMS/DVB και θερμοκρασία εκχύλισης 35°C.

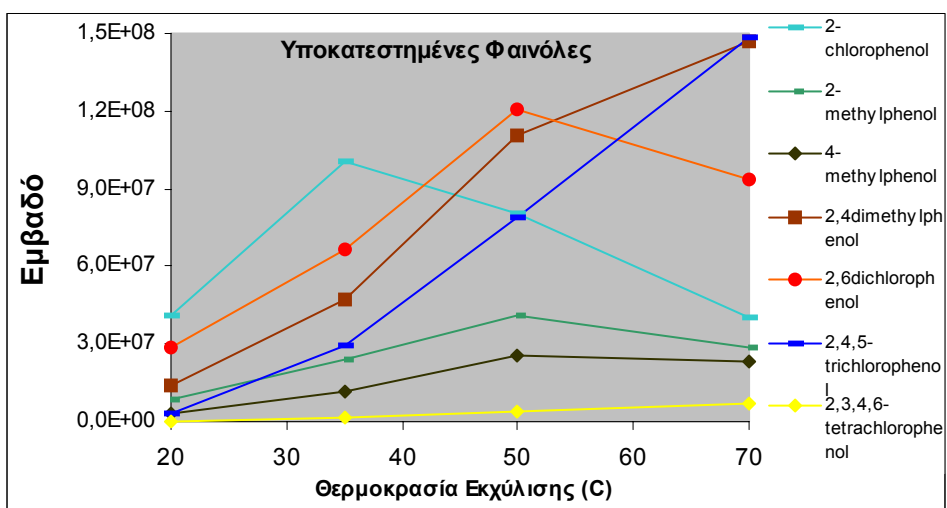


Σχήμα 4.17: Επίδραση του χρόνου εκχύλισης στην αποτελεσματικότητα της εκχύλισης των υποκατεστημένων φαινολών: με ίνα 65 μm PDMS/DVB και θερμοκρασία εκχύλισης 35°C.

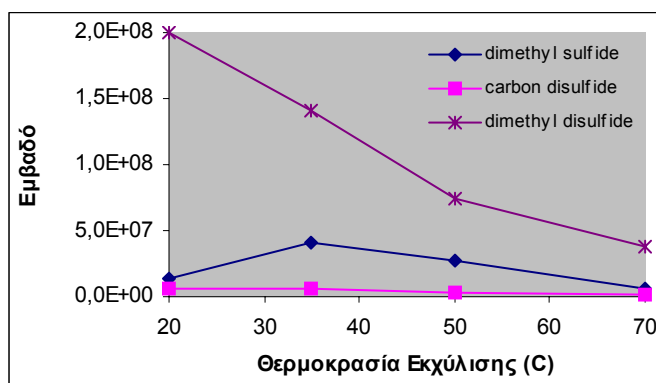
Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας εκχύλισης στην ανάκτηση των ουσιών. Η θερμοκρασία εκχύλισης αυξήθηκε από τους 20°C μέχρι τους 70°C με χρόνο εκχύλισης τα 30 min, όπως φαίνεται στα Σχήματα 4.18-4.20.



Σχήμα 4.18: Επίδραση της θερμοκρασίας εκχύλισης στην αποτελεσματικότητα της εκχύλισης των υποκατεστημένων βενζολίων: με ίνα 65 μm PDMS/DVB και χρόνο εκχύλισης τα 30 min.



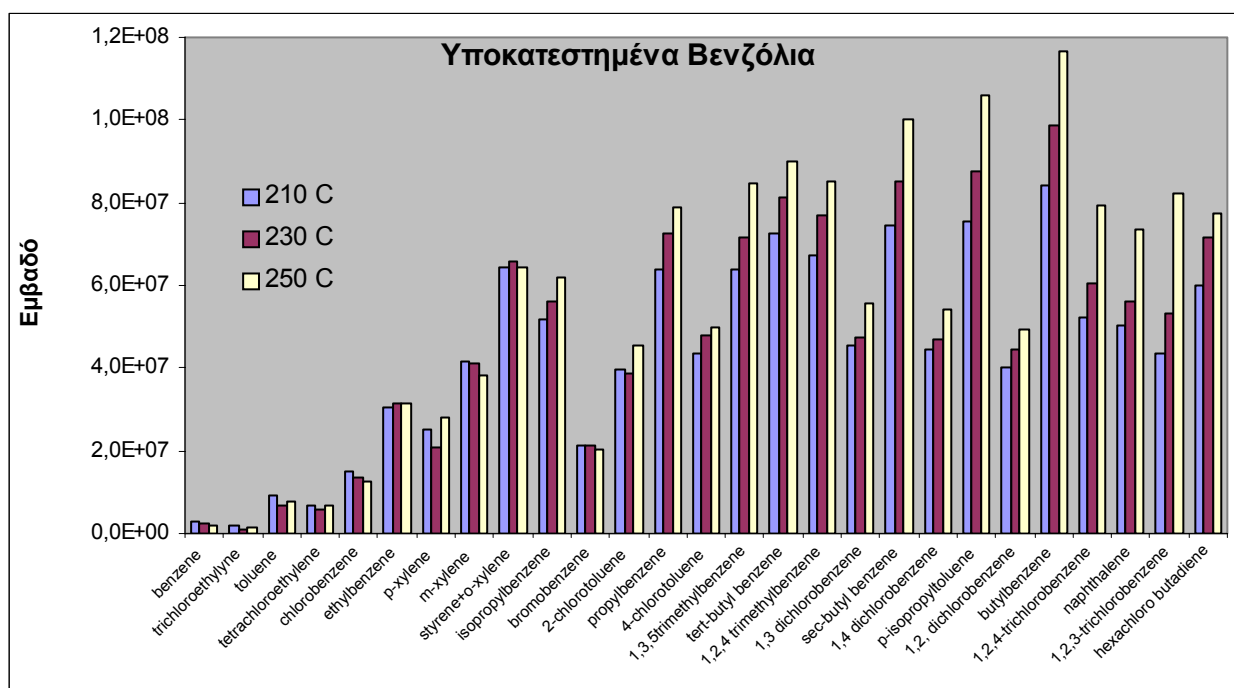
Σχήμα 4.19: Επίδραση της θερμοκρασίας εκχύλισης στην αποτελεσματικότητα της εκχύλισης εκχύλισης των υποκατεστημένων φαινολών: με ίνα 65 μm PDMS/DVB και χρόνο εκχύλισης τα 30 min.



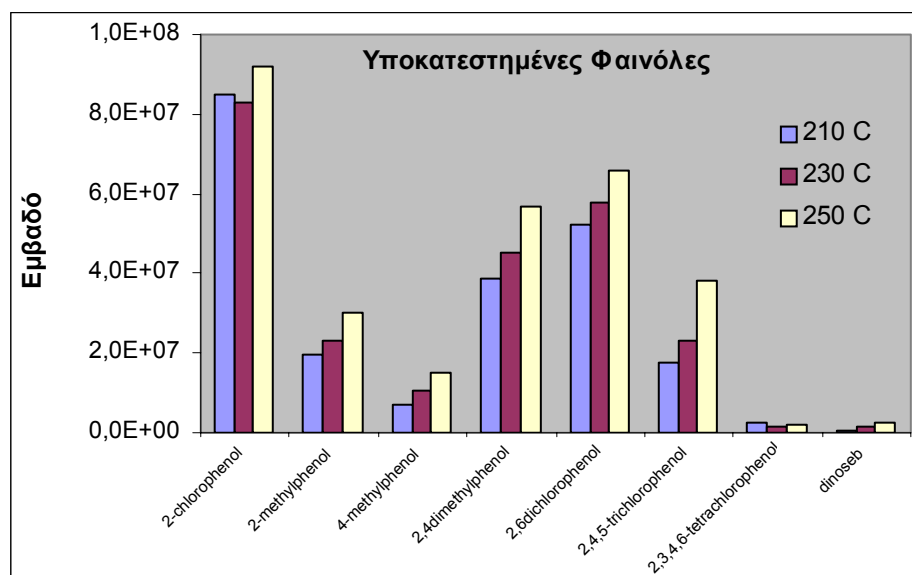
Σχήμα 4.20 Επίδραση της θερμοκρασίας εκχύλισης στην αποτελεσματικότητα της εκχύλισης των θειούχων ενώσεων: με ίνα 65 μm PDMS/DVB και χρόνο εκχύλιση τα 30 min.

Οι υψηλότερες ανακτήσεις για τις περισσότερες ουσίες παρατηρήθηκαν στους 35°C, με χρόνο εκχύλιση τα 30 min όπως προκύπτει από τα Σχήματα 4.18-4.20.

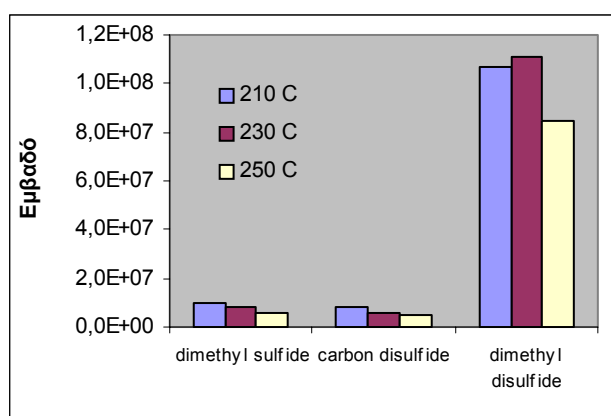
Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας του εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου στην ανάκτηση των ουσιών. Η θερμοκρασία του εισαγωγέα αυξήθηκε από τους 210°C μέχρι τους 250°C με χρόνο εκχύλισης τα 30 min, όπως φαίνεται στα Σχήματα 4.21-4.23.



Σχήμα 4.21: Επίδραση της θερμοκρασίας του εισαγωγέα στην αποτελεσματικότητα της εκχύλισης των υποκατεστημένων βενζολίων: με ίνα 65 μm PDMS/DVB, χρόνο εκχύλισης τα 30 min και θερμοκρασία εκχύλισης 35°C.



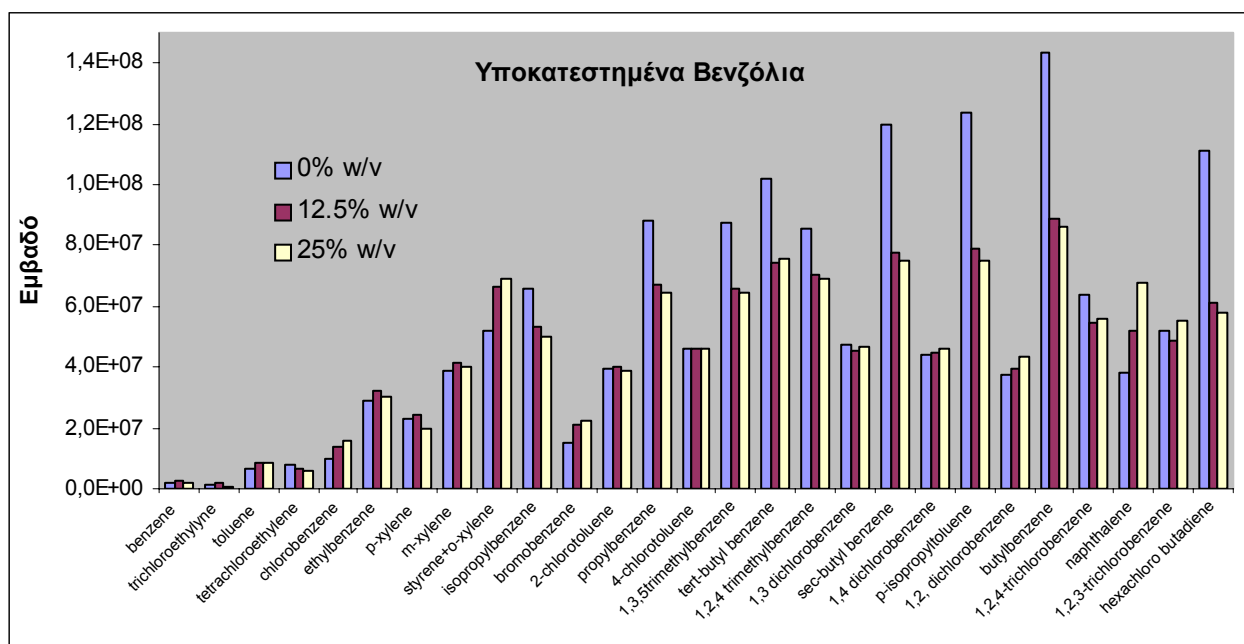
Σχήμα 4.22: Επίδραση της θερμοκρασίας του εισαγωγέα στην αποτελεσματικότητα της εκχύλισης των υποκατεστημένων φαινολών: με ίνα 65 μm PDMS/DVB, χρόνο εκχύλισης τα 30 min και θερμοκρασία εκχύλισης 35°C.



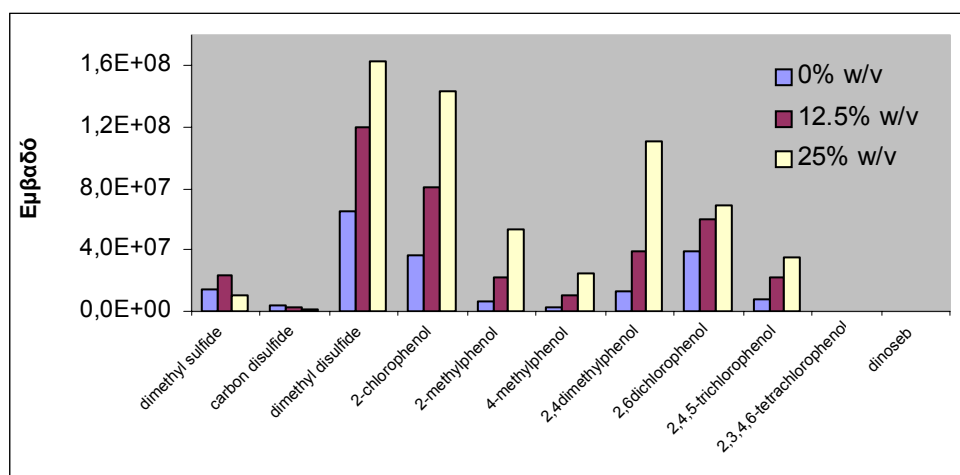
Σχήμα 4.23: Επίδραση της θερμοκρασίας του εισαγωγέα στην αποτελεσματικότητα της εκχύλισης των θειούχων ενώσεων: με ίνα 65 μm PDMS/DVB, χρόνο εκχύλισης τα 30 min και θερμοκρασία εκχύλισης 35°C.

Όπως προκύπτει από τα Σχήματα 4.21-4.23 οι υψηλότερες ανακτήσεις για όλες τις υποκατεστημένες φαινόλες και για σχεδόν όλα τα υποκατεστημένα βενζόλια παρατηρήθηκαν στους 250 °C, με χρόνο εκχύλιση τα 30 min. Όμως, για τις θειούχες ενώσεις οι καλύτερες ανακτήσεις παρατηρήθηκαν στους 210 και 230 °C. Οπότε η θερμοκρασία του εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου επιλέχθηκε να είναι στους 250 °C.

Μελετήθηκε η προσθήκη άλατος NaCl στην ανάκτηση των ουσιών. Οι συγκεντρώσεις του NaCl που μελετήθηκαν ήταν 0, 12.5 και 25 % w/v. Τα αποτελέσματα της επίδρασης του NaCl παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.24-4.25.



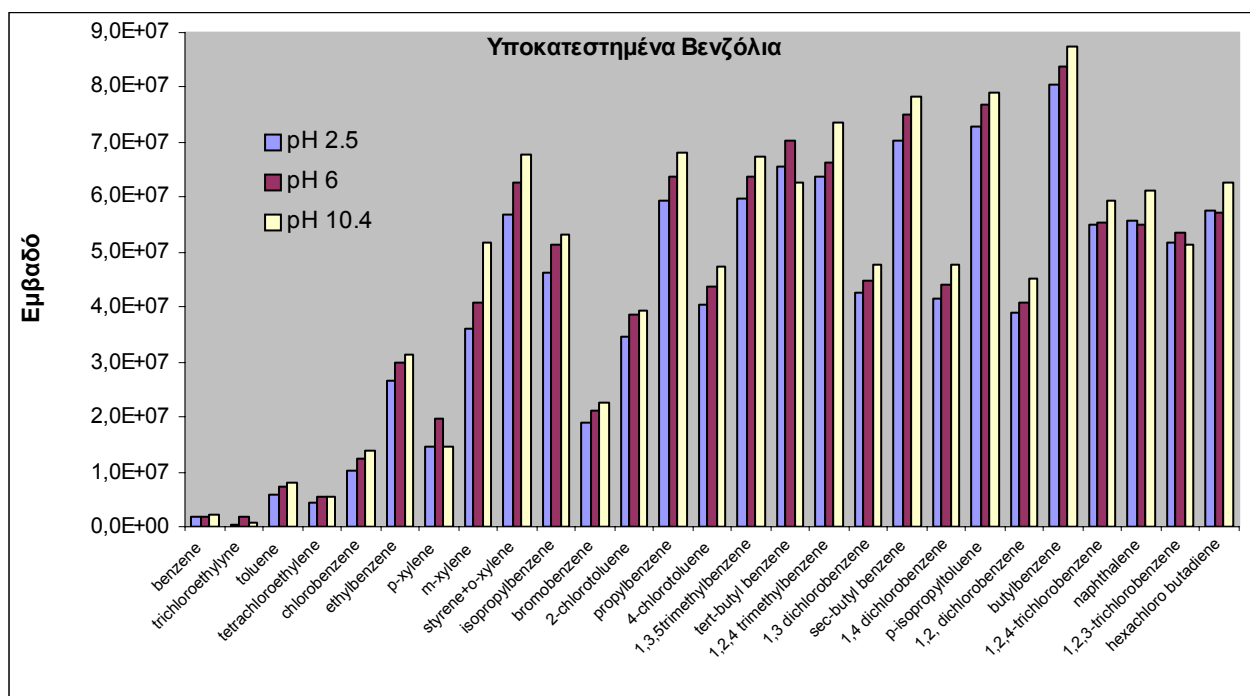
Σχήμα 4.24: Επίδραση της προσθήκης άλατος, για τα υποκατεστημένα βενζόλια: με ίνα 65 μm PDMS/DVB, χρόνο εκχύλισης τα 30 min και θερμοκρασία εκχύλισης 35°C.



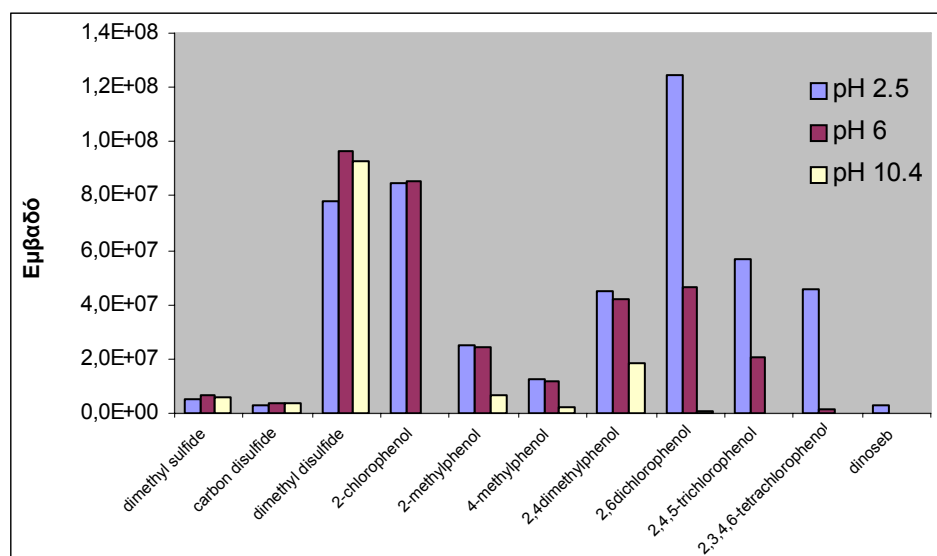
Σχήμα 4.25: Επίδραση της προσθήκης άλατος, για τις υποκατεστημένες φαινόλες και τις θειούχες ενώσεις: με ίνα 65 μm PDMS/DVB, χρόνο εκχύλισης τα 30 min και θερμοκρασία εκχύλισης 35°C.

Όπως προκύπτει από το Σχήμα 4.24 η προσθήκη άλατος μειώνει την ανάκτηση των alkyl-υποκατεστημένων βενζολίων, ενώ δεν επηρεάζει σημαντικά την ανάκτηση των υπολοίπων υποκατεστημένων βενζολίων. Επίσης, η προσθήκη άλατος αυξάνει την ανάκτηση των φαινολικών ενώσεων. Οπότε, επιλέχθηκε η συγκέντρωση 25 % w/v σε NaCl.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση του pH στην ανάκτηση των ουσιών χρησιμοποιώντας ίνα 65 μm PDMS/DVB, χρόνο εκχύλισης τα 30 min και θερμοκρασία εκχύλισης 35°C. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.26-4.27.



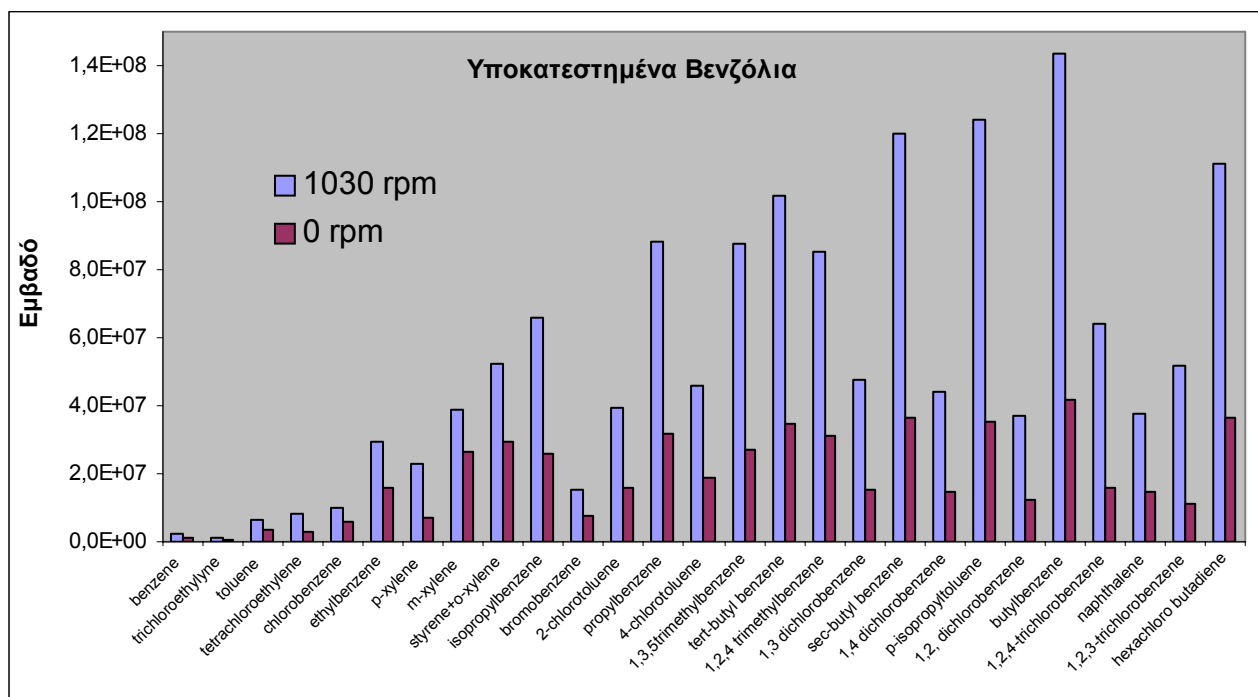
Σχήμα 4.26: Επίδραση του pH στην ανάκτηση των υποκατεστημένων βενζολίων: με ίνα 65 μm PDMS/DVB, χρόνο εκχύλισης τα 30 min και θερμοκρασία εκχύλισης 35°C.



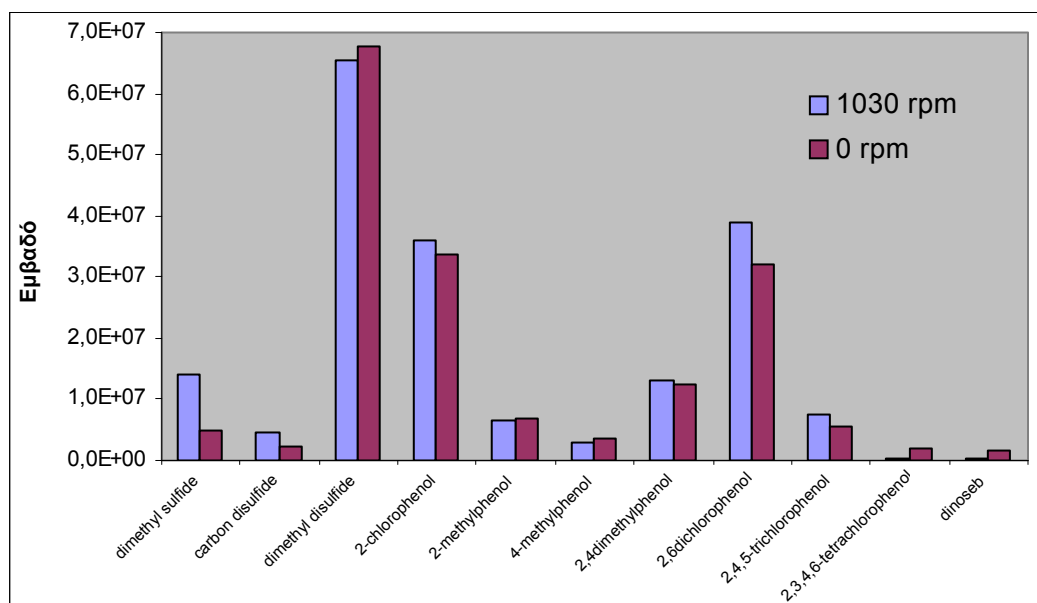
Σχήμα 4.27: Επίδραση του pH στην ανάκτηση των υποκατεστημένων φαινολών και των θειούχων ενώσεων: με ίνα 65 μm PDMS/DVB, χρόνο εκχύλισης τα 30 min και θερμοκρασία εκχύλισης 35°C.

Όπως προκύπτει από τα Σχήματα 4.26-4.27, η αλλαγή του pH δεν έχει σημαντική επίδραση στην ανάκτηση των υποκατεστημένων βενζολίων και των θειούχων ενώσεων. Όμως όπως παρατηρείται από το Σχήμα 4.27 η ανάκτηση των υποκατεστημένων φαινολών αυξάνει όσο μειώνεται το pH και ειδικά η dinoseb εκχυλίζεται μόνο σε pH 2.5. Οπότε η τιμή pH 2.5, προσθέτοντας κατάλληλο όγκο 0.1N H_2SO_4 , επιλέχθηκε για τις αναλύσεις.

Η ανάδευση βοηθάει την εκχύλιση των ουσιών, οπότε μελετήθηκαν οι εξής συνθήκες ανάδευσης: 0 και 1030 rpm (χρησιμοποιώντας ένα 65 μm PDMS/DVB, χρόνο εκχύλισης τα 30 min και θερμοκρασία εκχύλισης 35°C). Τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.28-4.29.



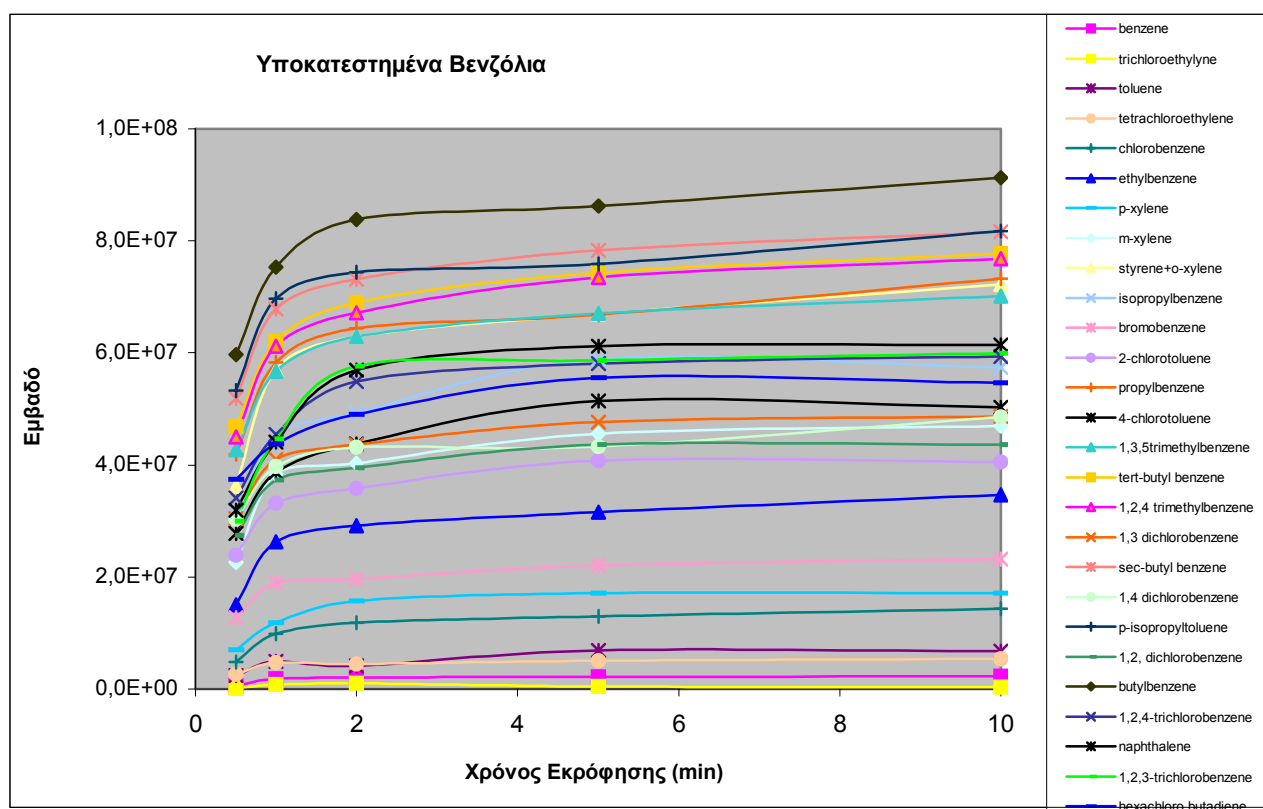
Σχήμα 4.28: Επίδραση της ανάδευσης στην ανάκτηση των υποκατεστημένων βενζολίων: με ένα 65 μm PDMS/DVB, χρόνο εκχύλισης τα 30 min και θερμοκρασία εκχύλισης 35°C.



Σχήμα 4.29: Επίδραση της ανάδευσης στην ανάκτηση των υποκατεστημένων φαινολών και θειούχων ενώσεων: με ένα 65 μm PDMS/DVB, χρόνο εκχύλισης τα 30 min και θερμοκρασία εκχύλισης 35°C.

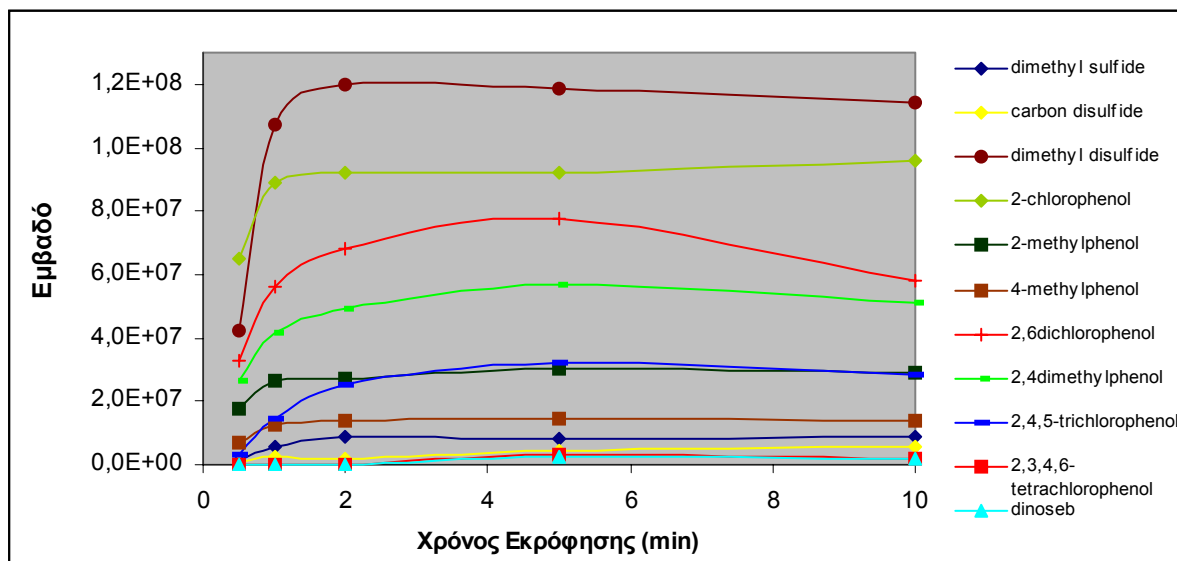
Όπως προκύπτει από τα Σχήμα 4.28-3.29 για όλες τις ουσίες οι καλύτερες ανακτήσεις επιτεύχθηκαν με ανάδευση στις 1030 rpm.

Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου εκρόφησης, στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου, με θερμοκρασία εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου τους 250 °C. Ο χρόνος εκρόφησης αυξήθηκε από τα 0.5 μέχρι 10 min όπως παρουσιάζεται στα Σχήματα 4.30-4.31.



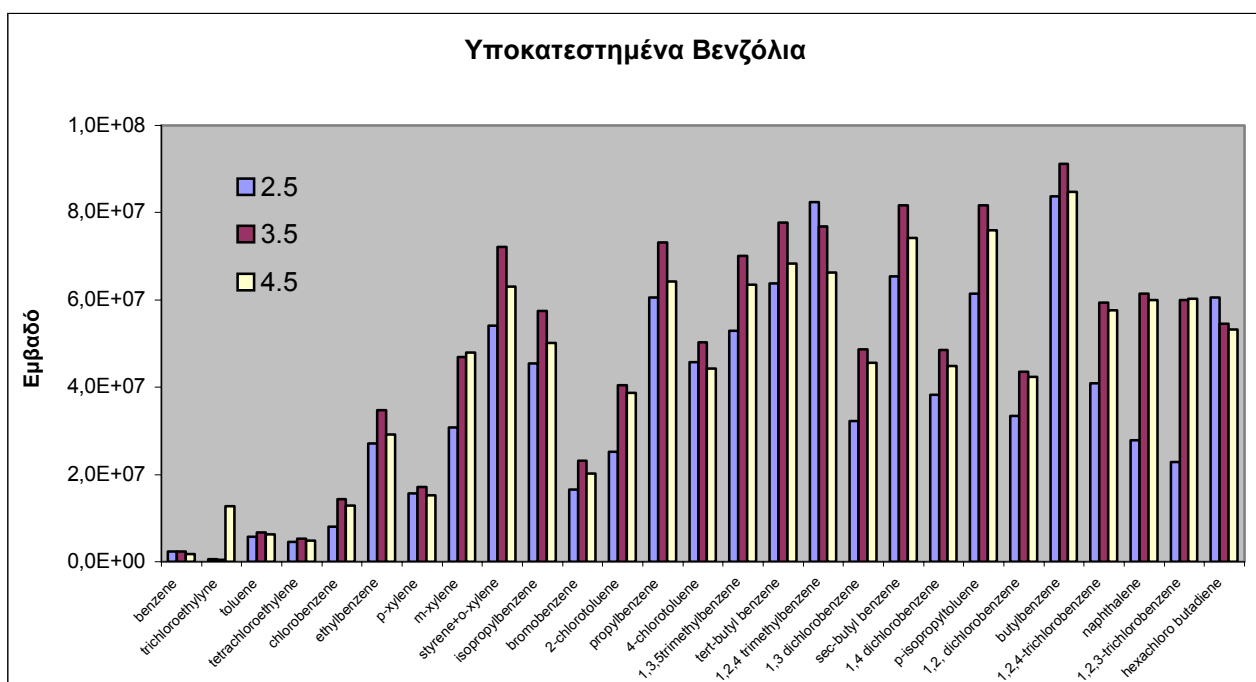
Σχήμα 4.30: Επίδραση του χρόνου εκρόφησης στα υποκατεστημένα βενζόλια: με ίνα 65 μm PDMS/DVB, χρόνο εκχύλισης τα 30 min, θερμοκρασία εκχύλισης 35°C και με θερμοκρασία εισαγωγέα 250 °C.

Όπως προκύπτει από τα Σχήμα 4.30-4.31 οι περισσότερες ουσίες είχαν πλήρως εκροφηθεί στα 2 min. Όμως για τα καθαρίζει η ίνα και να μην υπάρχουν προβλήματα μεταφοράς ουσιών από την μια ανάλυση στην άλλη, επιλέχθηκαν τα 10 min ως χρόνος εκρόφησης.

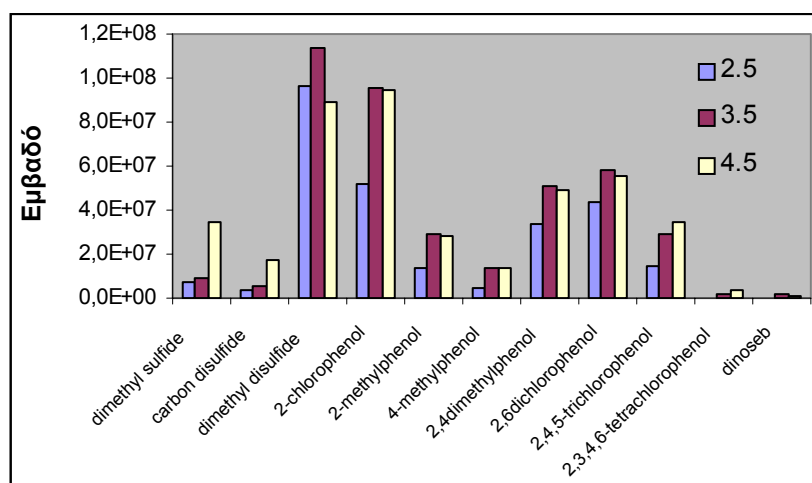


Σχήμα 4.31: Επίδραση του χρόνου εκρόφησης στις υποκατεστημένες φαινόλες και στις θειούχες ενώσεις: με ίνα 65 μm PDMS/DVB, χρόνο εκχύλισης τα 30 min, θερμοκρασία εκχύλισης 35°C και με θερμοκρασία εισαγωγέα 250 °C.

Σημαντικός παράγοντας για την εκρόφηση των ουσιών είναι και το μήκος, στο οποίο εισέρχεται η ίνα στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου. Γι' αυτό μελετήθηκαν τα εξής μήκη 2, 3.5 και 4.2 cm (με ίνα 65 μm PDMS/DVB, χρόνο εκχύλισης τα 30 min και θερμοκρασία εκχύλισης 35°C). Τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.32-4.33.



Σχήμα 4.32: Επίδραση του μήκους στο οποίο εισέρχεται στον εισαγωγέα η ίνα στην ανάκτηση των υποκατεστημένων βενζολίων: με ίνα 65 μm PDMS/DVB, χρόνο εκχύλισης τα 30 min και θερμοκρασία εκχύλισης 35°C.



Σχήμα 4.33: Επίδραση του μήκους στο οποίο εισέρχεται στον εισαγωγέα η ίνα στην ανάκτηση των θειούχων ενώσεων και των υποκατεστημένων φαινολών: με ίνα 65 μm PDMS/DVB, χρόνο εκχύλισης τα 30 min και θερμοκρασία εκχύλισης 35°C.

Όπως προκύπτει από τα Σχήματα 4.32-4.33 το μήκος 3.5 cm δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα για τις περισσότερες ουσίες.

Συμπερασματικά, οι καλύτερες ανακτήσεις για τις περισσότερες ουσίες αποκτήθηκαν χρησιμοποιώντας την ίνα 65 μm PDMS/DVB. Ο όγκος δείγματος προς όγκο υπερκείμενης φάσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν 25/15 mL. Η βέλτιστη θερμοκρασία

εκχύλισης ήταν 35°C, ο βέλτιστος χρόνος ήταν 30 min καθώς είχε επέλθει αποδεκτή κατάσταση ισορροπίας για τις περισσότερες ενώσεις και ο βέλτιστος χρόνος εκρόφησης βρέθηκε ότι ήταν 10min στους 250°C. Οι υψηλότερες ανακτήσεις για τις περισσότερες ενώσεις επιτεύχθηκαν με την προσθήκη άλατος (25 w/v % NaCl) σε pH 2.5 (προσθέτοντας κατάλληλο όγκο 0.1N H₂SO₄) και ανάδευση του δείγματος.

Οπότε η διαδικασία της SPME για την ανάλυση πρότυπων διαλυμάτων ήταν η εξής: Σε δοχείο 40 mL (Supelco) το οποίο κλείνει με βιδωτό καπάκι με septum από PTFE-silicon προστίθενταν 6.25 g NaCl, μαγνητική ράβδος ανάδευσης από PTFE και 25 mL υπερκάθαρου νερού. Στη συνέχεια γινόταν προσθήκη 25 μL προτύπων διαλυμάτων διαφόρων συγκεντρώσεων. Το δοχείο τοποθετούνταν σε υδατόλουτρο στους 35°C. Η ίνα βρισκόταν εκτεθειμένη στον υπερκείμενο όγκο πάνω από το δείγμα για 30 min, ενώ το δείγμα αναδευόταν με 1030 rpm. Στη συνέχεια, η ίνα επανατραβιόταν στη σύριγγα και η σύριγγα εισαγόταν στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου για 10 min στους 250 °C.

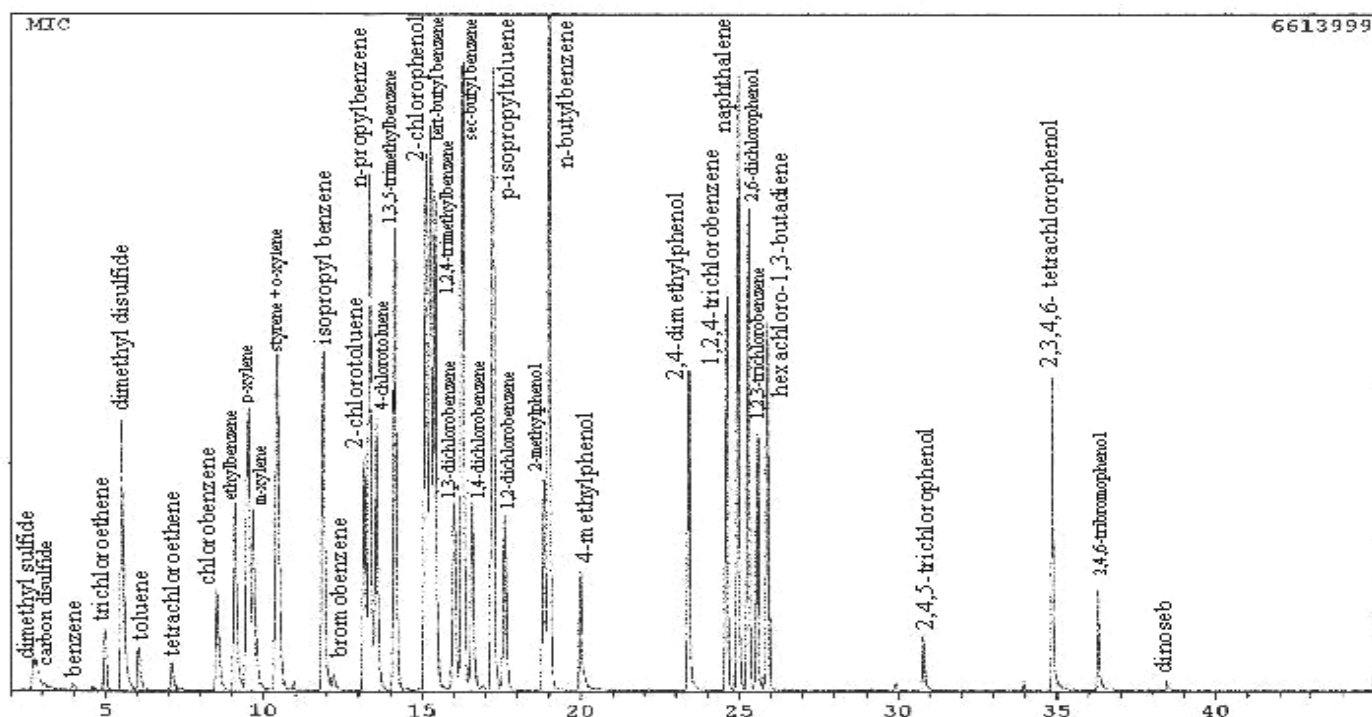
Η ίδια διαδικασία χρησιμοποιήθηκε και για την ανάλυση δειγμάτων από τα διάφορα στάδια επεξεργασίας λυμάτων σε βιολογικό καθαρισμό. Η διαφορά ήταν η εξής: αντί για υπερκάθαρο νερό εισαγόταν το δείγμα και αντί για 25 μL προτύπων διαλυμάτων εισαγόταν 25 μL εσωτερικού προτύπου.

Συνολικά οι βέλτιστες συνθήκες στον αέριο χρωματογράφο (GC/MS) καθώς και οι βέλτιστες συνθήκες για τη διαδικασία της SPME που προέκυψαν μετά από τα κατάλληλα πειράματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.5.

Πίνακας 4.5: Βέλτιστες συνθήκες του GC/MS και της SPME

Συνθήκες GC/MS	
Φέρον αέριο	Ήλιο, 1mL/min
Split mode	Splitless, 3 min
Χρωματογραφική στήλη	DB-5MS+DG. 30m + 10m Duragard, 0.25 mm εσ.διάμετρο, 0.25 μm πάχος στοιβάδας
Θερμοκρασία Εισαγωγή	250 °C
Θερμοκρασία Interface	300 °C
Θερμοκρασιακό Πρόγραμμα φούρνου	35°C για 1min, με 5°C/min στους 60°C για 2min, με 3°C/min στους 80°C για 2min, με 5°C/min στους 140°C και με 10°C/min στους 300°C για 1min
Ionization mode	Electron impact (EI) 70eV
Δυναμικό ανιχνευτή MS	1.4 KV
Σάρωση	45-300Amu με ρυθμό 0.5 scan/sec
Solvent delay	2 min
Software	CLASS 5000, GC-MS Solution
Συνθήκες SPME	
Μέθοδος SPME	HS-SPME
Ίνα	65 μm PDMS/DVB
Όγκος δείγματος προς όγκο υπερκείμενης φάσης	25/15 mL
pH	4
NaCl	6.25 g
Ανάδευση	1030 rpm
Χρόνος εκχύλισης	30 min
Θερμοκρασία εκχύλισης	35°C
Χρόνος εκρόφησης	10 min στους 250°C

Ένα τυπικό χρωματογράφημα των ουσιών που προσδιορίζονται με αυτή τη μέθοδο παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.34.



Σχήμα 4.34: Χρωματογράφημα, χρησιμοποιώντας HS-SPME-GC-MS MIC, ενός προτύπου διαλύματος 2 $\mu\text{g/L}$ μίγματος πτητικών αρωματικών ενώσεων, 400 $\mu\text{g/L}$ μίγματος φαινολών, 2 $\mu\text{g/L}$ dimethyl sulfide, 0.2 $\mu\text{g/L}$ dimethyl disulfide, 120 $\mu\text{g/L}$ carbon disulfide και 400 $\mu\text{g/L}$ surrogate standard.

4.2.2 Ποιοτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου

Τα όρια ανίχνευσης, τα όρια ποσοτικοποίησης της μεθόδου, η γραμμική περιοχή και η επαναληψιμότητα της μεθόδου παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.6.

Τα όρια ανίχνευσης για τις θειούχες ενώσεις κυμαινόταν από 0.06 μέχρι 270 ng/L , για τις πτητικές αρωματικές ενώσεις από 0.6 μέχρι 31 ng/L , και για το μίγμα των φαινολών από 0.033 μέχρι 17 $\mu\text{g/L}$. Η επαναληψιμότητα της μεθόδου ήταν πολύ καλή καθώς το RSD% κυμαινόταν από 0.5% μέχρι 12.1%.

Τα αποτελέσματα για τις σχετικές ανακτήσεις των ενώσεων στα δείγματα: ανεπεξέργαστο απόβλητο (είσοδος), στραγγίσματα από τις ταινιοφιλτρόπρεσες, πρωτοβάθμια εκροή, δευτεροβάθμια εκροή και χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή από τον βιολογικό καθαρισμό της πόλης των Χανίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.7. Οι σχετικές ανακτήσεις υπολογίστηκαν για spiked συγκεντρώσεις: 0.5 $\mu\text{g/L}$ μίγμα πτητικών οργανικών

ενώσεων, 50 µg/L μίγμα φαινολών, 0.1 µg/L dimethyl sulfide, 0.01 µg/L dimethyl disulfide, 50 µg/L carbon disulfide.

Πίνακας 4.6. Ποιοτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου.

Ένωση	Χρόνος Συγκράτησης (min)	Γραμμική Περιοχή (µg/L)	r ²	RSD %	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)
dimethyl sulfide	2.59	0.0025-0.250	0.996	5.6	0.0008	0.0025
carbon disulfide	2.69	1-250	0.999	3.6	0.27	0.9
Benzene	3.8	0.05-2.5	0.997	6.3	0.014	0.05
trichloroethene	4.5	0.1-5	0.998	5.2	0.033	0.1
dimethyl disulfide	5.4	0.00025-0.05	0.999	4.1	0.00006	0.00021
Toluene	5.9	0.1-2.5	0.992	2.4	0.023	0.08
tetrachloroethene	6.9	0.05-2.5	0.993	0.5	0.015	0.05
chlorobenzene	8.3	0.01-2.5	0.999	4.3	0.004	0.01
ethylbenzene	8.9	0.1-2.5	0.994	6.5	0.024	0.08
p-xylene	9.29	0.1-2.5	0.993	8.6	0.026	0.09
m-xylene	9.35	0.05-2.5	0.991	7.7	0.0026	0.009
styrene+o-xylene	10.2	0.025-2.5	0.992	4.2	0.0015	0.006
Isopropyl benzene	11.69	0.01-2.5	0.995	6.4	0.0006	0.002
bromobenzene	12	0.05-5	0.997	11.3	0.014	0.05
2-chlorotoluene	13	0.05-5	0.997	3.5	0.013	0.05
n-propylbenzene	13.17	0.1-2.5	0.998	7.1	0.023	0.08
4-chlorotoluene	13.35	0.1-5	0.998	8.5	0.033	0.1
1,3,5-trimethylbenzene	13.9	0.05-5	0.999	3.6	0.014	0.05
2-chlorophenol	14.9	5-250	0.997	3.2	1.23	4.1
tert-butyl benzene	15.06	0.1-5	0.999	6.8	0.025	0.09
1,2,4-trimethylbenzene	15.19	0.1-5	0.998	9.1	0.026	0.09
1,3-dichlorobenzene	15.8	0.1-5	0.999	7.6	0.027	0.09
sec-butyl benzene	16.06	0.05-2.5	0.999	5.3	0.01	0.03
1,4-dichlorobenzene	16.39	0.1-5	0.999	1.3	0.028	0.09
p-isopropyltoluene	17.03	0.05-5	0.999	2.4	0.012	0.03
1,2-dichlorobenzene	17.4	0.1-5	0.999	1.2	0.024	0.08
2-methylphenol	18.7	5-500	0.996	0.9	1.12	3.6
n-butylbenzene	18.89	0.05-5	0.999	5.6	0.016	0.05
4-methylphenol	19.97	5-1000	0.998	4.8	1.21	4
2,4-dimethylphenol	23.2	5-1000	0.998	2.8	1.25	4.2
1,2,4-trichlorobenzene	24.4	0.1-10	0.998	4.6	0.027	0.09
naphthalene	24.8	0.05-2.5	0.995	7.9	0.013	0.05
2,6-dichlorophenol	25.46	5-250	0.995	5.5	1.23	4.1
1,2,3-trichlorobenzene	25.75	0.1-10	0.998	8.5	0.026	0.09
Hexachloro-1,3-butadiene	25.78	0.1-10	0.998	3.2	0.031	0.1
2,4,5-trichlorophenol	30.7	5-250	0.993	3.4	1.25	4.2
2,3,4,6-tetrachlorophenol	34.86	5-250	0.998	7.8	1.26	4.2
Dinoseb	38	50-500	0.999	12.1	17	50

Πίνακας 4.7: Το ποσοστό της σχετικής ανάκτησης για spiked συγκεντρώσεις: 0.5 µg/L μίγμα πτητικών οργανικών ενώσεων, 50 µg/L μίγμα φαινολών, 0.1 µg/L dimethyl sulfide, 0.01 µg/L dimethyl disulfide, 50 µg/L carbon disulfide. Για κάθε δείγμα έγιναν τρεις επαναλύσεις.

Ένωση	Ανεπεξέργαστο απόβλητο	Στραγγίσματα	Πρωτοβάθμια εκροή	Δευτεροβάθμια εκροή	Χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή
dimethyl sulfide	63	57	62	118	118
carbon disulfide	89	54	74	101	106
Benzene	62	50	64	118	80
trichloroethene	64	58	69	104	80
dimethyl disulfide	76	60	62	105	77
Toluene	66	65	66	102	80
tetrachloroethene	65	58	62	106	118
chlorobenzene	66	65	65	84	85
ethylbenzene	61	62	63	102	101
p-xylene	59	65	66	101	113
m-xylene	60	88	68	109	72
styrene+o-xylene	93	68	67	113	80
Isopropyl benzene	63	62	75	105	107
bromobenzene	67	64	63	104	110
2-chlorotoluene	77	70	79	81	101
n-propylbenzene	68	61	71	113	105
4-chlorotoluene	80	69	73	79	85
1,3,5-trimethylbenzene	90	67	69	99	88
2-chlorophenol	99	65	64	81	72
tert-butyl benzene	68	62	63	109	104
1,2,4-trimethylbenzene	63	55	67	98	102
1,3-dichlorobenzene	73	64	64	100	89
sec-butyl benzene	60	54	63	94	93
1,4-dichlorobenzene	72	67	73	95	90
p-isopropyltoluene	60	55	60	97	93
1,2-dichlorobenzene	70	61	64	99	89
2-methylphenol	99	67	69	97	92
n-butylbenzene	76	65	68	115	94
4-methylphenol	111	66	97	98	94
2,4-dimethylphenol	93	64	84	88	51
1,2,4-trichlorobenzene	64	66	71	100	94
naphthalene	86	59	67	97	93
2,6-dichlorophenol	99	63	78	73	69
1,2,3-trichlorobenzene	64	54	66	100	92
Hexachloro-1,3-butadiene	67	59	60	99	106
2,4,5-trichlorophenol	67	52	65	84	91
2,3,4,6-tetrachlorophenol	80	81	80	83	93
Dinoseb	62	57	74	72	70

Οι σχετικές ανακτήσεις των ενώσεων στα δείγματα από τη δευτεροβάθμια εκροή και τη χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή ήταν υψηλές καθώς κυμαινόταν από 70% μέχρι 118%. Οι ανακτήσεις των ενώσεων στα δείγματα από το ανεπεξέργαστο απόβλητο, την πρωτοβάθμια εκροή και τα στραγγίσματα από τις ταινιοφιλτρόπρεσες κυμαινόταν από 50% μέχρι 111%. Λόγω των χαμηλών ανακτήσεων σε αυτά τα δείγματα, για την ποσοτικοποίηση των ουσιών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του standard addition.

4.2.3 Εφαρμογή της μεθόδου σε δείγματα

Η μέθοδος SPME που αναπτύχθηκε εφαρμόστηκε για την ανάλυση των εξής δειγμάτων: ανεπεξέργαστο απόβλητο (είσοδος), στραγγίσματα από τις ταινιοφιλτρόπρεσες, πρωτοβάθμια εκροή, δευτεροβάθμια εκροή και χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή από τον βιολογικό καθαρισμό της πόλης των Χανίων (Κρήτη). Οι δειγματοληψίες ξεκίνησαν τον Ιούλιο 2005 και γινόταν κάθε μήνα. Επίσης, αναλύθηκαν δείγματα από το ανεπεξέργαστο απόβλητο και δευτεροβάθμια εκροή από βιολογικό καθαρισμό του Πολυτεχνείου Κρήτης. Επίσης, η μέθοδος εφαρμόστηκε σε δείγματα εισόδου και εξόδου από MBR, που ήταν εγκατεστημένος στο Ρέθυμνο.

Γινόταν μετρήσεις του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (chemical oxygen demand, (COD)), των ολικών αιωρούμενων στερεών, του pH των δειγμάτων και των NH_4^+ σε δείγματα από χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στους Πίνακες 5- 8 στο Παράρτημα Ε.

Οι τιμές του COD, των ολικών αιωρούμενων στερεών, του pH των δειγμάτων και των NH_4^+ σε δείγματα από χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή όπως προκύπτουν από τους Πίνακες 5- 8 στο Παράρτημα Ε, ήταν χαρακτηριστικές των αστικών λυμάτων.

Οι αναλύσεις των δειγμάτων στο ανεπεξέργαστο απόβλητο (είσοδος), στραγγίσματα από τις ταινιοφιλτρόπρεσες, πρωτοβάθμια εκροή, δευτεροβάθμια εκροή και χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή από τον βιολογικό καθαρισμό της πόλης των Χανίων (Κρήτη), παρουσιάζονται στους Πίνακες 9- 14 στο Παράρτημα Ε.

Το εύρος των συγκεντρώσεων των ενώσεων που βρέθηκαν στα δείγματα από ανεπεξέργαστο απόβλητο (είσοδος), στραγγίσματα από τις ταινιοφιλτρόπρεσες, πρωτοβάθμια εκροή, δευτεροβάθμια εκροή και χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή από τον

βιολογικό καθαρισμό της πόλης των Χανίων (Κρήτη) καθώς και οι μέσες τιμές των μετρήσεων, παρουσιάζονται στους Πίνακες 4.8 και 4.9 αντίστοιχα

Πίνακας 4.8: Εύρος συγκεντρώσεων

Ένωση	Ανεπεξέργαστο απόβλητο (μg/L)	Στραγγίσματα (μg/L)	Πρωτοβάθμια εκροή (μg/L)	Δευτεροβάθμια εκροή (μg/L)	Χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή (μg/L)
dimethyl sulfide	ΔΑ-0.064	ΔΑ-0.041	ΔΑ-0.0095	ΔΑ-0.0066	ΔΑ
carbon disulfide	ΔΑ-1.37	ΔΑ-9.9	ΔΑ-1.86	ΔΑ	ΔΑ
benzene	ΔΑ-0.33	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
trichloroethene	ΔΑ-3.2	ΔΑ-0.34	ΔΑ-1.5	ΔΑ-0.27	ΔΑ-0.32
dimethyl disulfide	ΔΑ-0.0085	ΔΑ-0.0034	ΔΑ-0.0026	ΔΑ	ΔΑ
toluene	1.6-7.17	44.6-413.4	3.57-19.2	ΔΠ-0.49	ΔΑ-0.65
tetrachloroethene	0.73-9.6	ΔΑ-0.7	0.24-4.2	ΔΑ-0.96	ΔΑ-0.62
ethylbenzene	0.08-0.79	ΔΑ-0.3	0.07-1.39	ΔΑ-0.026	ΔΑ-ΔΠ
p-xylene	ΔΑ-3.04	ΔΑ-1.34	ΔΑ-4.59	ΔΑ-ΔΠ	ΔΑ-ΔΠ
m-xylene	ΔΑ-3.85	ΔΑ	ΔΑ-4.6	ΔΑ-ΔΠ	ΔΑ-ΔΠ
styrene+o-xylene	ΔΠ-0.78	ΔΠ-0.57	ΔΠ-2.5	ΔΑ-0.06	ΔΑ-0.067
isopropyl benzene	ΔΑ-0.19	ΔΑ-0.36	ΔΑ-0.36	ΔΑ-0.11	ΔΑ-0.08
n-propylbenzene	ΔΑ-0.15	ΔΑ-0.12	ΔΑ-1.95	ΔΑ-ΔΠ	ΔΑ
1,3,5-trimethylbenzene	ΔΑ-0.42	ΔΑ-1.16	ΔΑ-6.7	ΔΑ-ΔΠ	ΔΑ-ΔΠ
tert-butyl benzene	ΔΑ-0.58	ΔΑ	ΔΑ-0.28	ΔΑ	ΔΑ
1,2,4-trimethylbenzene	ΔΑ-1.88	ΔΑ-0.9	ΔΑ-32.2	ΔΑ-ΔΠ	ΔΑ-ΔΠ
sec-butyl benzene	ΔΑ-0.08	ΔΑ-ΔΠ	ΔΑ-0.75	ΔΑ	ΔΑ
p-isopropyltoluene	ΔΑ-30.89	ΔΑ-20	ΔΑ-77	ΔΑ-0.35	ΔΑ
2-methylphenol	ΔΑ-13	ΔΑ	ΔΑ-420	ΔΑ	ΔΑ
n-butylbenzene	ΔΑ-0.62	ΔΑ-1.36	ΔΑ-5.87	ΔΑ-0.12	ΔΑ
4-methylphenol	ΔΑ-150	ΔΑ-4000	ΔΑ-838	ΔΑ	ΔΑ
1,2,4-trichlorobenzene	ΔΑ-1.38	ΔΑ	ΔΑ-1.7	ΔΑ	ΔΑ
naphthalene	0.15-1	ΔΠ-0.9	0.4-25.8	ΔΑ-ΔΠ	ΔΑ-ΔΠ
2,6-dichlorophenol	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ-60	ΔΑ	ΔΑ
1,2,3-trichlorobenzene	ΔΑ-0.65	ΔΑ	ΔΑ-1.74	ΔΑ	ΔΑ
2,4,5-trichlorophenol	ΔΑ-40	ΔΑ	ΔΑ-63	ΔΑ	ΔΑ

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύθηκε

ΔΠ: Δεν Ποσοτικοποιήθηκε

Πίνακας 4.9: Μέσες τιμές συγκεντρώσεων

Ένωση	Ανεπεξέργαστο απόβλητο (μg/L)	Στραγγίσματα (μg/L)	Πρωτοβάθμια εκροή (μg/L)	Δευτεροβάθμια εκροή (μg/L)	Χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή (μg/L)
dimethyl sulfide	0.0075	0.0168	0.0065	0.0052	ΔΑ
carbon disulfide	1.33	5.6	1.36	ΔΑ	ΔΑ
benzene	0.055	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
trichloroethene	1.65	0.34	0.8	0.045	0.05
dimethyl disulfide	0.0019	0.0006	0.0008	ΔΑ	ΔΑ
toluene	3.91	137.5	9.66	0.098	0.226
tetrachloroethene	3.12	0.27	1.12	0.44	0.24
ethylbenzene	0.28	0.086	0.56	0.004	ΔΑ
p-xylene	1.13	0.41	1.62	ΔΑ	ΔΑ
m-xylene	0.68	ΔΑ	1.46	ΔΑ	ΔΑ
styrene+o-xylene	0.195	0.21	0.7	0.02	0.04
isopropyl benzene	0.04	0.1	0.11	0.02	0.01
n-propylbenzene	0.03	0.02	0.53	ΔΑ	ΔΑ
1,3,5-trimethylbenzene	0.1	0.27	1.9	ΔΑ	ΔΑ
tert-butyl benzene	0.097	ΔΑ	0.047	ΔΑ	ΔΑ
1,2,4-trimethylbenzene	0.67	0.196	8.1	ΔΑ	ΔΑ
sec-butyl benzene	0.03	ΔΑ	0.22	ΔΑ	ΔΑ
p-isopropyltoluene	13.39	5.36	27.12	0.093	ΔΑ
2-methylphenol	2.16	ΔΑ	73.3	ΔΑ	ΔΑ
n-butylbenzene	0.14	0.34	1.98	0.055	ΔΑ
4-methylphenol	44.28	1701.34	254.67	ΔΑ	ΔΑ
1,2,4-trichlorobenzene	0.23	ΔΑ	0.28	ΔΑ	ΔΑ
naphthalene	0.455	0.2	5.46	ΔΑ	ΔΑ
2,6-dichlorophenol	ΔΑ	ΔΑ	10	ΔΑ	ΔΑ
1,2,3-trichlorobenzene	0.1	ΔΑ	0.29	ΔΑ	ΔΑ
2,4,5-trichlorophenol	6.67	ΔΑ	10.5	ΔΑ	ΔΑ

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύθηκε

ΔΠ: Δεν Ποσοτικοποιήθηκε

Οι θειούχες ενώσεις βρέθηκαν στο ανεπεξέργαστο απόβλητο και στην πρωτοβάθμια εκροή σε χαμηλές συγκεντρώσεις (ng/L). Επίσης, τα αλκυλ- υποκατεστημένα βενζόλια, ναφθαλένιο, τετράχλωροεθυλένιο, τριχλωροεθυλένιο και τολουόλιο ανιχνεύθηκαν σε όλα τα δείγματα (σε επίπεδα μg/L). Η 2-χλωρο-φαινόλη και η 4-μεθυλ-φαινόλη ανιχνεύθηκαν στο ανεπεξέργαστο απόβλητο, αλλά η 4-μεθυλ-φαινόλη βρέθηκε σε αρκετά υψηλή συγκέντρωση (100 μg/L). Επίσης, παρατηρήθηκε ότι οι συγκεντρώσεις όλων των ουσιών μειωνόταν από το ανεπεξέργαστο απόβλητο στην χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή.

Οι αναλύσεις των δειγμάτων στο ανεπεξέργαστο απόβλητο (είσοδος), και δευτεροβάθμια εκροή από τον βιολογικό καθαρισμό του Πολυτεχνείου Κρήτης, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.10.

Πίνακας 4.10: Ανάλυση δειγμάτων από ανεπεξέργαστο απόβλητο, και δευτεροβάθμια εκροή από τον βιολογικό καθαρισμό του Πολυτεχνείου Κρήτης (Δειγματοληψία: 25-7-2005)

Ένωση	Ανεπεξέργαστο απόβλητο (μg/L)	Δευτεροβάθμια εκροή (μg/L)
dimethyl sulfide	0.0224	0.0131
carbon disulfide	13.38	ΔΑ
dimethyl disulfide	ΔΑ	0.0002
toluene	15.16	0.61
m-xylene	4.81	5.94
styrene+o-xylene	0.03	0.03
p-isopropyltoluene	0.24	0.07
n-butylbenzene	ΔΑ	0.1
4-methylphenol	745.7	ΔΑ
naphthalene	ΔΠ	0.09

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύθηκε

ΔΠ: Δεν Ποσοτικοποιήθηκε

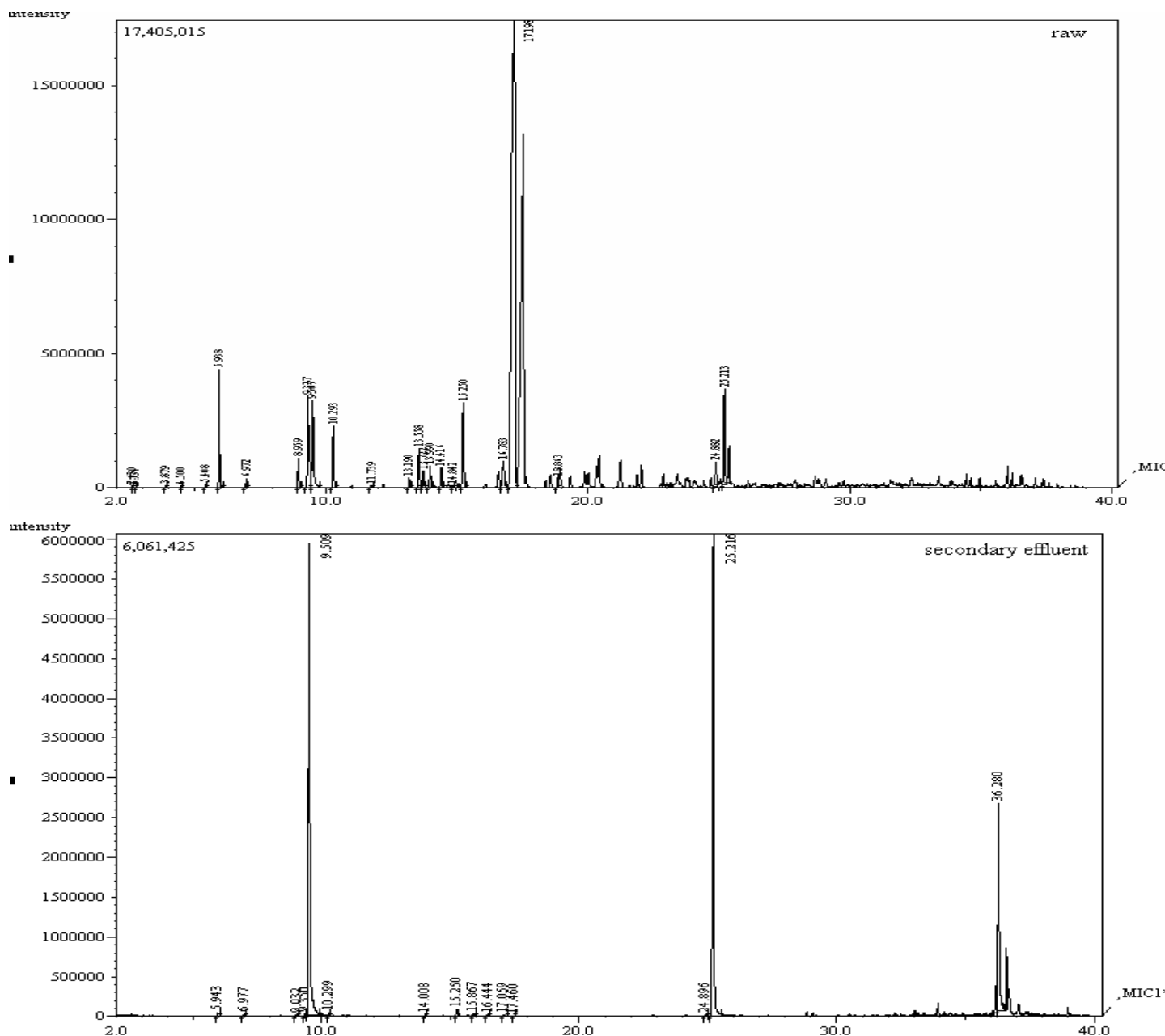
Οι αναλύσεις των δειγμάτων στην είσοδο μεμβράνης υπερδιήθησης (δευτεροβάθμια εκροή), και έξοδο μεμβράνης υπερδιήθησης από τον βιολογικό καθαρισμό στο Ρέθυμνο, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.11.

Πίνακας 4.11: Ανάλυση δειγμάτων στην είσοδο MBR (δευτεροβάθμια εκροή), και έξοδο MBR από τον βιολογικό καθαρισμό στο Ρέθυμνο (Δειγματοληψία: 3-4-2006)

Ένωση	Είσοδος μεμβράνης υπερδιήθησης (μg/L)	Έξοδος μεμβράνης υπερδιήθησης (μg/L)
toluene	0.49	0.39
tetrachloroethene	0.16	0.15
styrene+o-xylene	0.05	0.09
1,3-dichlorobenzene	ΔΑ	0.26

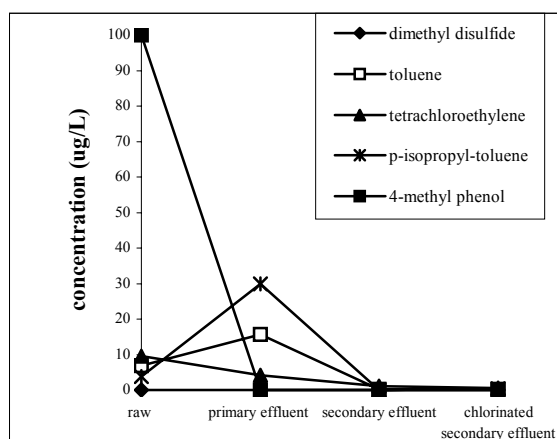
ΔΑ: Δεν Ανιχνεύθηκε

Τα χρωματογραφήματα από την ανάλυση σε ανεπεξέργαστο απόβλητο και δευτεροβάθμια εκροή από τον βιολογικό καθαρισμό των Χανίων, παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.35



Σχήμα 4.35: Χρωματογράφημα χρησιμοποιώντας HS-SPME-GC-MS για την ανάλυση ανεπεξέργαστου απόβλητου (raw) και δευτεροβάθμιας εκροής (secondary effluent) από τον βιολογικό καθαρισμό των Χανίων.

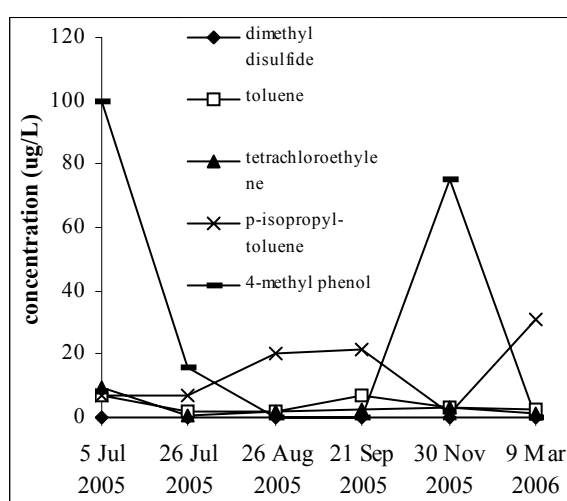
Οι μεταβολές στις συγκεντρώσεις των διμεθυλ- δισουλφίδιο (dimethyl disulfide), τολουολίου (toluene), τετραχλωροαιθυλενίου (tetrachloroethylene), π-ισοπροπυλ- τολουολίου (p-isopropyl-toluene) και 4-μεθυλ-φαινόλης (4-methyl phenol), κατά τη διάρκεια της διαδικασίας επεξεργασίας στον βιολογικό καθαρισμό των Χανίων στις 5 Ιουλίου 2005, παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.36.



Σχήμα 4.36: Μεταβολές στις συγκεντρώσεις των dimethyl disulfide, toluene, tetrachloroethylene, p-isopropyl-toluene και 4-methyl phenol, κατά τη διάρκεια της διαδικασίας επεξεργασίας στον βιολογικό καθαρισμό των Χανίων στις 5 Ιουλίου 2005.

Όπως παρατηρείται στο σχήμα 4.36 υπάρχει μείωση των συγκεντρώσεων όλων των ενώσεων μετά τη βιολογική επεξεργασία.

Οι μεταβολές στις συγκεντρώσεις των διμεθυλ- δισουλφίδιο (dimethyl disulfide), τολουολίου (toluene), τετραχλωροαιθυλενίου (tetrachloroethylene), π-ισοπροπυλ-τολουολίου (p-isopropyl-toluene) και 4-μεθυλ-φαινόλης (4-methyl phenol), στο ανεπεξέργαστο απόβλητο από τον βιολογικό καθαρισμό των Χανίων από τον Ιούλιο 2005 μέχρι τον Μάρτιο 2006, μελετήθηκαν και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.37.



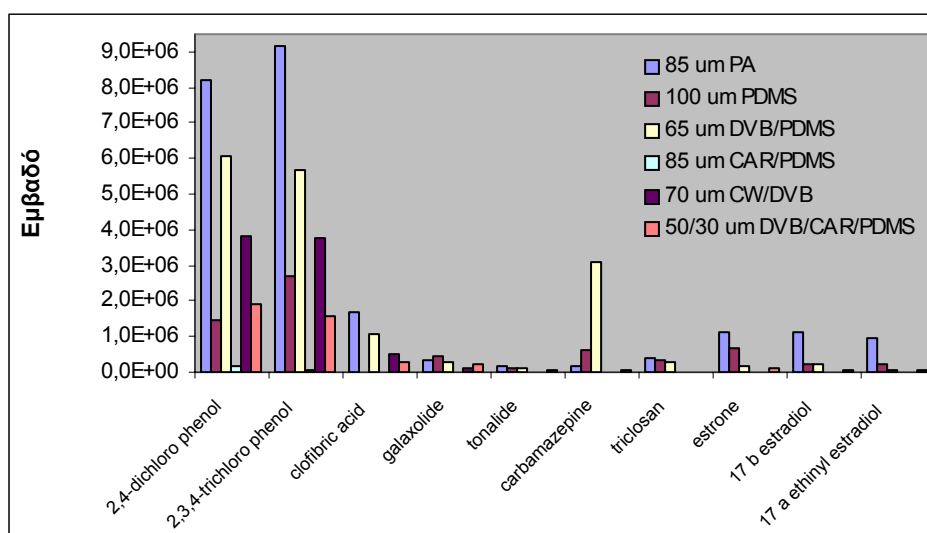
Σχήμα 4.37: Μεταβολές στις συγκεντρώσεις των dimethyl disulfide, toluene, tetrachloroethylene, p-isopropyl-toluene και 4-methyl phenol, στο ανεπεξέργαστο απόβλητο από τον βιολογικό καθαρισμό των Χανίων από τον Ιούλιο 2005 μέχρι τον Μάρτιο 2006.

Όπως παρατηρείται από το Σχήμα 4.37 οι μεγαλύτερες μεταβολές στις συγκεντρώσεις, στους διάφορους μήνες παρατηρούνται για την 4-methyl phenol.

4.3 Ανάλυση ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών σε εκροές βιολογικών καθαρισμών χρησιμοποιώντας direct SPME

4.3.1 Βελτιστοποίηση συνθηκών SPME

Οι τύποι ίνας που χρησιμοποιήθηκαν για τη βελτιστοποίηση της SPME ήταν: 85 μm PA, 100 μm PDMS, 70 μm CW/DVB, 65 μm PDMS/DVB, 85 μm CAR/PDMS, και 50/30 μm DVB/CAR/PDMS (χρησιμοποιώντας χρόνο εκχύλισης 30 min και θερμοκρασία εκχύλισης 35°C). Τα αποτελέσματα των δοκιμών παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.38.

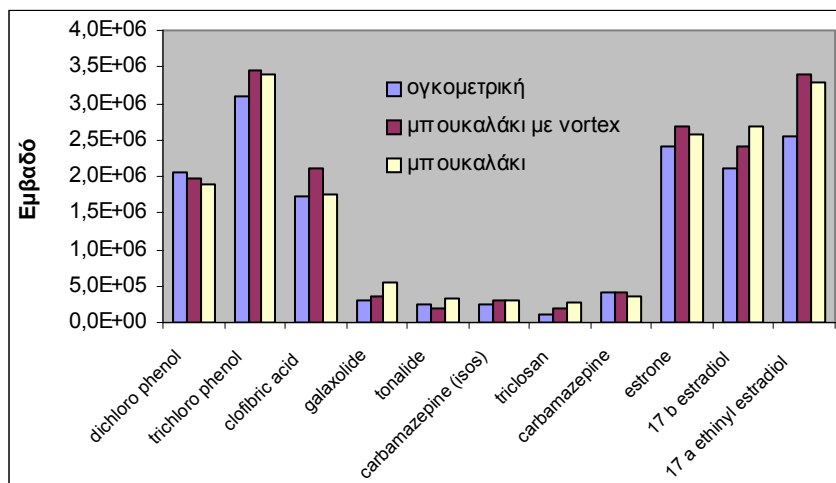


Σχήμα 4.38: Αποτελεσματικότητα εκχύλισης των διαφόρων ινών: με χρόνο εκχύλισης 30 min στους 35°C.

Όπως προκύπτει από Σχήμα 4.38 οι καλύτερες ανακτήσεις για τις περισσότερες ουσίες αποκτήθηκαν με την ίνα 85 μm PA, εκτός της carbamazepine για την οποία οι καλύτερες ανακτήσεις αποκτήθηκαν με την ίνα 65 μm DVB/PDMS.

Ένας πολύ σημαντικός παράγοντας για την επαναληψιμότητα των μετρήσεων ήταν η επιλογή του τρόπου προετοιμασίας των προτύπων διαλυμάτων και των δειγμάτων. Επειδή οι περισσότερες ουσίες έχουν μικρή διαλυτότητα στο νερό απαιτούνταν πολύ καλή ανάδευση των πρότυπων διαλυμάτων όταν προστίθενταν στο υπερκάθαρο νερό. Γι' αυτό

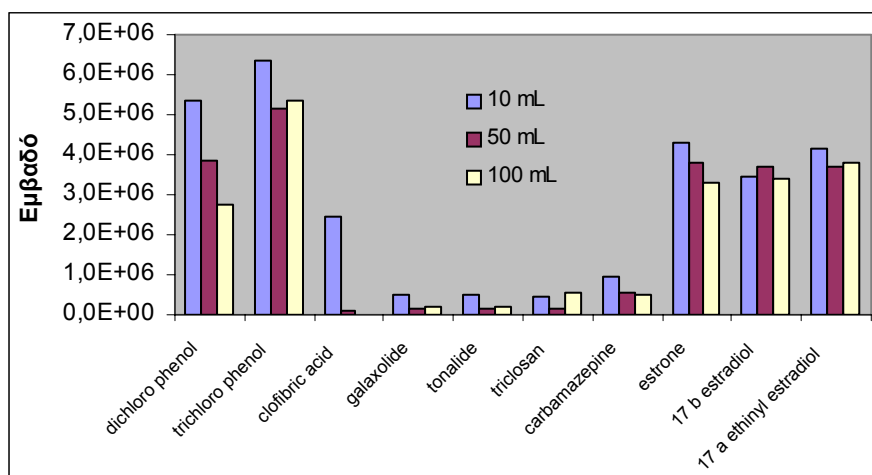
διερευνήθηκαν οι εξής τρόποι: α) παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων σε ογκομετρική φιάλη, ανάδευση και στη συνέχεια μεταφορά τους στο δοχείο της SPME για ανάλυση, β) παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων στο δοχείο της SPME για ανάλυση και ανάδευση με vortex για 1 min και γ) παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων στο δοχείο της SPME για ανάλυση και ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα για 1 min. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων που προέκυψαν παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.39.



Σχήμα 3.35: Επίδραση του τρόπου προετοιμασίας του δείγματος στην ανάκτηση των ουσιών: με ίνα 85 μm PA, χρόνο εκχύλισης 30 min και θερμοκρασία εκχύλισης 35°C.

Όπως προκύπτει από το Σχήμα 4.39 ο καλύτερος τρόπος προετοιμασίας για τις περισσότερες ενώσεις είναι η παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων στο δοχείο της SPME για ανάλυση και ανάδευση με vortex για 1 min.

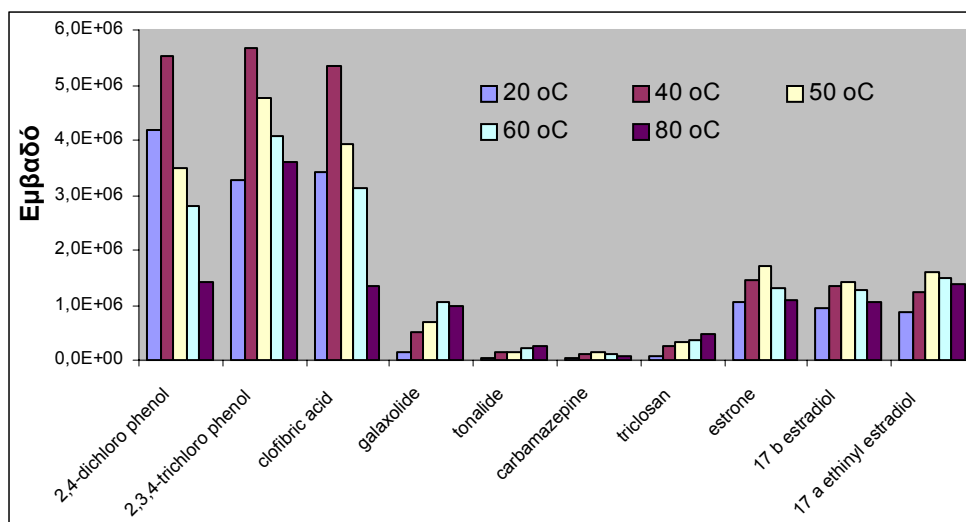
Ο όγκος του δείγματος που χρησιμοποιείται για την ανάλυση των ουσιών είναι σημαντική παράμετρος. Γι' αυτό μελετήθηκαν οι εξής όγκοι δείγματος: 10 mL σε δοχείο όγκου 14 mL, 50 mL σε δοχείο όγκου 60 mL και 100 mL σε δοχείο όγκου 120 mL. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.40.



Σχήμα 4.40: Επίδραση του όγκου του δείγματος: με ίνα 85 μm PA, χρόνο εκχύλισης 30 min και θερμοκρασία εκχύλισης 35°C

Όπως προκύπτει από το Σχήμα 4.40 για τις περισσότερες ουσίες χρησιμοποιώντας όγκο δείγματος 10 mL σε δοχείο όγκου 14 mL προκύπτουν οι καλύτερες ανακτήσεις.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας εκχύλισης στην ανάκτηση των ουσιών. Η θερμοκρασία εκχύλισης αυξήθηκε από τους 20°C μέχρι τους 80°C, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.41.

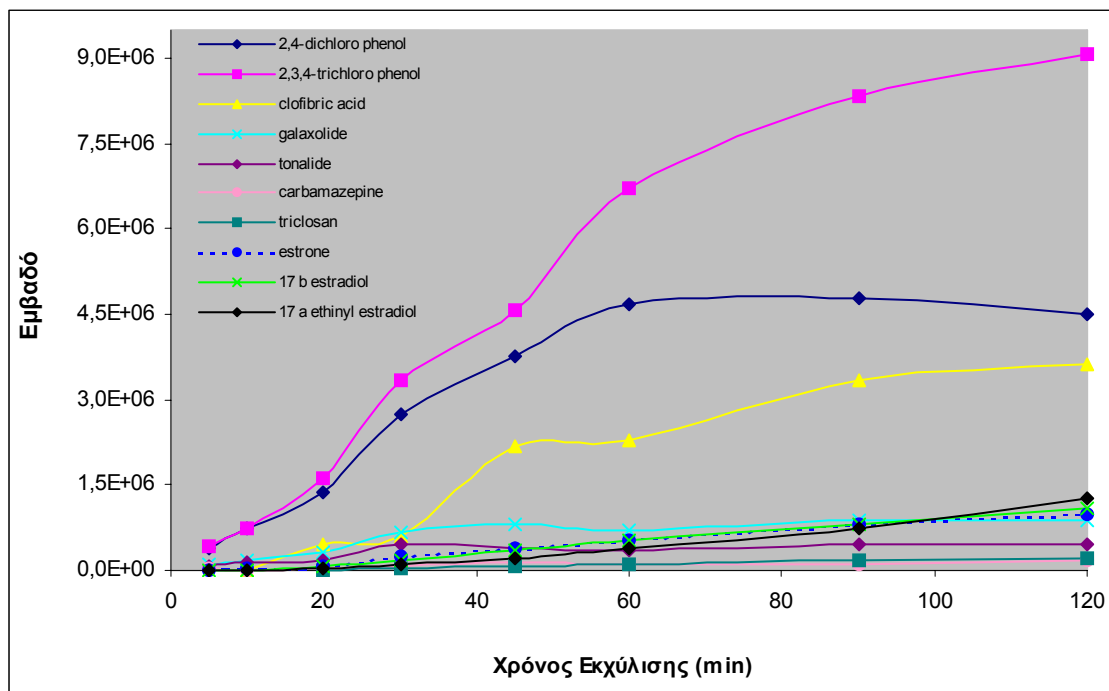


Σχήμα 4.41: Επίδραση της θερμοκρασίας εκχύλισης στην αποτελεσματικότητα της εκχύλισης: με ίνα 85 μm PA και χρόνο εκχύλισης 30 min.

Όπως προκύπτει από το Σχήμα 4.41 οι υψηλότερες ανακτήσεις για τις 2,4-dichloro phenol, 2,3,4-trichloro phenol και clofibric acid παρατηρήθηκαν στους 40°C και καθώς ανέβαινε η θερμοκρασία μειωνόταν οι ανακτήσεις τους. Για τις estrone, 17-β-estradiol, 17-α-ethinyl estradiol και carbamazepine οι υψηλότερες ανακτήσεις παρατηρήθηκαν στους

50°C και καθώς ανέβαινε η θερμοκρασία μειωνόταν οι ανακτήσεις τους. Για τα galaxolide και tonalide, οι υψηλότερες ανακτήσεις παρατηρήθηκαν στους 60°C, ενώ για το triclosan στους 80°C. Οπότε επιλέχθηκε ως θερμοκρασία εκχύλισης οι 50°C.

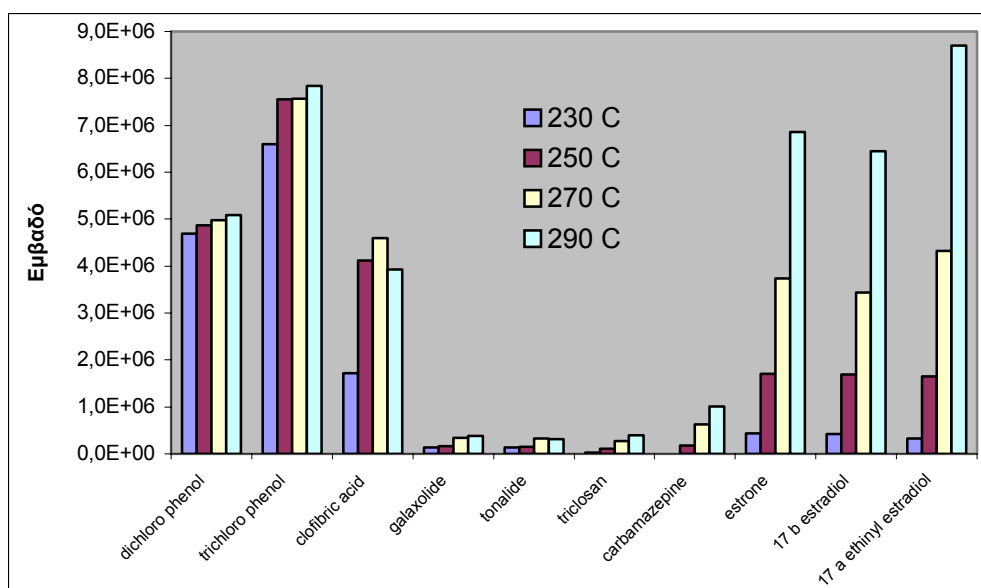
Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου εκχύλισης στην αποτελεσματικότητα της εκχύλισης. Ο χρόνος εκχύλισης αυξήθηκε από τα 5 μέχρι 120 min με θερμοκρασία εκχύλισης στους 50°C όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.42.



Σχήμα 4.42: Επίδραση του χρόνου εκχύλισης στην αποτελεσματικότητα της εκχύλισης με ίνα 85 μm PA, και θερμοκρασία εκχύλισης 50°C.

Όπως προκύπτει από το Σχήμα 4.42 για τις περισσότερες ενώσεις είχε επέλθει αποδεκτή κατάσταση ισορροπίας στα 60 min. Για τις ουσίες που δεν είχε επέλθει κατάσταση ισορροπίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως χρόνος εκχύλισης τα 60 min, εφόσον παραμένει πάντα σταθερός τόσο στην ανάλυση των δειγμάτων, όσο και των πρότυπων διαλυμάτων. Οπότε, ως βέλτιστος χρόνος εκχύλισης επιλέχθηκαν τα 60 min.

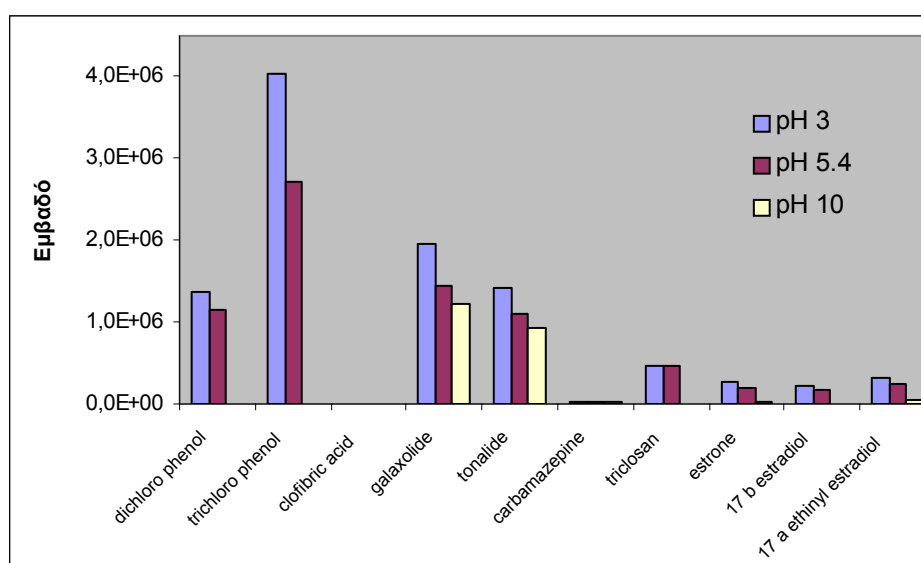
Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας του εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου στην ανάκτηση των ουσιών. Η θερμοκρασία του εισαγωγέα αυξήθηκε από τους 230°C μέχρι τους 290°C με χρόνο εκχύλισης τα 60 min. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.43.



Σχήμα 4.43: Επίδραση της θερμοκρασίας του εισαγωγέα στην αποτελεσματικότητα της εκχύλισης: με ίνα 85 μm PA, χρόνο εκχύλισης 60 min και θερμοκρασία εκχύλισης 50°C.

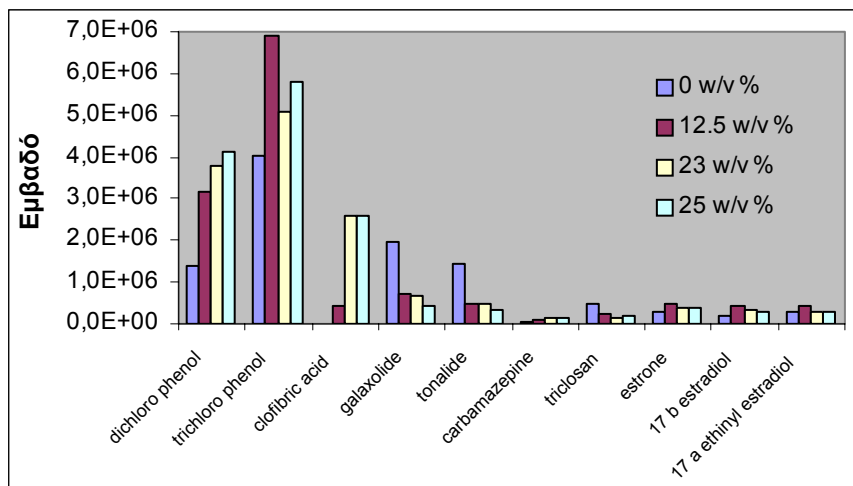
Όπως προκύπτει από το Σχήμα 4.43 οι υψηλότερες ανακτήσεις για τις περισσότερες ουσίες παρατηρήθηκαν στους 290 °C, με χρόνο εκχύλιση τα 30 min. Οπότε η θερμοκρασία του εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου επιλέχθηκε να είναι στους 250 °C.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση του pH στην ανάκτηση των ουσιών και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.44. Το clofibric acid δεν εκχυλίζεται επειδή δεν είχε γίνει προσθήκη άλατος. Όπως προκύπτει από το Σχήμα 4.44 οι καλύτερες ανακτήσεις για τις περισσότερες ουσίες παρατηρούνται σε pH 3, προσθέτοντας κατάλληλο όγκο 0.1N H_2SO_4 .



Σχήμα 4.44: Επίδραση του pH στην ανάκτηση: με ίνα 85 μm PA, χρόνο εκχύλισης 60 min και θερμοκρασία εκχύλισης 50°C

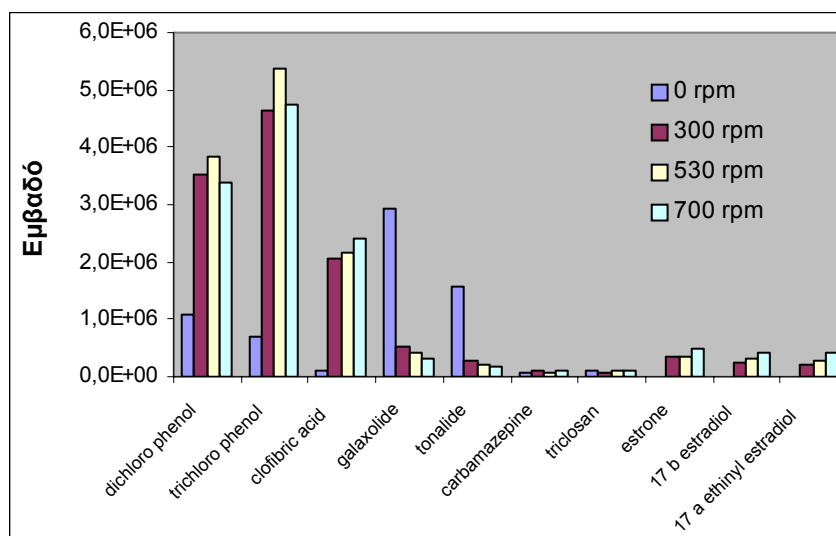
Μελετήθηκε η προσθήκη άλατος NaCl στην ανάκτηση των ουσιών. Οι συγκεντρώσεις του NaCl που μελετήθηκαν ήταν 0, 12.5, 23 και 25 % w/v. Τα αποτελέσματα της επίδρασης του NaCl παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.45.



Σχήμα 4.45: Επίδραση της προσθήκης άλατος: με ίνα 85 μm PA, χρόνο εκχύλισης 60 min και θερμοκρασία εκχύλισης 50°C.

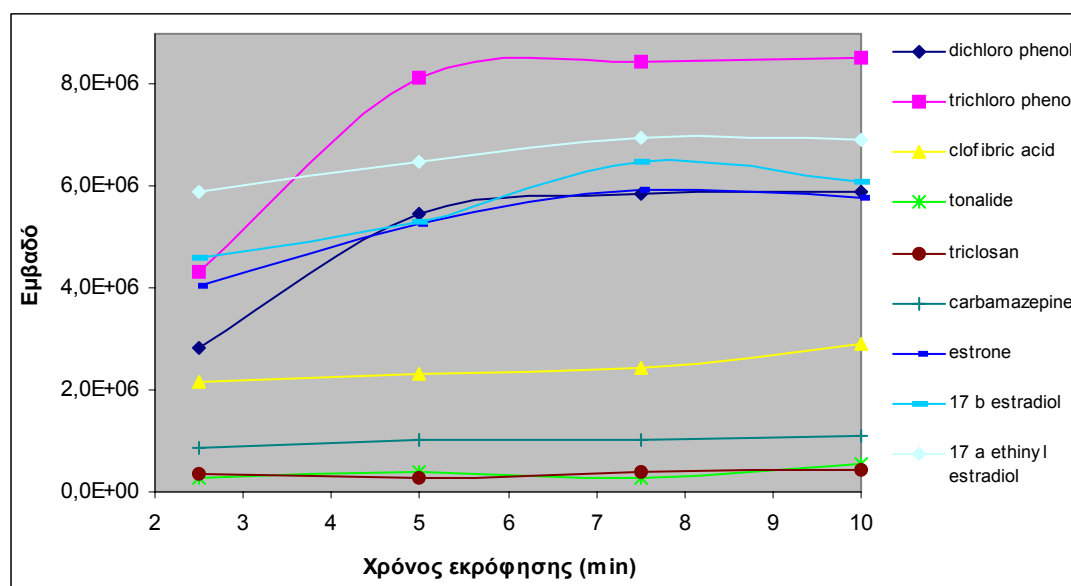
Η προσθήκη άλατος βοηθάει την ανάκτηση των περισσότερων ουσιών και κυρίως του clofibric acid. Η προσθήκη άλατος 23 και 25 % w/v (το 25% είναι κορεσμένο διάλυμα) δεν προκαλεί σημαντικές διαφορές στην ανάκτηση των περισσότερων ουσιών. Οπότε επιλέχθηκε η συγκέντρωση 23 % w/v, για να προστατεύεται περισσότερο η ίνα από την φθορά, γιατί οι μεγάλες συγκεντρώσεις άλατος καταστρέφουν την ίνα.

Η ανάδευση βοηθάει την εκχύλιση των ουσιών, οπότε μελετήθηκαν οι εξής συνθήκες ανάδευσης: 0, 300, 530 και 700 rpm. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.46. Όπως προκύπτει από το Σχήμα 4.46 για τις περισσότερες ουσίες οι καλύτερες ανακτήσεις αποκτήθηκαν για ανάδευση στις 700 rpm. Επειδή αυτή η ανάδευση ήταν πολύ ισχυρή και δεν γινόταν με ομαλό τρόπο δεν υπήρχε καλή επαναληψιμότητα στις μετρήσεις. Γι' αυτό επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί μικρότερη ανάδευση και αυτή ήταν οι 530 rpm, όπου γινόταν σωστή ανάδευση και τα αποτελέσματα ήταν επαναλήψιμα.



Σχήμα 4.46: Επίδραση της ανάδευσης στην ανάκτηση των ουσιών: με ίνα 85 μm PA, χρόνο εκχύλισης 60 min και θερμοκρασία εκχύλισης 50°C

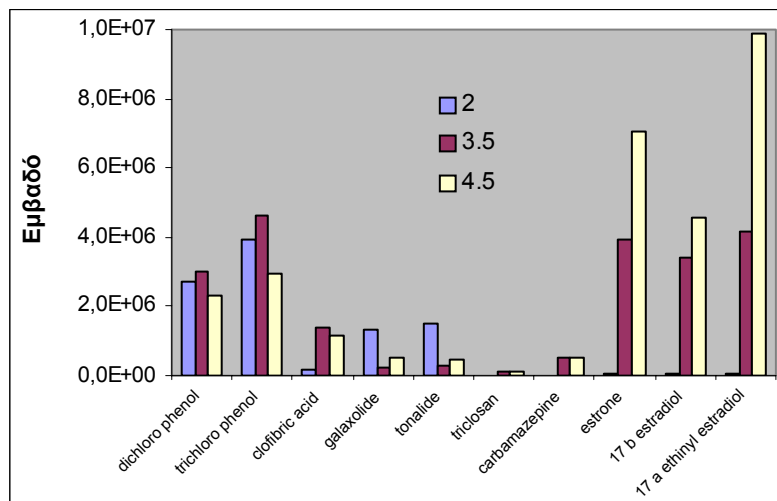
Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου εκρόφησης στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου, με θερμοκρασία εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου 290 °C. Ο χρόνος εκρόφησης αυξήθηκε από τα 0.5 μέχρι 10 min, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.47.



Σχήμα 4.47: Επίδραση του χρόνου εκρόφησης: με ίνα 85 μm PA, χρόνο εκχύλισης 60 min, θερμοκρασία εκχύλισης 50°C και θερμοκρασία εισαγωγέα 290 °C

Όπως προκύπτει από το Σχήμα 4.47, οι περισσότερες ουσίες είχαν πλήρως εκροφηθεί στα 5 min. Όμως για να καθαρίζει η ίνα και να μην υπάρχουν προβλήματα μεταφοράς ουσιών από την μια ανάλυση στην άλλη, επιλέχθηκαν τα 10 min ως χρόνος εκρόφησης.

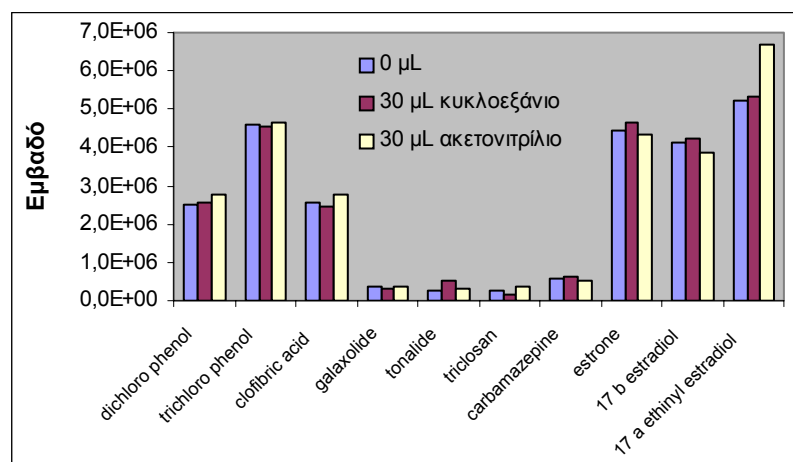
Σημαντικός παράγοντας για την εκρόφιση των ουσιών είναι και το μήκος, στο οποίο εισέρχεται η ίνα στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου. Γι' αυτό μελετήθηκαν τα εξής μήκη 2, 3.5 και 4.5 cm (χρησιμοποιώντας ίνα 85 μm PA, χρόνο εκχύλισης 60 min και θερμοκρασία εκχύλισης 50°C). Τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.48.



Σχήμα 4.48: Επίδραση του μήκους στο οποίο εισέρχεται στον εισαγωγέα η ίνα στην ανάκτηση των ουσιών: με ίνα 85 μm PA, χρόνο εκχύλισης 60 min και θερμοκρασία εκχύλισης 50°C

Όπως προκύπτει από το Σχήμα 4.48 στα 4,5 cm αν και οι ανακτήσεις ήταν καλύτερες για τις περισσότερες ουσίες, χαλούσε η επαναληψιμότητα των μετρήσεων. Οπότε επιλέχθηκε το μήκος 3.5 cm να χρησιμοποιείται για τις αναλύσεις.

Επίσης εξετάστηκε η επίδραση του είδους της οργανικής φάσης στην εκχύλιση, επειδή τα πρότυπα διαλύματα δεν ήταν αραιωμένα στον ίδιο διαλυτή. Μελετήθηκαν η προσθήκη 30 μL μεθανόλης, η προσθήκη 30 μL κυκλοεξανίου και η προσθήκη 30 μL ακετονιτριλίου (χρησιμοποιώντας ίνα 85 μm PA, χρόνο εκχύλισης 60 min και θερμοκρασία εκχύλισης 50°C). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.49.



Σχήμα 4.49: Επίδραση του είδους της οργανικής φάσης στην ανάκτηση: με ίνα 85 μm PA, χρόνο εκχύλισης 60 min και θερμοκρασία εκχύλισης 50°C

Όπως προκύπτει από το Σχήμα 4.50 δεν υπάρχει καμία σημαντική διαφορά στις ανακτήσεις των ουσιών λόγω του είδους της οργανικής φάσης.

Συμπερασματικά οι καλύτερες ανακτήσεις για τις περισσότερες ουσίες αποκτήθηκαν χρησιμοποιώντας την ίνα 85 μm polyacrylate (PA). Ο βέλτιστος όγκος δείγματος βρέθηκε να είναι 10 mL σε 15 mL όγκο δοχείου. Οι υψηλότερες ανακτήσεις για όλες τις ενώσεις επιτεύχθηκαν με την προσθήκη άλατος (23 w/v % NaCl) σε pH 3 (προσθέτοντας κατάλληλο όγκο 2N H₂SO₄) και ανάδευση του δείγματος. Η βέλτιστη θερμοκρασία εκχύλισης ήταν 50°C, ο βέλτιστος χρόνος εκχύλισης ήταν 60 min, καθώς είχε επέλθει αποδεκτή κατάσταση ισορροπίας για τις περισσότερες ενώσεις και ο βέλτιστος χρόνος εκρόφησης ήταν 10 min στους 290°C.

Οπότε η διαδικασία της SPME για την ανάλυση πρότυπων διαλυμάτων ήταν η εξής: Σε δοχείο 14 mL (Supelco) το οποίο έκλεινε με βιδωτό καπάκι με septum από PTFE-silicon προστίθενταν 2.3 g NaCl, μαγνητική ράβδος ανάδευσης από PTFE και 10 mL υπερκάθαρου νερού. Στη συνέχεια γινόταν προσθήκη 30 μL προτύπων διαλυμάτων διαφόρων συγκεντρώσεων. Το δοχείο τοποθετούνταν σε υδατόλουτρο στους 50°C. Η ίνα βυθιζόταν στο δείγμα για 60 min, ενώ το δείγμα αναδευόταν με 530 rpm. Στη συνέχεια, η ίνα επανατραβιόταν στη σύριγγα και η σύριγγα εισαγόταν στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου για 10 min στους 290 °C.

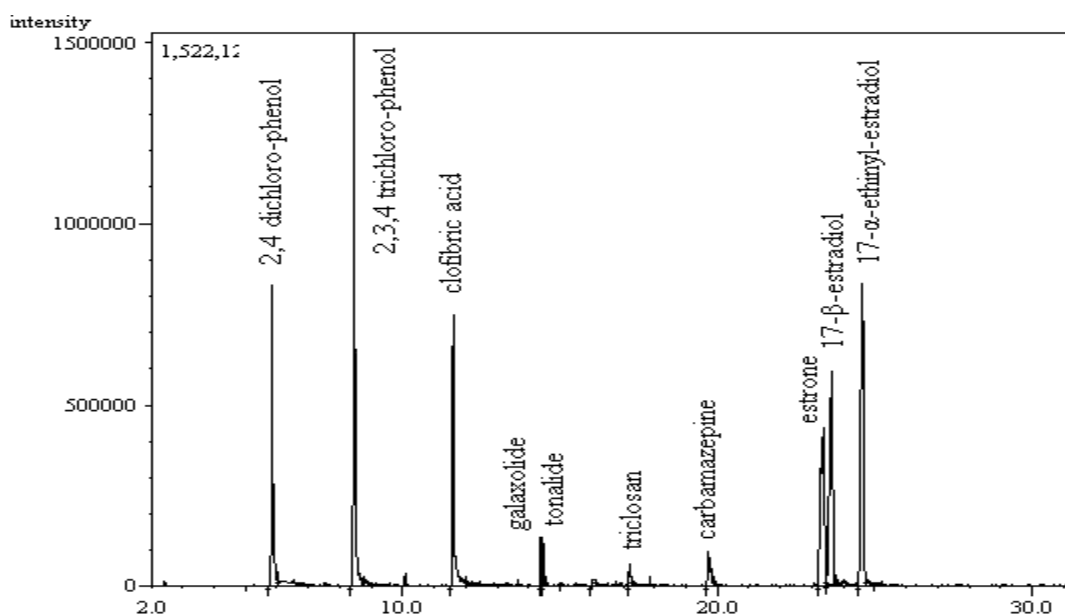
Η ίδια διαδικασία χρησιμοποιήθηκε και για την ανάλυση δειγμάτων από τα διάφορα στάδια επεξεργασίας λυμάτων σε βιολογικό καθαρισμό. Η διαφορά ήταν η εξής: αντί για υπερκάθαρο νερό χρησιμοποιόταν το αντίστοιχο δείγμα και η ίνα εισαγόταν στο δείγμα.

Συνολικά οι βέλτιστες συνθήκες στον αέριο χρωματογράφο (GC/MS) καθώς και οι βέλτιστες συνθήκες για τη διαδικασία της SPME που προέκυψαν μετά από τα κατάλληλα πειράματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.12.

Πίνακας 4.12: Βέλτιστες συνθήκες του GC/MS και της SPME

Συνθήκες GC/MS	
Φέρον αέριο	Ήλιο, 1mL/min
Split mode	Splitless, 3 min
Χρωματογραφική στήλη	DB-5MS+DG. 30m + 10m Duragard, 0.25 mm εσ.διάμετρο, 0.25 μ m πάχος στοιβάδας
Θερμοκρασία Εισαγωγή	290 °C
Θερμοκρασία Interface	300 °C
Θερμοκρασιακό Πρόγραμμα φούρνου	80°C, με 10°C/min στους 265°C για 1 min και με 2°C/min στους 290°C για 5min
Ionization mode	Electron impact (EI) 70eV
Δυναμικό ανιχνευτή MS	1.4 KV
Σάρωση	45-300Amu με ρυθμό 0.5 scan/sec
Solvent delay	2 min
Software	GC-MS Solution
Συνθήκες SPME	
Μέθοδος SPME	direct-SPME
Ίνα	85 μ m PA
Όγκος δείγματος	10 mL
pH	3
NaCl	2.3 g
Ανάδευση	530 rpm
Χρόνος εκχύλισης	60 min
Θερμοκρασία εκχύλισης	50°C
Χρόνος εκρόφησης	10 min στους 290°C

Ένα τυπικό χρωματογράφημα των ουσιών που προσδιορίζονται με αυτή τη μέθοδο παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.51.



Σχήμα 4.51. Χρωματογράφημα, χρησιμοποιώντας direct-SPME-GC-MS MIC, ενός πρότυπου διαλύματος, 25 µg/L 2,4-διχλωρο-φαινόλης (2,4-dichlorophenol), 25 µg/L 2,3,4-τριχλωρο-φαινόλης (2,3,4-trichloro phenol), 25 µg/L clofibric acid, 10 µg/L galaxolide, 10 µg/L tonalide, 10 µg/L triclosan, 25 µg/L carbamazepine, 100 µg/L estrone, 100 µg/L 17-β-estradiol και 100 µg/L 17-α-ethinyl estradiol.

4.3.2 Ποιοτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου

Τα όρια ανίχνευσης, τα όρια ποσοτικοποίησης της μεθόδου, η γραμμική περιοχή και οι σχετικές ανακτήσεις των ενώσεων στα δείγματα από τη χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.13.

Πίνακας 4.13. Ποιοτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου.

Ενωση	Χρόνος Συγκράτησης (min)	Γραμμική Περιοχή (µg/L)	R^2	RSD %	LOD (µg/L)
2,4-dichloro phenol	5.7	0.25-50	0.998	7.5	0.075
2,3,4-trichloro phenol	8.3	0.25-50	0.997	8.0	0.075
Clofibric acid	11.4	2.5-100	0.992	4.1	0.75
Galaxolide	14.22	0.1-25	0.998	4.6	0.03
Tonalide	14.28	0.2-25	0.999	10.1	0.07
Triclosan	17.0	0.5-25	0.997	14.3	0.15
Carbamazepine	19.5	2.5-500	0.999	16.6	0.75
Estrone	22.9	0.5-500	0.999	6.0	0.15
17-β-estradiol	23.2	0.5-100	0.998	2.3	0.15
17-α-ethinyl estradiol	24.2	0.5-500	0.998	1.2	0.15

Η μέθοδος είχε πολύ καλή επαναληψιμότητα καθώς το RSD% των ενώσεων κυμαινόταν από 1.2 μέχρι 16.6 %. Οι καμπύλες αναφοράς όλων των ουσιών ήταν γραμμικές σε μια ευρεία περιοχή από ng/L μέχρι µg/L. Ο συντελεστής συσχέτισης (R^2) για όλες τις ουσίες ήταν πολύ καλός, καθώς κυμαίνονταν από 0.992 μέχρι 0.999. Τα όρια ανίχνευσης της 2,4-dichloro phenol και της 2,3,4-trichloro phenol ήταν 0.075 µg/L. Τα LOD του clofibric acid και της carbamazepine ήταν 0.75 µg/L. Η estrone, 17-β-estradiol και 17-α-ethinyl estradiol είχαν LOD τα 0.15 µg/L. Τα όρια ανίχνευσης των galaxolide, tonalide και triclosan ήταν 0.03 µg/L, 0.075 µg/L και 0.15 µg/L, αντίστοιχα.

Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση του υποστρώματος του δείγματος στην εκχύλιση, υπολογίστηκαν οι σχετικές ανακτήσεις κάθε ουσίας στα δείγματα της εισόδου, της πρωτοβάθμιας εκροής και της δευτεροβάθμιας εκροής για τις εξής συγκεντρώσεις ουσιών: 10 µg/L 2,4-διχλωρο-φαινόλης (2,4-dichlorophenol), 10 µg/L 2,3,4-τριχλωρο-φαινόλης (2,3,4-trichloro phenol), 10 µg/L clofibric acid, 5 µg/L galaxolide, 5 µg/L tonalide, 5 µg/L triclosan, 10 µg/L carbamazepine, 25 µg/L estrone, 25 µg/L 17-β-estradiol και 25 µg/L 17-α-ethinyl estradiol.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.14.

Πίνακας 4.14. Σχετικές ανακτήσεις % των ενώσεων στα δείγματα.

<i>Ένωση</i>	<i>Διηθημένο ανεπεξέργαστο απόβλητο</i>	<i>Διηθημένη πρωτοβάθμια εκροή</i>	<i>Δευτεροβάθμια εκροή</i>
2,4-dichloro phenol	75	80	102
2,3,4-trichloro phenol	78	85	98
Clofibric acid	93	98	95
Galaxolide	70	69	87
Tonalide	60	70	75
Triclosan	76	85	88
Carbamazepine	89	98	99
Estrone	92	95	99
17-β-estradiol	92	98	101
17-α-ethinyl estradiol	93	99	105

Η σχετική ανάκτηση στη δευτεροβάθμια εκροή ήταν υψηλή, καθώς οι ανακτήσεις όλων των ουσιών ήταν από 75 μέχρι 105%. Οι σχετικές ανακτήσεις στα δείγματα της πρωτοβάθμιας εκροής ήταν καλές, καθώς κυμαίνονταν από 69 μέχρι 98% για όλες τις

ενώσεις. Στα δείγματα της εισόδου οι σχετικές ανακτήσεις ήταν επίσης υψηλές, καθώς κυμαινόταν από 70 μέχρι 93% για όλες τις ουσίες εκτός από το tonalide. Η σχετική ανάκτηση για το tonalide ήταν 60 % και για αυτόν τον λόγο για την ποσοτική ανάλυσή του θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της σταθερής προσθήκης (standard addition method).

4.3.3 Εφαρμογή της μεθόδου σε δείγματα

Η μέθοδος εφαρμόστηκε για τον προσδιορισμό φαρμακευτικών ουσιών και ενδοκρινικών διαταρακτών σε δείγματα δευτεροβάθμιας εκροής από τον βιολογικό καθαρισμό των Χανίων, της Λάρισας και σε δείγματα από την ΕΥΔΑΠ.

Επίσης, έγιναν μετρήσεις του COD, των ολικών αιωρούμενων στερεών και του pH όλων των δειγμάτων. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στους Πίνακες 15-17 στο Παράρτημα Ε. Οι τιμές του COD, των ολικών αιωρούμενων στερεών και του pH των δειγμάτων ήταν χαρακτηριστικές των αστικών λυμάτων

Οι αναλύσεις των δειγμάτων στο ανεπεξέργαστο απόβλητο (είσοδος), πρωτοβάθμια εκροή και δευτεροβάθμια εκροή από τον βιολογικό καθαρισμό της πόλης των Χανίων (Κρήτη), παρουσιάζονται στους Πίνακες 4.15- 4.18.

Πίνακας 4.15. Ανάλυση δειγμάτων (Δειγματοληψία: 1-12-2006).

<i>Ένωση</i>	<i>Διηθημένο ανεπεξέργαστο απόβλητο (μg/L)</i>	<i>Διηθημένη πρωτοβάθμια εκροή (μg/L)</i>	<i>Δευτεροβάθμια εκροή (μg/L)</i>
Tonalide	0.25	ΔΠ	ΔΑ
Triclosan	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
Carbamazepine	3.5	3.0	ΔΠ
Estrone	0.7	0.5	ΔΑ
17-β-estradiol	0.5	0.4	ΔΑ
17-α-ethinyl estradiol	0.5	0.4	ΔΑ

ΔΑ: Δεν ανιχνεύθηκε

ΔΠ: Δεν ποσοτικοποιήθηκε

Οι αναλύσεις των δειγμάτων έδειξαν ότι η carbamazepine ήταν 3.5 μg/L στην είσοδο, 3.0 μg/L στην πρωτοβάθμια εκροή, ενώ στη δευτεροβάθμια εκροή ήταν κάτω από το όριο ποσοτικοποίησης. Η συγκέντρωση του tonalide ήταν 0.25 μg/L στην είσοδο, αλλά στην πρωτοβάθμια εκροή δεν μπορούσε να ποσοτικοποιηθεί. Η συγκέντρωση της estrone

στην είσοδο ήταν 0.7 µg/L, ενώ στην πρωτοβάθμια εκροή ήταν 0.5 µg/L. Οι συγκεντρώσεις των 17-β-estradiol και 17-α-ethinyl estradiol βρέθηκαν να είναι 0.5 µg/L στην είσοδο και 0.4 µg/L στην πρωτοβάθμια εκροή.

Πίνακας 4.16. Ανάλυση δειγμάτων (Δειγματοληψία: 11-12-2006).

<i>Ένωση</i>	<i>Διηθημένο ανεπεξέργαστο απόβλητο (µg/L)</i>	<i>Διηθημένη πρωτοβάθμια εκροή (µg/L)</i>	<i>Δευτεροβάθμια εκροή (µg/L)</i>
Tonalide	ΔΠ	ΔΠ	ΔΠ
Carbamazepine	2.77	2.5	2.5

ΔΠ: Δεν ποσοτικοποιήθηκε

Πίνακας 4.17: Ανάλυση δειγμάτων (Δειγματοληψία: 19-12-2006)

<i>Ένωση</i>	<i>Διηθημένο ανεπεξέργαστο απόβλητο (µg/L)</i>	<i>Διηθημένη πρωτοβάθμια εκροή (µg/L)</i>	<i>Δευτεροβάθμια εκροή (µg/L)</i>
Galaxolide	ΔΠ	ΔΑ	ΔΑ
Tonalide	ΔΠ	ΔΠ	ΔΑ
Carbamazepine	2.65	2.5	ΔΠ
Estrone	ΔΠ	ΔΠ	ΔΑ
17-β-estradiol	ΔΠ	ΔΠ	ΔΑ

ΔΑ: Δεν ανιχνεύθηκε

ΔΠ: Δεν ποσοτικοποιήθηκε

Πίνακας 4.18: Ανάλυση δειγμάτων από δευτεροβάθμια εκροή (Δειγματοληψία: 8-1-2007, 27-3-2007)

<i>Ένωση</i>	<i>Δευτεροβάθμια εκροή (µg/L) (8-1-2007)</i>	<i>Δευτεροβάθμια εκροή (µg/L) (27-3-2007)</i>
Galaxolide	ΔΑ	0.1
Tonalide	ΔΠ	ΔΑ
Carbamazepine	2.6	2.5
Estrone	ΔΠ	ΔΑ
17-β-estradiol	ΔΠ	ΔΑ

ΔΑ: Δεν ανιχνεύθηκε

ΔΠ: Δεν ποσοτικοποιήθηκε

Οι αναλύσεις των δειγμάτων που έγιναν στις δευτεροβάθμιες εκροές από τους βιολογικούς καθαρισμούς της Λάρισας και του Ηρακλείου καθώς και από την εκροή από MBR από τον βιολογικό των Χανίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.19.

Πίνακας 4.19: Ανάλυση δειγμάτων από δευτεροβάθμια εκροή από τους βιολογικούς καθαρισμούς της Λάρισας και του Ηρακλείου και από την εκροή από MBR από τον βιολογικό των Χανίων

<i>Ένωση</i>	<i>Δευτεροβάθμια εκροή (μg/L) Λάρισα</i>	<i>Δευτεροβάθμια εκροή (μg/L) Ηράκλειο</i>	<i>Εκροή από MBR(μg/L) Χανιά</i>
Galaxolide	0.33	0.1	ΔΑ
Tonalide	ΔΠ	ΔΠ	ΔΑ
Carbamazepine	2.8	2.5	ΔΑ
Estrone	ΔΑ	ΔΠ	ΔΑ
17-β-estradiol	ΔΑ	ΔΠ	0.34

ΔΑ: Δεν ανιχνεύθηκε

ΔΠ: Δεν ποσοτικοποιήθηκε

Οι αναλύσεις των δειγμάτων από την ΕΥΔΑΠ παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.20.

Πίνακας 4.20: Ανάλυση δειγμάτων από δευτεροβάθμια εκροή, πρωτοβάθμια από αστικά και πρωτοβάθμια από βοθρολύματα από ΕΥΔΑΠ

<i>Ένωση</i>	<i>Πρωτοβάθμια εκροή(αστικά) (μg/L)</i>	<i>Πρωτοβάθμια εκροή(βοθρολύματα) (μg/L)</i>	<i>Δευτεροβάθμια εκροή (μg/L)</i>
2,4-dichloro phenol	ΔΑ	0.24	ΔΑ
Galaxolide	ΔΑ	0.16	ΔΑ
Triclosan	0.69	ΔΑ	0.1
Carbamazepine	3.6	2.6	3.0

ΔΑ: Δεν ανιχνεύθηκε

Σε όλες τις αναλύσεις των δειγμάτων της εισόδου και της πρωτοβάθμιας εκροής βρέθηκε η carbamazepine σε συγκεντρώσεις από 2.6-3.6 μg/L. Οι συγκεντρώσεις αυτές είναι υψηλές, όμως έχουν βρεθεί και στη βιβλιογραφία αντίστοιχες τιμές (Παράρτημα Α, Πίνακας 12). Επίσης, οι συγκεντρώσεις της carbamazepine πάντα μειωνόταν κατά τη διαδικασία της βιολογικής επεξεργασίας.

Όπως παρατηρήθηκε από τις μετρήσεις οι συγκεντρώσεις των estrone, 17-β-estradiol, 17-α-ethinyl estradiol και tonalide ήταν κάτω από τα όρια ποσοτικοποίησης στα δείγματα της δευτεροβάθμιας εκροής.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με τις μεθόδους μικροεκχύλισης στερεάς φάσης (SPME) που αναπτύχθηκαν γίνεται εφικτός ο προσδιορισμός ευρέος φάσματος οργανικών μικρορρύπων σε νερά και αστικά λύματα.

Οι μέθοδοι είναι απλές, καθώς δεν απαιτείται πολύπλοκος εξοπλισμός και προετοιμασία δείγματος. Είναι χαμηλού κόστους καθώς κάθε ίνα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για περίπου 70 δείγματα (κάθε ίνα κοστίζει ~ 130 €). Είναι φιλικές προς το περιβάλλον αφού δεν γίνεται χρήση οργανικών διαλυτών. Η διάρκεια των αναλύσεων είναι πολύ μικρή, αφού σε περίπου 60-90 min (χρόνος εκχύλισης και χρόνος ανάλυσης) μπορούν να αναλυθούν ταυτόχρονα πολλές ουσίες.

Οι μέθοδοι παρουσιάζουν πολύ καλή ακρίβεια, ευαισθησία (μπορούν να προσδιοριστούν ουσίες σε συγκεντρώσεις επιπέδου ng/L), επαναληψιμότητα και καλές σχετικές ανακτήσεις.

Με τη μέθοδο για τον προσδιορισμό αλογονομένων οργανικών ενώσεων αναλύονται ταυτόχρονα 14 ενώσεις (τριαλογονομεθάνια, αλογονομένα ακετονιτρίλια chloropicrin, 1,1-dichloro-acetone, 1,1,1trichloro-2-propanone, tetrachloroethylene, trichloroethylene και 1,2 dichloroethane). Η μέθοδος έχει πολύ καλή επαναληψιμότητα, ακρίβεια, και χαμηλά όρια ανίχνευσης. Τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου για όλες τις ουσίες κυμαινόταν από 0.08-23.8 ng/L. Οι ενώσεις που βρέθηκαν στο πόσιμο νερό ήταν τα τέσσερα τριαλογονομεθάνια, τετραχλωροαιθυλένιο σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Στα δείγματα από την χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή ανιχνεύθηκαν τα τέσσερα τριαλογονομεθάνια τετραχλωροαιθυλένιο, διχλωροακετονιτρίλιο, 1,1-διχλωρο-ακετόνη, 1,1,1-τριχλωρο-2-προπανόνη και τριχλωροαιθυλένιο.

Με τη μέθοδο για την ανάλυση πτητικών και ημι-πτητικών οργανικών ενώσεων προσδιορίζονται ταυτόχρονα 39 ενώσεις από τρεις διαφορετικές ομάδες ενώσεων σε 70 min, στα διάφορα στάδια επεξεργασίας ενός βιολογικού καθαρισμού. Οι κατηγορίες αυτές είναι οι θειούχες ενώσεις, στις οποίες οφείλεται και η δυσάρεστη οσμή στις εγκαταστάσεις των βιολογικών καθαρισμών, οι υποκατεστημένοι αρωματικοί υδρογονάνθρακες και οι υποκατεστημένες φαινόλες μπορεί να είναι επικίνδυνες τόσο για τον άνθρωπο όσο και για

τους οργανισμούς που υπάρχουν στους αποδέκτες αυτών των αποβλήτων. Τα όρια ανίχνευσης για τις θειούχες ενώσεις κυμαινόταν από 0.06 - 270 ng/L, για τις πτητικές αρωματικές ενώσεις από 0.6 - 31 ng/L, και για το μίγμα των φαινολών από 0.033 -17 μg/L. Η επαναληψιμότητα της μεθόδου ήταν πολύ καλή καθώς το RSD% κυμαινόταν από 0.5% - 12.1%.

Με την τρίτη μέθοδο που αναπτύχθηκε προσδιορίζονται 10 ενώσεις (οι οποίες ανήκουν σε διαφορετικές κατηγορίες, όπως των οιστρογόνων, φαρμακευτικών προϊόντων και προϊόντων προσωπικής υγιεινής) σε σύντομο χρόνο (90 min) στα διάφορα στάδια επεξεργασίας των βιολογικών καθαρισμών. Η carbamazepine βρέθηκε σε όλα τα δείγματα της εισόδου και της πρωτοβάθμιας εκροής και πάντα οι συγκεντρώσεις της μειωνόταν κατά τη διαδικασία της βιολογικής επεξεργασίας. Για τις ουσίες αυτές δεν έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία μια απλή και γρήγορη μέθοδος για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό τους καθώς επίσης δεν έχουν γίνει ανάλογες μετρήσεις στην Ελλάδα.

Επίσης, οι τρεις μέθοδοι είναι απλές, γρήγορες και μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως εργαλεία για μελέτες παρακολούθησης των επιπέδων ρύπανσης (monitoring tests).

6. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

- Σημαντική είναι η ανάπτυξη αναλυτικών πρωτοκόλλων για τον προσδιορισμό ευρέως φάσματος ενώσεων που είναι ενδοκρινικοί διαταρακτές και η εφαρμογή τους για την καταγραφή των επιπέδων συγκεντρώσεων αυτών των ουσιών στα αστικά λύματα.
- Επίσης, πολύ σημαντική θα ήταν και η καταγραφή των ενδοκρινικών διαταρακτών και των συγκεντρώσεων που βρίσκονται στα διάφορα δείγματα (απόβλητα και νερά). Η στατιστική τους ανάλυση και η εξαγωγή συμπερασμάτων για το ποιες είναι οι ουσίες για τις οποίες πρέπει να θεσπιστούν ανώτατα όρια.
- Η μελέτη της απομάκρυνσης των τοξικών μικρορρύπων από τόσο με φυσικοχημικές μεθόδους επεξεργασίας, με προχωρημένες μεθόδους οξείδωσης, όσο και με τεταρτοβάθμια επεξεργασία (τεχνητοί υγροβιότοποι) αποτελεί σημαντικό θέμα έρευνας.

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Almeida, C.M.M.; Boas, L.V. Analysis of BTEX and other substituted benzenes in water using headspace SPME-GC-FID: method validation, *J. Environ. Monit.*, 6, 80-88, 2004
- APHA, American Public Health Association, *Standard Methods for the Examination of water and wastewater. 18th Edition*, APHA, AWWA & WEF, Washington, D.C., 1992
- Arambarri I., Lasa M., Garcia R., Millán E., Determination of fuel dialkyl ethers and BTEX in water using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-flame ionization detection, *J. Chromatogr. A*, 1033, 193-203, 2004.
- Armenante P.M., Kafkewitz D., Lewandowski G.A., Jou C.J., Anaerobic-aerobic treatment of halogenated phenolic compounds, *Water Research*, 33, No 3, 681-692, 1999
- Atasoy, E.; Döğeroğlu, T.; Kara, S. The estimation of NMVOC emissions from an urban-scale wastewater treatment plant, *Water Research*, 38, 3265-3274, 2004
- Baronti C., Curini R., D' Ascenzo G., Di Corcia A., Gentili A., Samperi R., Monitoring Natural and Synthetic Estrogens at Activated Sludge Sewage Treatment Plants and in a Receiving River water, *Environ. Sci. Technol.*, 34, No 24, 5059-5066, 2000.
- Bentley, R.; Chasteen, T.G. Environmental VOSCs-formation and degradation of dimethyl sulfide, methanethiol and related materials, *Chemosphere*, 55, 291-317, 2004
- Beurskens, J.E.M., Dekker C.G.C., van den Heuvel H., Swart M., de Wolf J., Dolfing J., Dechlorination of chlorinated benzenes by an anaerobic microbial consortium that selectively mediates the thermodynamic most favorable reactions, *Environ. Sci. Technol.*, 28, No 4, 701-706, 1994.
- Bouillon R.C., Miller W., Photodegradation of Dimethyl Sulfide (DMS) in Natural Waters: Laboratory Assessment of the Nitrate-Photolysis-Induced DMS Oxidation, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 9471-9477, 2005
- Buchholz K.D., Pawlinzyn J., Optimization of Soolid-Phase microextraction conditions for determination of phenols, *Anal. Chem.*, 66, No 1, 160-167, 1994
- Buser H.R., Müller M., Occurrence of the Pharmaceutical Drug Clofibric acid and Herbicide Mecoprop in Various Swiss Lakes and in the North Sea, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 188-192, 1998.
- N. Campillo, P. Viñas, I. López-García, N. Aguinaga, M. Hernández-Córdoba, *J. Chromatogr. A* 1035, 1, 2004
- Canadian Water Quality Guidelines, *Canadian Council of Resource and Environment Ministers*, Canada
- Chen C.S., Zoltek J., Organic priority pollutants in wetland-treated leachates at a landfill in central Florida, *Chemosphere*, 31, No 6, 3455-3466, 1995
- Cheng, X.; Peterkin, E.; Burlingame, G.A., (2005) A study on volatile organic sulfide causes of odors at Philadelphia's Northeast Water Pollution Control Plant, *Water Research*, 39, 3781-3790.
- Cho, H.J.; Baek, K.; Lee, H.H.; Lee, S.H.; Yang, J.W. Competitive extraction of multi-component contaminants in water by Carboxen-polydimethylsiloxane fiber during solid-phase microextraction, *J. Chrom. A*, 988, 177-184, 2003
- D.H. Cho, S.H. Kong, S.G. Oh, *Water Research* 37, 402, 2003
- Escalas, A.; Guadayol, J.M.; Cortina, M.; Rivera, J.; Caixach, J. Time and space patterns of volatile organic compounds in a sewage treatment plant, *Water Research*, 37, 3913-3920, 2003

- G. Geme, M.A. Brown, P.S. Jr, G.L. Emmert, *Water Research* 39, 3827, 2005
- Glinde mann D., Novak J., Witherspoon J. Dimethyl Sulfoxide (DMSO) Waste Residues and Municipal Waste Water Odor by Dimethyl Sulfide (DMS): the North-East WPCP Plant of Philadelphia, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 202-207, 2006
- González-Toledo E., Prat M.D., Alpendurala M.F., Solid-phase microextraction coupled to liquid chromatography for the analysis of phenolic compounds in water, *J. Chrom. A*, 923, 45-52, 2001
- Guillot S., Kelly M.T., Fenet H., Larroque M., Evaluation of solid-phase microextraction as an alternative to the official method for the analysis of organic micro-pollutants in drinking water, *J. Chrom. A*, 1101, 46-52, 2006
- Halling-Sorensen B., Nors Nielsen S., Lanzky P.F., Ingerslev F., Holten Lützhøft H.C., Jorgensen S.E., Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment – A Review, *Chemosphere*, Vol 36, No 2, 357-393, 1998.
- He, Y.; Wang, Y.; Lee, H.K. (2000) Trace analysis of ten chlorinated benzenes in water by headspace solid-phase microextraction, *J. Chrom. A*, 874, 149-154.
- Ji J., Deng C., Shen W., Zhang X., Field analysis of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene in water by portable gas chromatography-microflame ionization detector combined with headspace solid-phase microextraction, *Talanta*, 69, 894-899, 2005.
- A.A. Kampioti, E.G. Stephanou, *J. Chromatogr. A* 857, 217, 1999
- A.A. Kampioti, E.G. Stephanou, *Water Research* 36, 2596, 2002
- Kim, S.D.; Cho, J.; Kim, I.S.; Vanderford, B.J.; Snyder S.A., Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters, *Water Research*, 41, 1013-1021, 2007
- E.E. Koukouraki, R.A. Berkhoudt, E. Diamadopoulos, *Fresenius Envir. Bull.* 6, 160, 1997
- P. Kurán, L. Soják, *J. Chromatogr. A* 733, 119, 1996
- Lampropoulou D.A., Konstantinou I.K., Albanis T.A., Recent developments in headspace microextraction techniques for the analysis of environmental contaminants in different matrices, *J. Chromatogr. A* 1152, 70-96, 2007
- Langenfeld J.J., Hawthorne S.B., Miller D.J., Quantitative analysis of fuel-related hydrocarbons in surface water and wastewater samples by solid-phase microextraction, *Anal. Chem.*, 68, No 1, 144-155, 1996
- Layton A.C., Gregory B.W., Seward J.R., Shultz T.W., Sayler G.S., Mineralization of steroidal hormones by biosolids in wastewater treatment systems in Tennessee U.S.A., *Environ. Sci. Technol.*, 34, 3925-3931, 2000.
- Mackay D., Leinen P.J., Rate of evaporation of low-solubility contaminants from water bodies to atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 9, No 13, 1178-1180, 1975
- Menéndez, J.C.F.; Sánchez, M.L.F.; Sánchez, U.; Martínez, E.F.; Sanz-Medel, A. Static headspace, solid-phase microextraction and headspace solid-phase microextraction for BTEX determination in aqueous samples by gas chromatography, *Analytica Chimica Acta*, 415, 9-20, 2000
- Möder, M.; Schrader, S.; Franck, U.; Popp, P. Determination of phenolic compounds in wastewater by solid-phase micro extraction, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 357, 326-332, 1997
- Moeder M., Schrader S., Winkler M., Popp P., Solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry of biologically active substances in water samples, *J. Chrom. A*, 873, 95-106, 2000.

- Nikolaou A.D., Golfinopoulos S.K., Kostopoulou M.N., Kolokythas G.A., Lekkas T.D., Determination of volatile organic compounds in surface waters and treated wastewater in Greece, *Water Research.*, 36, 2883-2890, 2002.
- A. Nikolaou, S. Golfinopoulos, L. Rizzo, G. Lofrano, T. Lekkas, V. Belgiorno, *Desalination* 176, 25, 2005
- Ohlenbusch G., Kumke M.U., Frimmel F.H., Sorption of phenols to dissolved organic matter investigated by solid-phase microextraction, *Sci. Total Envir.*, 253, 63-74, 2000
- B.G. Oliver, *Environ. Sci. Technol.* 17 80, 1983
- Öllers S., Singer H.P., Fässler P., Müller S.R., Simultaneous quantification of neutral and acidic pharmaceuticals and pesticides at the low-ng/l level in surface and waste water, *J. Chrom. A*, 911, 225-234, 2001.
- Ozkaya, B. Chlorophenols in leachates originating from different landfills and aerobic composting plants, *J. Hazardous Materials B* , 124, 107-112, 2005
- Pavoni B., Drusian D., Giacometti A., Zanette M., Assesment of organic chlorinated compound removal from aqueous matrices by adsorption on activated carbon, *Water Research*, 40, 3571-3579, 2006
- Pawliszyn J., Solid Phase Microextraction: Theory and Practice, Wiley-VCH, New York 1997.
- Peñalver A. Pocurull E. Borrull F. Marcé R.M., Solid-phase microextraction coupled to high-performance liquid chromatography to determine phenolic compounds in water samples, *J. Chrom. A*, 953, 79-87, 2002.
- R.J.B. Peters, E.W.B. de Leer, L. de Galan, *Water Research* 24 797, 1990
- Pincheiro, P.B.M.; Esteves da Silva, J.C.G. Detection of 2,4,6-trichloroanisole in chlorinated water at nanogram per litre levels by SPME-GC-ECD, *Anal. Bioan. Chem.*, 382, 341-346, 2005
- Portillo, M.; Prohibas, N.; Salvadó, V.; Simonet, B.M. Vial position in the determination of chlorophenols in water by solid phase microextraction, *J. Chrom. A*, 1103, 29-34, 2005
- Routledge E.J., Sheahan D., Desbrow C., Brighty G.C., Waldock M., Sumpter J.P., Identification of Estrogenic Chemicals in STW Effluent. 2. In Vivo responses in Trou and Roach, *Environ. Sci. Technol.* , 32, 1559-1565, 1998
- Simonich S.L., Beglay W.M., Debaere G., Eckhoff W.S., Trace analysis of Fragrance Materials in wastewater and treated wastewater, *Environ. Sci. Technol.* , 34, 959-965, 2000.
- P.C. Singer, *J. Environm. Engin.*, 120, 727, 1994
- Stumpf M., Ternes T.A., Wilken R.D., Rodrigues S.V., Baumann W., Polar drug in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil, *Sci. Total Environ.*, 225, 135-141, 1999.
- Suschka, J.; Mrowiec, B.; Kuszmidler, G. Volatile organic compounds (VOC) at some sewage treatment plants in Poland, *Wat. Sci. Tech.* , 33(12), 273-276, 1996
- Tansel, B.; Eyma, R.R. Volatile organic contaminant emissions from wastewater treatment plants during secondary treatment, *Water, Air and Soil Pollution* , 112, 315-325, 1999
- Tchobanoglous, G. Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse, Metcalf & Eddy, Inc, 1991
- Ternes T.A., Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers, *Water Research* 32, 3245-3260, 1998.

- Ternes T.A., Stumpf M., Mueller J., Haberer K., Wilken R.D., Servos M., Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – I. Investigations in Germany, Canada and Brazil, *Sci. Total Environ.*, 225, 81-90, 1999a.
- Ternes T.A., Kreckel P., Mueller J., Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – II. Aerobic batch experiments with activated sludge, *Sci. Total Environ.*, 225, 91-99, 1999b.
- USEPA, Method 624-Purgables, 40CFR Part136, *Federal Register*, 1992
- USEPA, Method 625-Base/Neutral and acid extractables, 40CFR Part136, *Federal Register*, 1992
- Vas G., Vekey K., Solid-phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis, *J. Mass Spectrom.*, 39, 233–254. 2004.
- Viano N., Tuhkanen T., Kronberg L., Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland, *Water Research*, 41, 1001-1012.
- Vidal, L., Canals A., Kalogerakis N., Psillakis E., Headspace single-drop microextraction for the analysis of chlorobenzenes in water samples, *J. Chromatogr. A*, 1089, 25-30, 2005.
- Wittkamp B.L., Tilotta D.C., Determination of BTEX compounds in water by solid-phase microextraction and Raman Spectroscopy, *Anal. Chem.*, 67, 600-605, 1995.
- X. Yang, C. Shang, *Environ. Sci. Technol.* 38 4995, 2004
- X. Yang, C. Shang, J.C. Huang, *Water Research* 39, 4755, 2005
- Zhou F., Li X., Zeng Z., Determination of phenolic compounds in wastewater samples using a novel fiber by solid-phase microextraction coupled to gas chromatography, *Analytica Chimica Acta*, 538, 63-70, 2005
- L. Zoccolillo, L. Amendola, C. Cafaro I. Susanna, *J. Chromatogr. A*, 1077, 181, 2005

Ηλεκτρονική Βιβλιογραφία

- <http://www.deyax.org.gr>
- http://site.infrance.com/amise_site/text/table321.htm
- α) http://www.ukmarinesac.org.uk/activities/water-quality/wq8_47.htm
- β) <http://www.epa.gov/safewater/dwh/c-voc/o-dichlo.html>
- γ) <http://www.epa.gov/safewater/dwh/c-voc/styrene.html>
- δ) <http://www.epa.gov/safewater/dwh/c-voc/ethylben.html>
- ε) <http://www.epa.gov/safewater/dwh/c-voc/chlorobe.html>
- ζ) <http://www.epa.gov/safewater/dwh/c-voc/benzene.html>
- η) <http://www.epa.gov/safewater/dwh/c-voc/p-dichlo.html>
- θ) <http://www.epa.gov/safewater/dwh/c-voc/xylenes.html>
- ι) <http://www.epa.gov/safewater/dwh/c-voc/toluene.html>
- κ) <http://www.epa.gov/safewater/dwh/c-voc/124-tric.html>
- λ) <http://www.epa.gov/safewater/dwh/c-voc/dinoseb.html>
- μ) http://www.ukmarinesac.org.uk/activities/water-quality/wq8_39.htm
- ν) <http://www.epa.gov/safewater/dwh/c-voc/tetrachl.html>
- ξ) <http://www.epa.gov/safewater/dwh/c-voc/12-dichl.html>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α: Ονομασίες, χημικοί τύποι και ιδιότητες ουσιών

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β: Βιολογικός καθαρισμός Χανίων

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ: Καμπύλες βαθμονόμησης

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ: Φάσματα μάζας

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ε: Αποτελέσματα μετρήσεων

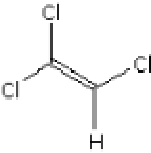
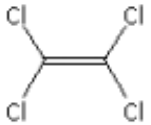

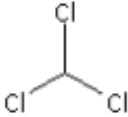
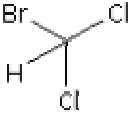
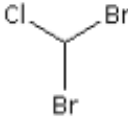
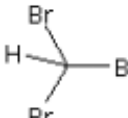
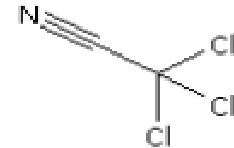
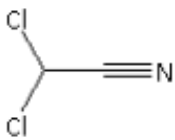
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

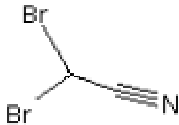

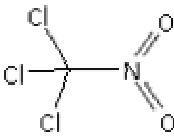
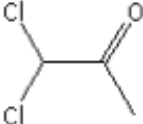
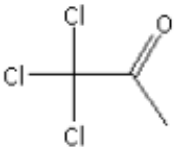
Πίνακας 1: Ονοματολογία των ενώσεων, τα ακρονύμια, τα συνώνυμα και οι εμπορικές ονομασίες τους

Ένωση (Αγγλική Ονομασία)	Ένωση (Ελληνική Ονομασία)	Ακρονύμιο	Συνώνυμα Εμπορικές Ονομασίες
Trichloroethene	Τριχλωροαιθυλένιο	TCE	Ethene, trichloro-; Ethylene, trichloro-; Algylen; Anamenth; Chlorilen; Chlorylen; Chorylen; Densinflat; Ethinyl trichloride; Ethylene trichloride; Fluate; Gemalgene; Germalgene; Narcogen; Narkogen; Narkosoid; Threthylen; Threthylene; Trethylene; Tri; Tri-Clene; Trichloran; Trichloren; Trichloroethene; Trielene; Trilen; Trilene; Trimar; Westrosol; 1,1,2-Trichloroethene; Acetylene trichloride; 1-Chloro-2,2-dichloroethylene; 1,1-Dichloro-2-chloroethylene; 1,1,2-Trichloroethylene; Benzinol; Blacosolv; Blancosolv; Cecolene; Chlorylea; Circosolv; Crawhaspol; Dow-tri; Dukeron; Fleck-flip; Flock flip; Lanadin; Lethurin; NCI-C04546; Nialk; Perm-A-chlor; Perm-A-clor; Petzinol; Philex; Rcra waste number U228; TCE; Triad; Trial; Triasol; Trichlooretheen; Trichloorethylene, tri; Trichloraethen; Trichloraethylen, tri; Trichlorethene; Trichlorethylene; Trichlorethylene, tri; 1,2,2-Trichloroethylene; Tricloreten; Tricloroetylene; Trielin; Trielina; Trieline; Triklone; Triline; Triol; Tri-plus; Tri-plus M; UN 1710; Vestrol; Vitran; 1,1,1-Trichloroethylene; Altene DG; Disparit B; Distillex DS2; Ethene, 1,1,2-trichloro
Tetrachloroethene	Τετραχλωροαιθυλένιο	PCE	Ethene, tetrachloro-; Ethylene, tetrachloro-; Ankilostin; Antisal 1; Didakene; Ethylene tetrachloride; Fedal-Un; Nema; Perchlorethylene; Perchlorethylene; Percylene; PerSec; Tetlen; Tetracap; Tetrachlorethylene; Tetrachloroethene; Dilatin PT; Tetraguer; Tetraleno; Tetropil; Freon 1110; 1,1,2,2-Tetrachloroethylene; Carbon bichloride; Carbon dichloride; Czterochloroetylen; ENT 1,860; Nema, veterinary; NCI-C04580; Perawin; UN 1897; Perchloorethylene, per; Perchloraethylen, per; Percylene TG; Perchlorethylene, per; Percloroethylene; PERC; Tetrachlooretheen; Dow-per; Tetravec; Tetrachloraethen; Distillex DS4; Tetracloroetene; Tetralen; Antisol 1; PER; Perchlor; Percylene D; Percosolve; Perk; Perklone; Rcra waste number U210; Tetraguer; 1,1,2,2-Tetrachloroethene
1,2-Dichloroethane	1,2-Διχλωροαιθάνιο	1,2-DCA	1,2-Ethylene dichloride, granosan α,β-Dichloroethane; s-Dichloroethane; Brocide; Dutch liquid; Ethylene chloride; Freon 150; Glycol dichloride; 1,2-Bichloroethane; 1,2-Dichlorethane; 1,2-Dichloroethane; UN 1184; sym-Dichloroethane; Aethylenchlorid; Bichlorure D'ethylene; Borer sol; Chlorure D'ethylene; Cloruro di ethane; 1,2-DCE; Destruxol borer-sol; 1,2-Dichloorethaan; 1,2-Dichlor-aethan; Dichloremulsion; EDC; Di-chlor-mulsion; Dichloro-1,2-ethane; 1,2-Dicloroetano; Dutch oil; ENT 1,656; Ethane dichloride; Ethyleendichloride; 1,2-Ethylene dichloride; NCI-C00511; Rcra waste number U077; 1,2-dichloroethane

Chloroform (Trichloromethane)	Χλωροφόρμιο	TCM	Trichloromethane; Freon 20; Methane, trichloro-; R 20; Trichloroform; Formyl trichloride; Methane trichloride; Methenyl trichloride; Methyl trichloride; Chloroforme; UN 1888; Cloroformio; NCI-C02686; Trichloormethaan; Trichlormethan; Triclorometano; Rera waste number U044; TCM
Bromodichloromethane	Βρωμο-διχλωρο-μεθάνιο	BDCM	Bromodichloromethane; Bromodichloromethane; Dichlorobromomethane; NCI-C55243; Bdcn; Dichloromonobromomethane; Monobromodichloromethane
Dibromochloromethane	Διβρωμο-χλωρο-μεθάνιο	DBCM	Chlorodibromomethane; NCI-C55254; DBCM; Cdbm; Dibromochloromethane; Methane, chlorodibromo-; Monochlorodibromomethane; Chlorobromoform; Dibromomonochloromethane
Bromoform (Tribromomethane)	Βρωμοφόρμιο	TBC	Bromoform; Methenyl tribromide; Tribromomethane; Bromoforme; Bromoformio; NCI-C55130; Tribrommethaan; Tribrommethan; Tribromometan; Rera waste number U225; UN 2515
Trichloroacetonitrile	Τριχλωρο-ακετονιτρίλιο	TCAN	Cyanotrichloromethane; Trichloroacetonitrile; Trichloromethyl cyanide; Tritox; Nitrile trichloracetique; Trichlor-acetonitril; Trichloroethanenitrile; Trichlouracetonitril; Trichloromethylcyanid; Trichloromethylnitrile
Dichloroacetonitrile	Διχλωρο-ακετονιτρίλιο	DCAN	Dichloroacetonitrile; Dichloromethyl cyanide
Bromochloroacetonitrile	Βρωμο-χλωρο-ακετονιτρίλιο	BCAN	Bromochloroacetonitrile; Bromochloromethyl cyanide
Dibromoacetonitrile	Διβρωμο-ακετονιτρίλιο	DBAN	Dibromoacetonitrile
Chloropicrin	Χλωροπικρίνη	CPN	Trichloronitromethane; Methane, trichloronitro-; Acquinite; G 25; Tri-Clor; Larvacide; Microlysin; Nitrotrichloromethane; Picfume; PS; S 1; Chloorpikrine; Chlor-o-pic; Chloroform, nitro-; Chloropicrine; Chlorpikrin; Nitrochloroform, acquinite Cloropicrina; Dojyopicrin; Dolochlor; Nemax; NCI-C00533; Pic-Clor; Picride; Larvacide 100; Trichloornitromethaan; Trichlornitromethan; Tricloro-nitro-metano; Aquinite; Chloropicrin mixture; Klop; NA 1583; NA 1955; NA 2929; Profume A; UN 1580; UN 1583; 'Chloropicrin'; Nitromethane, 1,1,1-trichloro-;
1,1-Dichloro-2-propanone	1,1-Διχλωρο-προπανόνη	1,1-DCP	α,α -Dichloroacetone; Dichloromethyl methyl ketone; 1,1-Dichloro-2-propanone; 1,1-Dichloroacetone; DCP; 1,1-Dichloropropanone
1,1,1-Trichloro-2-propanone	1,1,1-Τριχλωρο-προπανόνη	1,1,1-TCP	2-Propanone, 1,1,1-trichloro-; α,α,α -Trichloroacetone; Trichloroacetone; 1,1,1-Trichloroacetone; 1,1,1-Trichloropropanone; 1,1,1-Trichloro-2-propanone

Πίνακας 2: Μοριακό βάρος, μοριακός και συντακτικός τύπος ενώσεων

Ένωση	Μοριακό Βάρος (g/mol)	Μοριακός Τύπος	Συντακτικός Τύπος
Trichloroethene	131	C_2HCl_3	
Tetrachloroethene	166	C_2Cl_4	
1,2-Dichloroethane	99	$C_2H_4Cl_2$	
Chloroform	119.4	$CHCl_3$	
Bromodichloromethane	164	$CHCl_2Br$	
Dibromochloromethane	208	$CHClBr_2$	
Bromoform	253	$CHBr_3$	
Trichloroacetonitrile	144.4	CCl_3CN	
Dichloroacetonitrile	110	$CHCl_2CN$	

Dibromoacetonitrile	199	CHBr_2CN	
Bromochloroacetonitrile	154.4	CHBrClCN	
Chloropicrin	164.4	CCl_3NO_2	
1,1-Dichloro-2-propanone	127	$\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}$	
1,1,1-Trichloro-2-propanone	161.4	$\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}$	

Πίνακας 3: Ιδιότητες ουσιών

Ένωση	Σημείο βρασμού (°C)	Τάση Ατμών (mm Hg)	Πυκνότητα (g/cm ³)	Διαλυτότητα (mg/L)	H (atm-m ³ /mol)	Log (K _{ow})
Trichloroethene ^a	87 (Canadian Water Quality Guidelines)	58	1.47	1000	9.9×10 ⁻³	2.53
Tetrachloroethene ^a	121 (Canadian Water Quality Guidelines)	14	1.63	150	1.5×10 ⁻²	2.6
1,2-Dichloroethane ^a	83.47 (Canadian Water Quality Guidelines)	64	1.24	8700	9.1×10 ⁻⁴	1.48
Chloroform (Canadian Water Quality Guidelines)	62	21 kPa		8000	3.67×10 ⁻³ (Atasoy, et al. 2004)	1.97
Bromodichloromethane (Canadian Water Quality Guidelines)	90	6.7 kPa				1.88
Dibromochloromethane (Canadian Water Quality Guidelines)	119-120	2 kPa (10.5 °C)				2.09
Bromoform (Canadian Water Quality Guidelines)	149	0.7 kPa (25 °C)		3190 (30 °C)		2.3
Trichloroacetonitrile	84.6		1.44			
Dichloroacetonitrile	112.3		1.37			
Dibromoacetonitrile	67-69		2.3			
Bromochloroacetonitrile	125-130		1.68			

α: http://site.infrance.com/amise_site/text/table321.htm

H: Σταθερά Henry

Log (K_{ow}): Λογάριθμος σταθεράς οκτανόλης νερού

Πυκνότητα: Πυκνότητα του καθαρού υγρού

Διαλυτότητα: Διαλυτότητα στο νερό στους 20 °C

Τάση Ατμών: Τάση Ατμών στους 20 °C

Πίνακας 4: Ουσίες που ανήκουν στον Κατάλογο I της οδηγίας 76/464/EEC, (πηγή, Nikolaou, et al., 2002)

Ένωση	Χρήση	Αρνητικές επιδράσεις στην υγεία	Επιτρεπτά όρια (µg/L) (Οδηγία Ευρωπαϊκής Ένωσης)
Chloroform	Παλαιότερα ως αναισθητικό, διαλύτης, μέσο εκχύλισης για φάρμακα, βιομηχανία τεχνητού μεταξιού, πλαστικών, φθοράνθρακες	Νεφρά, καρδιά, μάτια, δέρμα	12 (88/347/EEC)
Trichloroethylene	Διαλύτης, εκχύλιση καφεΐνης, στεγνοκαθαριστήρια, ενδιάμεσο στη χημική σύνθεση	Αναπνευστικό σύστημα, νεφρά, καρδιά, ύπαρ, κεντρικό νευρικό σύστημα, δέρμα	10 (90/415/EEC)
Tetrachloroethylene	Διαλύτης, στεγνοκαθαριστήρια, ενδιάμεσο στη χημική σύνθεση, απομακρύνει το γράσο	Ύπαρ, νεφρά, μάτια, ανώτερο αναπνευστικό σύστημα, κεντρικό νευρικό σύστημα	10 (90/415/EEC)
Hexachlorobutadiene	Διαλύτης, υγρό μεταφοράς θερμότητας, υδραυλικό υγρό	(ποντίκια) Νεφρά, καρκίνος	0.1 (88/347/EEC)

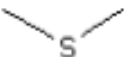
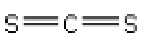
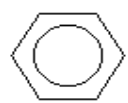

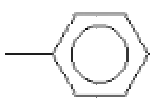
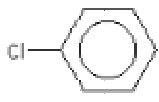
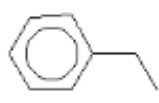
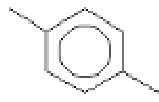
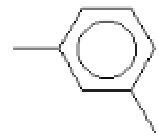
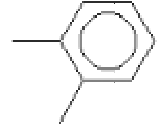
Πίνακας 5: Ονοματολογία των ενώσεων, τα ακρονύμια, τα συνώνυμα και οι εμπορικές ονομασίες τους

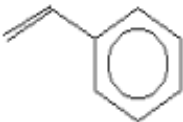
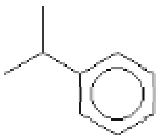
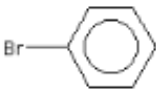
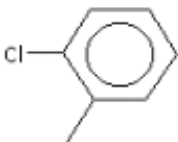
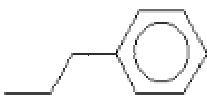
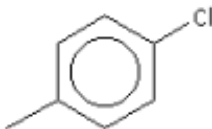
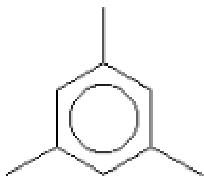
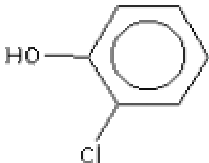
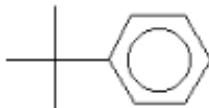
Ένωση (Αγγλική Ονομασία)	Ένωση (Ελληνική Ονομασία)	Ακρονύμιο	Συνώνυμα Εμπορικές Ονομασίες
Dimethyl sulfide	Διμεθυλ-σουλφίδιο	DMS	Methane, thiobis-; Methyl sulfide; Dimethyl monosulfide; Dimethyl thioether; DMS; Methyl Monosulfide; 2-Thiopropene; Dimethyl sulphide; Thiobismethane; Dimethylsulfid; Exact-S; Methyl sulphide; Methylthiomethane; Sulfure de methyle; 2-Thiopropene; Methyl thioether; Thiopropene; UN 1164; Sulfide, methyl-; (Methylsulfanyl)methane
carbon disulfide	Διθειάνθρακας		Carbon bisulfide; Dithiocarbonic anhydride; Carbon sulfide; Carbon-disulphide-; Carbon bisulphide; Carbone; Carbonio; Carbon sulphide; UN 1131; Kohlendisulfid; Koolstofdisulfide; NCI-C04591; Rera waste number P022; Schwefelkohlenstoff; Solfuro di carbonio; Sulphocarbonic anhydride; Weevilttox; Wegla dwusiarczek; Alcohol of sulfur; Carbon bisulfuret; Methyl disulfide; Sulfocarbonic anhydride; Dithioxomethane
Benzene	Βενζόλιο		Benzoil 90, pyrobenzol, polystream, coal naphtha, phene Annulene; Benzol; Benzole; Coal naphtha; Cyclohexatriene; Phenyl hydride; Pyrobenzol; Pyrobenzole; Benzolene; Bicarburet of hydrogen; Carbon oil; Mineral naphtha; Motor benzol; Benzeen; Benzen; Benzin; Benzine; Benzolo; Fenzen; Nitration benzene; NCI-C55276; Phene; Rera waste number U019; UN 1114; Annulene
Dimethyl disulfide	Διμεθυλ-δισουλφίδιο	DMDS	2,3-Dithiabutane; DMDS; UN 2381; Methyl disulfide; (Methyldithio)methane; Dimethyl disulfide; Dimethyl disulphide; Sulfa-hitech; 0382; (Methyldisulfanyl)methane
Toluene	Τολουόλιο		Methylbenzene, methacide, phenylmethane, toluol, antisal 1A Benzene, methyl; Methacide; Methylbenzol; Phenylmethane; Antisal 1a; Toluol; Methane, phenyl-; NCI-C07272; Toluene; Toluol; Toluolo; Rera waste number U220; Tolu-sol; UN 1294; Dracyl; Monomethyl benzene; Retinaphtha; Tol
Chlorobenzene	Χλωρο-βενζόλιο		Benzene chloride, chlorobenzol, monochlorobenzene, phenyl chloride, IP carrier T 40, tetrosin SP MCB; Chlorbenzene; Chloorbenzeen; Chlorobenzen; Chlorobenzene, mono-; Clorobenzene; UN 1134; Monochloorbenzeen; Monochlorbenzol; NCI-C54886; Monochlorobenzene; Chlorobenzenu; Abluton T30
Ethylbenzene	Αιθυλ-βενζόλιο		Phenylethylene Benzene, ethyl-; Ethylbenzol; EB; Phenylethane; Aethylbenzol; Ethylbenzeen; UN 1175; Etilbenzene; Etylobenzen; NCI-C56393; α-Methyltoluene
p-xylene	π-ξυλόλιο		Benzene, 1,4-dimethyl-; p-Dimethylbenzene; p-Xylol; 1,4-Dimethylbenzene; 1,4-Xylene; p-Methyltoluene; para-Xylene; Chromar; Scintillar; UN 1307; 4-Methyltoluene, violet 3
m-xylene	μ-ξυλόλιο		m-Xylene; m-Dimethylbenzene; m-Xylol; 1,3-Dimethylbenzene; 1,3-Xylene; 2,4-Xylene; m-Methyltoluene; meta-Xylene; UN 1307, violet 3
o-xylene	ο-ξυλόλιο		violet 3 o-Xylene; o-Dimethylbenzene; o-Methyltoluene; o-Xylol; 1,2-Dimethylbenzene; 1,2-Xylene; 3,4-Xylene; ortho-Xylene; UN 1307
Styrene	Στυρόλιο		Benzene, ethenyl-; Bulstren K-525-19; Cinnamene; Phenethylene; Phenylethene; Phenylethylene; Styrole; Styrolene; Styropol SO; Vinylbenzene; Vinylbenzol; Ethenylbenzene; Cinnaminol; Cinnamol; Styrol; Benzene, vinyl-; Cinnamenol; Diarex hf 77; Ethylene, phenyl-; NCI-C02200; Stirolol; Styreen; Styren; Styrene monomer; Styron; Vinylbenzen; Styropol; Styropor; UN 2055; Annamene
Isopropyl benzene	Ισοπροπυλ-βενζόλιο		Cumene; Cumol; Isopropylbenzene; 2-Phenylpropane; (1-Methylethyl)benzene; Isopropylbenzol; Benzene, isopropyl-; Cumeen; Isopropilbenzene; UN 1918;

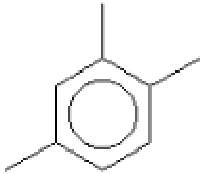
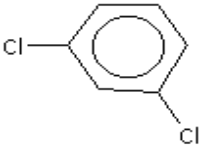
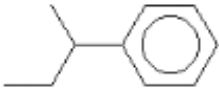

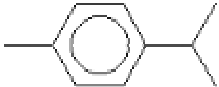
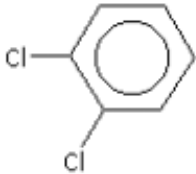
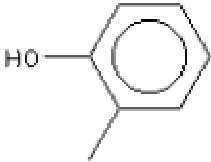
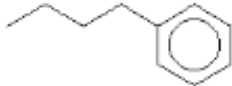
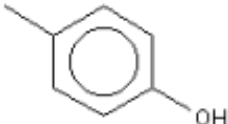
			Isopropylbenzene; Isopropylbenzen; Propane, 2-phenyl-; 2-Fenilpropano; 2-Fenyl-propaan; Rcr waste number U055; (Methylethyl)benzene; i-propylbenzene; iso-propylbenzene
Bromobenzene	βρωμο-βενζόλιο		Bromobenzene; Monobromobenzene; Phenyl bromide; 1-Bromobenzene; NCI-C55492; UN 2514
2-chlorotoluene	2-χλωρο-τολουόλιο		Toluene, o-chloro-; o-Chlorotoluene; o-Tolyl chloride; 1-Methyl-2-chlorobenzene; UN 2238; 2-Chloro-1-methylbenzene; 2-Chlorotoluene; Halso 99; 1-Chloro-2-methylbenzene; 2-Methylchlorobenzene; ortho-Chlorotoluene
n-propylbenzene	ν-προπυλ-βενζόλιο		n-Propylbenzene; Isocumene; Propylbenzene; 1-Phenylpropane; 1-Propylbenzene; Phenylpropane; UN 2364
4-chlorotoluene	4-χλωρο-τολουόλιο		Toluene, p-chloro-; p-Chlorotoluene; p-Tolyl chloride; 1-Chloro-4-methylbenzene; UN 2238; 4-Chloro-1-methylbenzene; 4-Chlorotoluene; para-Chlorotoluene; 1-Methyl-4-chlorobenzene
1,3,5-trimethylbenzene	1,3,5-τριμεθυλ-βενζόλιο	1,3,5-TMB	Mesitylene; s-Trimethylbenzene; Fleet-X; 1,3,5-Trimethylbenzene; UN 2325; sym-Trimethylbenzene; Trimethylbenzol; TMB; Trimethyl benzene
2-chlorophenol	2-χλωρο-φαινόλη		Phenol, 2-chloro-; Phenol, o-chloro-; o-Chlorophenol; 2-Hydroxychlorobenzene; o-Chlorphenol; Rcr waste number U048; UN 2020; UN 2021; 1-Chloro-2-hydroxybenzene
tert-butyl benzene	Τερτατοταγές-βουτυλ-βενζόλιο		Benzene, (1,1-dimethylethyl)-; tert-Butylbenzene; Dimethylethylbenzene; Phenyltrimethylmethane; Pseudobutylbenzene; Trimethylphenylmethane; 2-Methyl-2-Phenylpropane; 1,1-Dimethylethyl-benzene; t-Butylbenzene; 2-Phenyl-2-methylpropane; UN 2709
1,2,4-trimethylbenzene	1,2,4-τριμεθυλ-βενζόλιο	1,2,4-TMB	ψ-Cumene; As-Trimethylbenzene; Pseudocumene; Pseudocumol; 1,2,4-Trimethylbenzene; Psi-cumene; Pseudocumene-1,2,4-trimethylbenzene; Asymmetrical trimethylbenzene; Trimethyl benzene
1,3-dichlorobenzene	1,3-διχλωρο-βενζόλιο		Benzene, m-dichloro-; m-Dichlorobenzene; m-Dichlorobenzol; m-Phenylene dichloride; 1,3-Dichlorobenzene; Metadichlorobenzene; Rcr waste number U071
sec-butyl benzene	Δευτεροταγές βουτυλ-βενζόλιο		Benzene, sec-butyl-; sec-Butylbenzene; UN 2709; 2-Phenylbutane; (1-Methylpropyl)benzene; Secondary butylbenzene; s-Butylbenzene
1,4-dichlorobenzene	1,4-διχλωρο-βενζόλιο	1,4-DCB	Benzene, p-dichloro-; p-Chlorophenyl chloride; p-Dichlorobenzene; Evola; Paradi; Paradow; Paramoth; Persia-Perazol; PDB; DCB; PARA; Santochlor; 1,4-Dichlorobenzene; Di-Choricide; p-Dichlorobenzol; Paradichlorobenzol; para-Dichlorobenzene; Globol; p-Dichlorobenzene; p-Dichlorbenzol; p-Dichlorobenzene; Dichlorobenzene; Dichlorobenzene, p-; NCI-C54955; para crystals; Paracide; Parapuggets; Parazene; PDCB; 1,4-Dichlorobenzene; Kaydax; 1,4-Dichlor-benzol; Dichlorobenzene, para; Paradichlorbenzol; Rcr waste number U070; Rcr waste number U071; Rcr waste number U072; UN 1592; 1,4-Dichlorobenzene paste; Dichlorocide; p-Dichlorbenzene; 1,4-chlorobenzene
p-isopropyltoluene	π-ισοπροπυλ-τολουόλιο		p-Cymene; p-Cimene; p-Cymol; p-Isopropyltoluene; p-Methylisopropylbenzene; Camphogen; Dolcymene; 1-Isopropyl-4-methylbenzene; p-Mentha-1,3,5-triene; 1-Methyl-4-isopropylbenzene; 2-p-Tolylpropane; 4-Isopropyl-1-methylbenzene; benzene, 1-methyl-4-methylethyl-; 1-Methyl-4-(1-methylethyl)-benzene; Cymol; Isopropyltoluene; Benzene, 1-isopropyl-4-methyl-; Cumene, p-methyl-; 1-(1-methylethyl)-4-methylbenzene; UN 2046; p-Isopropylmethylbenzene; Paracymene; Paracymol; p-Methylcumene; 4-Isopropyltoluene; 4-Methylisopropylbenzene;
1,2-dichlorobenzene	1,2-διχλωρο-βενζόλιο	1,2-DCB	Ortho-Dichlorobenzol, Dilantin, Benzene, o-dichloro-; o-Dichlorobenzene; Cloroben; Dilantin DB; Dowtherm E; 1,2-Dichlorbenzene; 1,2-Dichlorobenzene; o-Dichlorobenzol; Dilatin db; ortho-Dichlorobenzene; o-Dichlorbenzene; o-Dichlorbenzol; Dizene; DCB; NCI-C54944; ODB; ODCB; Special termite fluid;

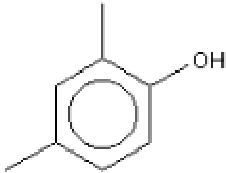
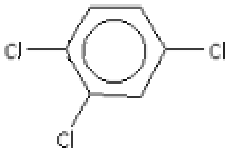

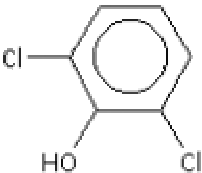
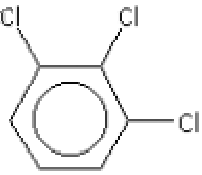
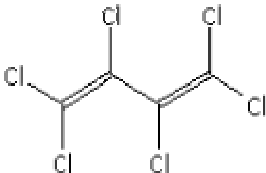
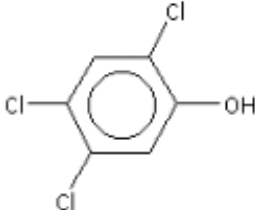
			Termitkil; Chloroden; Orthodichlorobenzol; UN 1591
2-methylphenol ή o-cresol	2-μεθυλ-φαινόλη		o-Cresol; o-Hydroxytoluene; o-Methylphenol; o-Methylphenylol; o-Oxytoluene; UN 2076; 1-Hydroxy-2-methylbenzene; 2-Cresol; 2-Hydroxytoluene; 2-Methylphenol; Orthocresol; o-Kresol; Rcra waste number U052; o-Cresylic acid
n-butylbenzene	n-βουτυλ-βενζόλιο		n-Butylbenzene; Butylbenzene; 1-Phenylbutane; UN 2709; 1-butylbenzene
4-methylphenol ή p-cresol	4-μεθυλ-φαινόλη		p-Cresol; p-Hydroxytoluene; p-Kresol; p-Methylhydroxybenzene; UN 2076; p-Methylphenol; p-Oxytoluene; p-Toluol; p-Tolyl alcohol; 1-Hydroxy-4-methylbenzene; 4-Cresol; 4-Hydroxytoluene; 4-Methylphenol; CRESOL, PARA; 1-Methyl-4-hydroxybenzene; Paracresol; Paramethyl phenol; Rcra waste number U052; p-Cresylic acid
2,4-dimethylphenol ή 2,4-xilenol	2,4-διμεθυλ-φαινόλη		2,4-Xylenol; m-Xylenol; UN 2261; 1-Hydroxy-2,4-dimethylbenzene; 2,4-Dimethylphenol; 4-Hydroxy-1,3-dimethylbenzene; Rcra waste number U1011; 3-Dimethyl-4-hydroxybenzene; 1,2,4-Xylenol
1,2,4-trichlorobenzene	1,2,4-τριχλωρο-βενζόλιο	1,2,4-TCB	Hostetex L-PEC; as-trichlorobenzene; Hostetex l-pec; 1,2,4-Trichlorobenzene; 1,2,4-Trichlorobenzol; unsym-Trichlorobenzene; Trojchlorobenzene; Hipochem GM; 1,2,5-Trichlorobenzene; 1,3,4-Trichlorobenzene; UN 2321
Naphthalene	ναφθαλένιο		Albocarbon; Dezodorator; Moth flakes; Naphthalin; Naphthaline; Naphthene; Tar camphor; White tar; Camphor tar; Moth balls; Naftalen; NCI-C52904; Mighty 150; Mighty rd1; Naphthalene, molten; Rcra waste number U165; UN 1334; UN 2304
2,6-dichlorophenol	2,6-διχλωρο-φαινόλη	2,6-DCP	2,6-Dichlorophenol; 2,6-Dichlorofenol; Rcra waste number U082
1,2,3-trichlorobenzene	1,2,3-τριχλωρο-βενζόλιο	1,2,3-TCB	Vic-Trichlorobenzene; 1,2,3-Trichlorobenzene; 1,2,6-Trichlorobenzene; UN 2321
Hexachloro-1,3-butadiene	Εξαχλωρο-1,3-βουταδιένιο	HCDB	C 46; Hcb; UN 2279; Hexachloro-1,3-Butadiene; Hexachlorobutadiene; Perchlorobutadiene; 1,1,2,3,4,4-Hexachloro-1,3-butadiene; Hexachlorobutadiene-(1,3); Gp-40-66:120; Dolen-pur; Hexachlor-1,3-butadien; Hexachlorbutadiene; HCBD; 1,3-Butadiene, hexachloro-; 1,3-Hexachlorobutadiene; Rcra waste number U128; Perchloro-1,3-butadiene; Butadiene, hexachloro-; 1,1,2,3,4,4-Hexachloro-buta-1,3-diene
2,4,5-trichlorophenol	2,4,5-τριχλωρο-φαινόλη	2,4,5-TCP	Dowicide 2; Nurelle; Preventol I; TCP; 2,4,5-Trichlorophenol; Collunosol; Dowicide 2; Dowicide B; NCI-C61187; Rcra waste number U230
2,3,4,6-tetrachlorophenol	2,3,4,6-τετραχλωρο-φαινόλη	2,3,4,6-TCP	Dowicide 6; 2,3,4,6-Tetrachlorophenol; 2,4,5,6-Tetrachlorophenol; TCP; 1-Hydroxy-2,3,4,6-tetrachlorobenzene
Dinoseb (2,4-dinitro-6-sec-butylphenol)	(2,4-δινιτρο-6-δευτεροταγές-βουτυλ-φαινόλη)		chemox, knox-weed, dinitral, desicoil, ladob, dytop, dinitrobutyl-phenol Phenol, 2-(1-methylpropyl)-4,6-dinitro-; Phenol, 2-sec-butyl-4,6-dinitro-; Aatox; Butaphene; BNP 20; BNP 30; Chemox P.E.; Dibutox; Dinitrobutylphenol; Dinoseb; Dow General; Dytop; DBNF; DN 289; DNB; DNOSBP; DNPB; DNSBP; Elgetol 318; Gebutox; Hivertox; Laseb; Liro DNB; Premerg; Premerge; WSX-8365; 2-(1-Methylpropyl)-4,6-Dinitrophenol; Nitropon C; 2,4-Dinitro-6-(1-methylpropyl)phenol; 2,4-Dinitro-6-sec-butylphenol; 4,6-Dinitro-o-sec-butylphenol; Ivosit; 4,6-Dinitro-2-sec-butylphenol; 6-sec-Butyl-2,4-dinitrophenol; Aretit; Basanite; Caldon; Chemox general; Dinosebe; Dow general weed killer; Dow selective weed killer; Elgetol; Ent 1,122; Kiloseb; Phenotan; Sparic; Spurge; Subitex; 4,6-Dinitro-2-(1-methyl-n-propyl)phenol; 4,6-Dinitro-2-sec-butylphenol; 6-(1-Methyl-propyl)-2,4-dinitrophenol; 6-(1-Metil-propil)-2,4-dinitro-fenolo; Dinitro-3; Dinitro; Hel-fire; Premerge 3; Rcra waste number P020; Sinox general; Unicrop dnb; Vertac dinitro weed killer; Vertac general weed killer; Vertac selective weed killer; Viruzona; Dynamyte; Tubotox

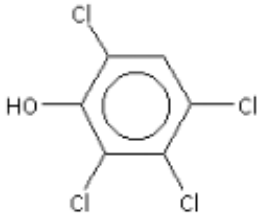
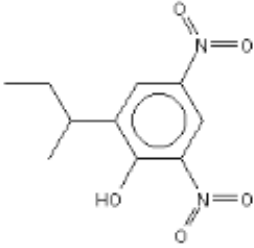
Πίνακας 6: Μοριακό βάρος, μοριακός και συντακτικός τύπος ενώσεων

Ένωση	Μοριακό Βάρος (g/mol)	Μοριακός Τύπος	Συντακτικός Τύπος
dimethyl sulfide	62	C ₂ H ₆ S	
carbon disulfide	76	CS ₂	
Benzene	78	C ₆ H ₆	
dimethyl disulfide	94	C ₂ H ₆ S ₂	
Toluene	92	C ₇ H ₈	
Chlorobenzene	112.6	C ₆ H ₅ Cl	
Ethylbenzene	106	C ₈ H ₁₀	
p-xylene	106	C ₈ H ₁₀	
m-xylene	106	C ₈ H ₁₀	
o-xylene	106	C ₈ H ₁₀	

Styrene	104	C_8H_8	
Isopropyl benzene	120	C_9H_{12}	
Bromobenzene	157	C_6H_5Br	
2-chlorotoluene	126.6	C_7H_7Cl	
n-propylbenzene	120	C_9H_{12}	
4-chlorotoluene	126.6	C_7H_7Cl	
1,3,5-trimethylbenzene	120	C_9H_{12}	
2-chlorophenol	128.6	C_6H_5ClO	
tert-butyl benzene	134	$C_{10}H_{14}$	

1,2,4-trimethylbenzene	120	C_9H_{12}	
1,3-dichlorobenzene	147	$C_6H_4Cl_2$	
sec-butyl benzene	134	$C_{10}H_{14}$	
1,4-dichlorobenzene	147	$C_6H_4Cl_2$	
p-isopropyltoluene	134	$C_{10}H_{14}$	
1,2-dichlorobenzene	147	$C_6H_4Cl_2$	
2-methylphenol	108	C_7H_8O	
n-butylbenzene	134	$C_{10}H_{14}$	
4-methylphenol	108	C_7H_8O	

2,4-dimethylphenol	122	$C_8H_{10}O$	
1,2,4-trichlorobenzene	181.5	$C_6H_3Cl_3$	
Naphthalene	128	$C_{10}H_8$	
2,6-dichlorophenol	163	$C_6H_4Cl_2O$	
1,2,3-trichlorobenzene	181.5	$C_6H_3Cl_3$	
Hexachloro-1,3-butadiene	261	C_4Cl_6	
2,4,5-trichlorophenol	197.5	$C_6H_3Cl_3O$	

2,3,4,6-tetrachlorophenol	232	C ₆ H ₂ Cl ₄ O	
Dinoseb	240	C ₁₀ H ₁₂ O ₅ N ₂	
2,4-dinitrophenol	184		

Πίνακας 7: Ιδιότητες ουσιών

Ένωση	Σημείο Βρασμού (°C)	Τάση Ατμών (mm Hg)	Πυκνότητα (g/cm ³)	Διαλυτότητα (mg/L)	H (atm-m ³ /mol)	K _{ow}
dimethyl sulfide	37		0.84			
Benzene ^a	80.1 (Wittkamp and Tilotta, 1995)	76	0.88	1780	5.5×10 ⁻³	2.11 Log(K _{ow})
Trichloroethene (Atasoy, et al. 2004)					9.1×10 ⁻³	
Toluene ^a	110.6 (Wittkamp and Tilotta, 1995)	22	0.87	515	9.7×10 ⁻³	2.65 Log(K _{ow})
Chlorobenzene (Canadian Water Quality Guidelines)	132	1.58 kPa		491 (25 °C)	0.363 (kPa -m ³ /mol)	2.84 Log(K _{ow})
Ethylbenzene (Wittkamp and Tilotta, 1995)	136.2	1 kPa (Canadian Water Quality Guidelines)		152 (20 °C) (Langenfeld, et al., 1996)	6.44×10 ⁻³ (Atasoy, et al. 2004)	1413
p-xylene (Wittkamp and Tilotta, 1995)	138.4					1413
m-xylene (Wittkamp and Tilotta, 1995)	139.1					1585
o-xylene (Mackay and Leininen, 1975)	144.4 (Wittkamp and Tilotta, 1995)	6.6 (20 °C)		175 (20 °C)	5.27×10 ⁻³	589
Styrene (Canadian Water Quality Guidelines)	145.2	70 Pa		280 (15 °C)		2.95 Log(K _{ow})
2-chlorophenol (Canadian Water Quality Guidelines)	174.9	0.13 kPa (12.1 °C)		2.1 (25 °C)		2.19 Log(K _{ow})
1,3-dichlorobenzene (Canadian Water Quality Guidelines)	173	0.307 kPa		122 (25 °C)	0.366 (kPa -m ³ /mol)	3.44 Log(K _{ow})
1,4-dichlorobenzene (Canadian Water Quality Guidelines)	174	0.09 kPa		83.2 (25 °C)	0.16 (kPa -m ³ /mol)	3.37 Log(K _{ow})

1,2-dichlorobenzene (Canadian Water Quality Guidelines)	180.5	0.196 kPa		134 (25 °C)	0.195 (kPa -m ³ /mol)	3.4 Log(K _{ow})
2-methylphenol (Canadian Water Quality Guidelines)	191	3.2×10 ⁻² kPa (25 °C)		3.1×10 ⁴ (40 °C)		
n-butylbenzene						
4-methylphenol (Canadian Water Quality Guidelines)	202	5.3×10 ⁻³ kPa		2.4×10 ⁴ (40 °C)		1.90-1.94 Log(K _{ow})
2,4-dimethylphenol (Canadian Water Quality Guidelines)	211.5	8.3×10 ⁻³ kPa		1.7×10 ⁵ (160 °C)		2.5 Log(K _{ow})
1,2,4-trichlorobenzene (Canadian Water Quality Guidelines)	213.5	0.061 kPa	1.454 (Pavoni, et al., 2006)	29.8 (25 °C)	0.379 (kPa -m ³ /mol)	4.02 Log(K _{ow})
Naphthalene (Mackay and Leininen, 1975)		0.23 (20 °C)		33 (20 °C)	1.18×10 ⁻³	3.37 Log(K _{ow}) (Canadian Water Quality Guidelines)
2,6-dichlorophenol (Canadian Water Quality Guidelines)	219-220					2.84 Log(K _{ow})
1,2,3-trichlorobenzene (Canadian Water Quality Guidelines)	218	0.053 kPa	1.69 (Pavoni, et al., 2006)	24 (25 °C)	0.234 (kPa -m ³ /mol)	4.11 Log(K _{ow})
Hexachloro-1,3-butadiene (Canadian Water Quality Guidelines)	215	20 Pa	1.665 (Pavoni, et al., 2006)	2	2.56×10 ⁻² (Atasoy, et al. 2004)	3.74 Log(K _{ow})
2,4,5-trichlorophenol (Canadian Water Quality Guidelines)	εξαχνώνεται	0.13 kPa (72 °C)		4.8×10 ⁻³ (25 °C)		3.72 Log(K _{ow})
2,3,4,6-tetrachlorophenol (Canadian Water Quality Guidelines)	150	0.13 kPa (100 °C)		7.9×10 ⁻⁴ (25 °C)		4.1 Log(K _{ow})
Dinoseb		10 Pa		52000		
2,4-dinitrophenol (Canadian Water Quality Guidelines)				5.6×10 ³ (18 °C)		1.53 Log(K _{ow})

α: http://site.infrance.com/amise_site/text/table321.htm

H: Σταθερά Henry

Όταν $H > 10^{-3}$ atm-m³/mol τότε υψηλής πτητικότητας ουσίες

Όταν $10^{-3} > H > 10^{-5}$ atm-m³/mol τότε μέτριας πτητικότητας ουσίες

Όταν $H < 10^{-5}$ atm-m³/mol τότε χαμηλής πτητικότητας ουσίες

Log (K_{ow}): Λογάριθμος σταθεράς οκτανόλης νερού

Πυκνότητα: Πυκνότητα του καθαρού υγρού

Διαλυτότητα: Διαλυτότητα στο νερό στους 20 °C

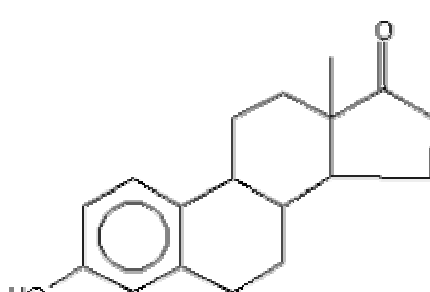
Τάση Ατμών: Τάση Ατμών στους 20 °C

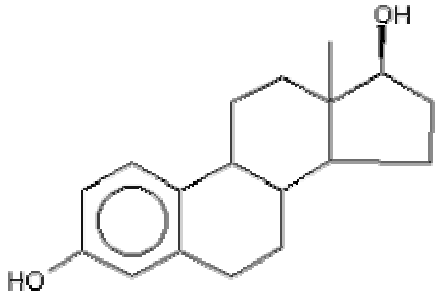
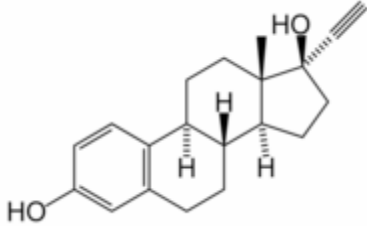
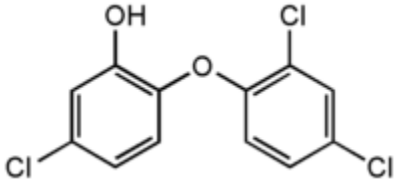
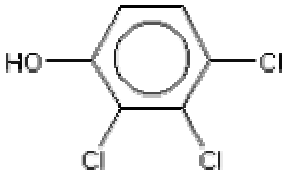
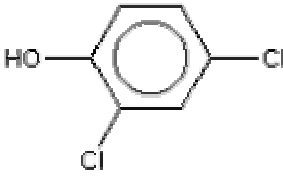
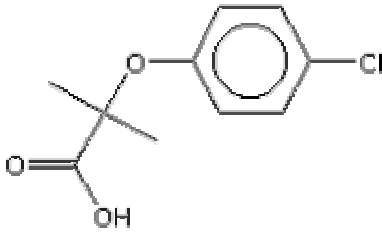
Πίνακας 8: Ονοματολογία των ενώσεων, τα συνώνυμα και οι εμπορικές ονομασίες τους

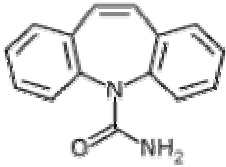
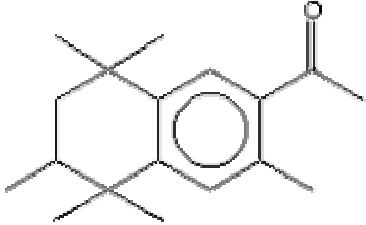
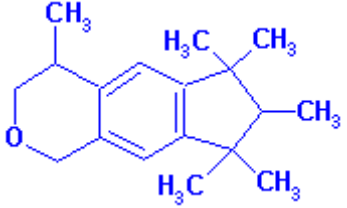
Ένωση (Αγγλική Ονομασία)	Ένωση (Ελληνική Ονομασία)	Συνώνυμα Εμπορικές Ονομασίες
17-β-Estradiol	17-β-οιστραδιόλη	Estradiol; Estra-1,3,5(10)-triene-3,17-diol (17β)-; β-Estradiol; Altrad; Aquadiol; Bardiol; Corpagen; D-3,17β-Estradiol; Dihydrofollicular hormone; Dihydrofolliculin; Ovasterol; Dihydromenformon; Dihydrotheelin; Dihydroxyestrin; Dimenformon; Diogyn; Diogynets; Estra-1,3,5(10)-triene-3,17β-diol; Estraldine; Estrovite; Femestral; Femogen; Follicyclin; Ginosedol; Gynergon; Gynoeseryl; Lamdiol; Macrodiol; Nordicol; Oestergon; Oestra-1,3,5(10)-triene-3,17β-diol; Ovastevol; Oestradiol; Oestroglandol; Ovahormon; Ovocyclin; Perlatanol; Primofol; Profoliol; Progynon; Progynon-DH; Syndiol; Theelin, dihydro-; 17β-Estradiol; 17β-Oestradiol; 3,17β-Dihydroxyestra-1,3,5(10)-triene; 3,17β-Dihydroxyestra-1,3,5-triene; 3,17β-Estradiol; 3,17-Epidihydroxyestratriene; 1,3,5,(10)-Estratrien-3,17β-diol; α-Estradiol; α-Oestradiol; β-Oestradiol; cis-Estradiol; cis-Oestradiol; component of Menrium; Amnestrogen; D-Estradiol; D-Oestradiol; D-3,17β-Oestradiol; Dihydroxyesterin; Dihydroxyoestrin; Dimenformon prolongatum; Estrace; Estradiol-17β; Estradiol, β-; Estrol; Evex; Femestrol; Menest; NSC-9895; Oestradiol-17β; Ovocycline; Ovocylin; SK-Estrogens; Trocosone; 1,3,5-Estratriene-3,17β-diol; 17β-Estra-1,3,5(10)-triene-3,17-diol; Evorel; 17β-Oestra-1,3,5(10)-triene-3,17-diol; 17β-OH-estradiol; 17β-OH-oestradiol; Climara; 3,17β-Dihydroxy-1,3,5(10)-estratriene; Macrol; 3,17β-Dihydroxy-1,3,5(10)-oestratriene; 3,17β-Dihydroxyoestra-1,3,5-triene; Estroclim; 3,17-Epidihydroxyoestratriene; E(sub 2); Gynestrel; Microdiol; 3,17β-Oestradiol; Oestradiol R; Oestrogynal; Ovociclina; Estraderm TTS; Agofollin; Soldep; Ricifon; Sotipox; Ritsifon; 3,17-Epidihydroxyestratrienelol; Estraderm; Estring vaginal ring; Menorest; NSC-20293; Oestrogel; Profoliol B; System; Vagifem; Vivelle; Zumenon; Estra-1(10),2,4-triene-3,17-diol; 5A-Estran-3B,17B-diol
17-α-ethinyl-estradiol	17-α-αιθινυλ-οιστραδιόλη	Ethinylestradiol; 19-Norpregna-1,3,5(10)-trien-20-yne-3,17-diol, (17α)-; 19-Nor-17α-pregna-1,3,5(10)-trien-20-yne-3,17-diol; Amenoron; Chee-O-Gen; Chee-O-Genf; Diogyn-E; Dyloform; Esteed; Estigyn; Estinyl; Eston-E; Estoral; Estorals; Estradiol, 17-ethinyl-; Ethidol; Ethinoral; Ethinylestriol; Ethinyloestradiol; Eticyclin; Eticyclol; Etinestrol; Etinestryl; Etinoestryl; Etistradiol; Follicoral; Ginestrene; Inestra; Linoral; Lynoral; Menolyn; Neo-Estrone; Nogest-S; Novestrol; Oradiol; Oestralyn; Palonil; Perovex; Primogyn; Primogyn C; Primogyn M; Progynon C; Spanestrin; 17α-Ethinyl-17β-estradiol; 17α-Ethinylestradiol; 17α-Ethinylestradiol; 17-Ethinyl-3,17-estradiol; 17-Ethinylestradiol; 17-Ethinylestradiol; component of Brevicon; component of Demulen; component of Estopherol; component of Gynetone; component of Halodrin; component of Modicon; component of Neocon; component of Norlestrin; component of Oracon; component of Ortel; component of Ovcon; component of Ovral; component of Zorane; Anovlar; Diognat-E; Ertonyl; Estoral (orion); Estra-1,3,5(10)-triene-3,17β-diol, 17α-ethinyl-; Estra-1,3,5(10)-triene-3,17β-diol, 17-ethinyl-; Estrogen; Eticyllo; EE; Feminone; Oestrayln; Ovex; Ylestrol; 17α-ethinyl-δ(sup1,3,5(10))oestratriene-3,17β-diol; 17α-ethinyl-3,17-dihydroxy-δ(sup1,3,5)oestratriene; 17α-ethinylestra-1,3,5(10)-triene-3,17β-diol; 17α-ethinyloestra-1,3,5(10)-triene-3,17β-diol; 17α-

		Ethinyl-3,17-dihydroxy- δ (sup1,3,5)-estratriene; 17 α -Ethinyl-1,3,5-estratriene-3,17 β -diol; 17 α -Ethinyl-1,3,5-oestratriene-3,17 β -diol; 17 α -Ethinyl-17 β -oestradiol; 17 α -Ethinylestra-1,3,5(10)-triene-3,17 β -diol; 17 α -Ethinylestradiol-17 β ; 17 α -Ethinylestra-1,3,5(10)-triene-3,17 β -diol; 17 α -Ethinylestradiol; 17 α -Ethinylestradiol-17 β ; 17 β -Estradiol, 17-ethynyl-; 17-Ethinyl-3,17-oestradiol; 17-Ethinyl-3-17-dihydroxy-1,3,5-oestratriene; 17-Ethinylestra-1,3,5(10)-triene-3,17 β -diol; 17-Ethinylestradiol; 3,17 β -Dihydroxy-17 α -ethynyl-1,3,5(10)-estratriene; 3,17 β -Dihydroxy-17 α -ethynyl-1,3,5(10)-oestratriene; Thiuram E; Thiuranide; 17-Ethinylestradiol ram; 19-Nor-17 α -pregna-1,3,5(10)-trien-20-yn-3,17-diol; component of Desogen; component of Estostep; component of Estrostep; Ethy 11; Etivex; Gynolett; Kolpolyn; component of Levlen; component of Lo/ovral; component of Loestrin; component of Nolestrin; component of Nordette; component of Norethin 1/35e; component of Norethin 1/35e; NSC-10973; component of Ortho-cyclen; component of Ortho-novum; Progynon M; component of Tri-levlen; component of Triphasil; 17-Ethinylestra-1(10),2,4-triene-3,17-diol
Carbamazepine		5H-Dibenz[b,f]azepine-5-carboxamide; Carbazepine; Carbamazepin; Finlepsin; G 32883; Geigy 32883; Karbamazepin; Neurotol; Tegretal; Tegretol; 5-Carbamoyl-5H-Dibenz[b,f]azepine; Carbamezepine; Sirtal; 5-Carbomoyl-5H-dibenzo(b,f)azepine; 5H-Dibenz[b,f]azepine-5-carboxamide; Biston; Lexin; Stazepine; 5-Carbamoyl-5H-dibenzo(b,f)azepine; Calepsin; Carbelan; 5-Carbamoyldibenzo(b,f)azepine; 5-Carbamyl-5H-dibenzo(b,f)azepine; Telesmin; 5-Carbamyldibenzo(b,f)azepine; Stazepin; Timonil; Epitol; Iminostilbene-N-carboxamide; 5H-Dibenz[b,f]azepine-5-carboxamine; 5H-Dibenzo[b,f]azepine-5-carboxamide
Clofibric acid		Clofibrin, Chlorofibrinic acid

Πίνακας 9: Ονομασία κατά IUPAC, μοριακό βάρος, μοριακός και συντακτικός τύπος ενώσεων

Ένωση	Ονομασία κατά IUPAC	Μοριακό Βάρος	Μοριακός Τύπος	Συντακτικός Τύπος
Estrone	3-hydroxy-13-methyl-6,7,8,9,11,12,13,14,15,16-decahydrocyclopenta[a]phenanthren-17-one	270.37	C ₁₈ H ₂₂ O ₂	

17 β -Estradiol	(8 <i>S</i> ,9 <i>S</i> ,13 <i>S</i> ,14 <i>S</i> ,17 <i>S</i>)-13-methyl-6,7,8,9,11,12,14,15,16,17-decahydrocyclopenta[<i>a</i>]phenanthrene-3,17-diol	272.4	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	
17- α -ethinyl-estradiol	17-ethynyl-13-methyl-7,8,9,11,12,13,14,15,16,17-decahydro-6H-cyclopenta[<i>a</i>]phenanthrene-3,17-diol	296.4	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	
Triclosan	5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)-phenol	289.5	C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂	
2,3,4-Trichlorophenol		197.45	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	
2,4-dichlorophenol		163.00	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	
Clofibric Acid	2-(4-Chlorophenoxy)-2-methylpropionic acid	214.65	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₃	

Carbamazepine	5 <i>H</i> -dibenzepine-5-carboxamide	236.3	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	
Tonalide	Ethanone, 1-(5,6,7,8-tetrahydro-3,5,5,6,8,8-hexamethyl-2-naphthalenyl)-	258.4	C ₁₈ H ₂₆ O	
Galaxolide	hexahydro-hexamethylcyclopenta-benzopyran	258.4		

Πίνακας 10: Φυσικοχημικές ιδιότητες των ουσιών

Ένωση	Μοριακό Βάρος	log <i>K_{ow}</i>	Διαλυτότητα στο νερό mg/L	Τάση Ατμών (Pa)
Galaxolide ^a	258.4	5.9	1.75	0.0727
Tonalide ^a	258.4	5.7	1.25	0.0608

^aGalaxolide, tonalide (Simonich, et al., 2000)

Πίνακας 11: Τοξικότητα ορισμένων ουσιών

Ένωση	Οργανισμός	EC ₅₀	Τεστ	Βιβλιογραφία
17α-Ethinyl Estradiol	Daphnia	EC ₅₀ =5.7 mg/L	Acute Test	(Halling-Sorensen, et al, 1998)
Clofibrate	Daphnia	LC ₅₀ =28.2 mg/L	Acute Test	(Halling-Sorensen, et al, 1998)

Πίνακας 12: Η χρήση των ουσιών και οι συγκεντρώσεις που ανιχνεύθηκαν σε διάφορα δείγματα (με βάση τη βιβλιογραφία), χρησιμοποιώντας διαφορετικές αναλυτικές μεθόδους για τον προσδιορισμό τους.

Ένωση	Χρήση	Αναλ. Μέθοδος	Δείγμα	Εύρος Συγκεντρώσεων	Βιβλιογραφία
Galoxide	Άρωμα	SPE-SPME-GC-MS	Είσοδος βιολογικού καθαρισμού,	2.1-3.4(μg/L)	Carballa, et al., (2004)
Galoxide	Άρωμα	GC-MS	Νερό (San Franc.)	3-131 (ng/L)	Oros, et al., (2003)
Galoxide	Άρωμα		Είσοδος βιολογικού καθαρισμού, Γερμανία	1.46 (μg/L)	Simonich, et al., (2000)
Galoxide	Άρωμα		Έξοδος βιολογικού καθαρισμού, Γερμανία ποταμός Ruhr	1.09 (μg/L)	Simonich, et al., (2000)
Galoxide	Άρωμα	SPE-GC-MS	Είσοδος βιολογικού καθαρισμού, US	11.8 (μg/L)	Simonich, et al., (2000)
Galoxide	Άρωμα	SPE-GC-MS	Έξοδος βιολογικού καθαρισμού, US	1.4 (μg/L)	Simonich, et al., (2000)
Tonalide	Άρωμα	SPE-SPME-GC-MS	Είσοδος βιολογικού καθαρισμού	0.9-1.7(μg/L)	Carballa, et al., (2004)
Tonalide	Άρωμα	GC-MS	Νερό (San Franc.)	1-8 (ng/L)	Oros, et al., (2003)
Tonalide	Άρωμα		Έξοδος βιολογικού καθαρισμού, Γερμανία ποταμός Ruhr	1.4 (μg/L)	Simonich, et al., (2000)
Tonalide	Άρωμα		Είσοδος βιολογικού καθαρισμού, Γερμανία	2.24 (μg/L)	Simonich, et al., (2000)
Tonalide	Άρωμα	SPE-GC-MS	Είσοδος βιολογικού καθαρισμού, US	10.4(μg/L)	Simonich, et al., (2000)
Tonalide	Άρωμα	SPE-GC-MS	Έξοδος βιολογικού καθαρισμού, US	1.4 (μg/L)	Simonich, et al., (2000)
Estrone	Οιστρογόνο	SPE-deriv.GC-ion trap-MS	Είσοδος Πρωτοβάθμια εκροή βιολογικού καθαρισμού	65.7 (ng/L) 74.9 (ng/L)	Andersen, et al., (2004)
Estrone	Οιστρογόνο		Εκροή βιολογικού	1-76 (ng/L)	Routledge, et al., (1998)

			καθαρισμού		
Estrone	Οιστρογόνο		Είσοδος Εκροή βιολογικού καθαρισμού	52 (ng/L) 35 (ng/L)	Baronti, et al., (2000)
17β-Estradiol	Οιστρογόνο	SPE-deriv.GC-ion trap-MS	Είσοδος Πρωτοβάθμια εκροή βιολογικού καθαρισμού	15.8 (ng/L) 10.9 (ng/L)	Andersen, et al., (2004)
17β-Estradiol	Οιστρογόνο		Εκροή βιολογικού καθαρισμού	4-48 (ng/L)	Routledge, et al., (1998)
17β-Estradiol	Οιστρογόνο		Είσοδος Εκροή βιολογικού καθαρισμού	12 (ng/L) 1 (ng/L)	Baronti, et al., (2000)
17α-Ethinyl Estradiol	Ορμόνη		Επιφανειακά Νερά	<0.2 (ng/L)	Halling- Sorensen, et al, (1998)
17α-Ethinyl Estradiol	Ορμόνη		Εκροή Δεξαμενής Καθίζησης	0.3-0.5 (ng/L)	Halling- Sorensen, et al, (1998)
17α-Ethinyl Estradiol	Ορμόνη		Νερό ποταμών	2-15(ng/L)	Halling- Sorensen, et al, (1998)
17α-Ethinyl Estradiol	Ορμόνη		Πόσιμο Νερό	< 5 (ng/L)	Halling- Sorensen, et al, (1998)
17α-Ethinyl Estradiol	Ορμόνη		Εκροή βιολογικού καθαρισμού	7 (ng/L)	Routledge (1998)
17α-Ethinyl Estradiol	Ορμόνη		Είσοδος Εκροή βιολογικού καθαρισμού	3.0 (ng/L) 0.45 (ng/L)	Baronti et al, (2000)
Triclosan	Βακτηριοκτόνο	GC-MS	Είσοδος Εκροή βιολογικού καθαρισμού Ενεργός ιλύς	1000 (ng/L) 50 (ng/L) 1200 (ng/L)	Bester, et al., (2003) Γερμανία
Triclosan	Βακτηριοκτόνο	SPE-deriv.-GC-MS	Εκροή βιολογικού καθαρισμού	10-21 (ng/L)	Boyd, et al., (2003)
Triclosan	Αντιμικροβιακό, Βακτηριοκτόνο	SPME-deriv.-GCMS	Εκροή βιολογικού καθαρισμού	250 (ng/L)	Canosa, et al., (2005)
Triclosan	Surfactants	GC-MS	Grey wastewater	0.2-37.3 (μg/L)	Eriksson, et al., (2003)
Triclosan	Fragrances and flavours	GC-MS	Grey wastewater	0.1-133 (μg/L)	Eriksson, et al., (2003)

Triclosan	Συντηρητικό	GC-MS	Grey wastewater	0.5-24.8 (μg/L)	Eriksson, et al., (2003)
Carbamazepine	Αντιεπιληπτικό	SPE-GC-MS	Εκροή βιολογικού καθαρισμού	0.3-1.2 (μg/L)	Ferrari, et al., (2003)
Carbamazepine	Αντιεπιληπτικό		Εκροή βιολογικού καθαρισμού	2.1(μg/L)	Ternes (1998)
Carbamazepine	Αντιεπιληπτικό		Ποτάμια	0.25(μg/L)	Ternes (1998)
Carbamazepine	Αντιεπιληπτικό	SPE-GC-MS	Λίμνη	35-60 (ng/L)	Öllers, et al., (2001)
			Ποτάμια	30-250 (ng/L)	
			Εκροή βιολογικού καθαρισμού	100-800 (ng/L)	
Clofibric acid	Για την μείωση των λιπιδίων	SPE-GC-MS	Εκροή βιολογικού καθαρισμού	0.23-0.68 (μg/L)	Ferrari, et al. (2003)
Clofibric acid	Για την μείωση των λιπιδίων		Νερό ποταμών	0.5-1750 (ng/L)	Halling-Sorensen, et al, (1998)
Clofibric acid	Ρύθμιση λιπιδίων		Εκροή Δεξαμενής Καθίζησης	50-1560 (ng/L)	Halling-Sorensen, et al, (1998)
Clofibric acid	Ρύθμιση λιπιδίων		Πόσιμο νερό	165 (ng/L)	Ternes (1998)
Clofibric acid	Ρύθμιση λιπιδίων		Εκροή βιολογικού καθαρισμού	0.36 μέγιστο 1.6 (μg/L)	Ternes (1998)
Clofibric acid	Ρύθμιση λιπιδίων	GC-MS-MS	Λίμνη	1-9 (ng/L)	Buser et al., (1998)
Clofibric acid	Ρύθμιση λιπιδίων	SPE- παραγοντοποίηση GC-MS	Λίμνη	5-10(ng/L)	Öllers, et al., (2001)
			Ποτάμια	n.d.-25 (ng/L)	
			Εκροή βιολογικού καθαρισμού	n.d.-60 (ng/L)	

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Βιολογικός Καθαρισμός Χανίων

Η εγκατάσταση βρίσκεται σε λειτουργία από το 1995 και προβλέπει την επεξεργασία αστικών λυμάτων που αντιστοιχούν σε 105.500 κατοίκους, βιομηχανικά απόβλητα που αντιστοιχούν σε 5.000 ισοδύναμους κατοίκους και βοθρολύματα που αντιστοιχούν σε 7.000 ισοδύναμους κατοίκους, δηλαδή συνολικά θα εξυπηρετεί 117.500 ισοδύναμους κατοίκους και 26.000 m³/d.

Η επεξεργασία των λυμάτων γίνεται με τη μέθοδο της ενεργού ιλύος και η επεξεργασία της λάσπης με την μέθοδο της αναερόβιας χώνευσης με παράλληλη αξιοποίηση του παραγόμενου βιοαερίου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Η εγκατάσταση έχει σχεδιαστεί για την απομάκρυνση του BOD₅ κατά 96% και των αιωρούμενων στερεών κατά 95%

Τα βασικά τμήματα της εγκατάστασης είναι (<http://www.deyax.org.gr>):

1. Αντλιοστάσιο Εισόδου Εγκατάστασης

Τα λύματα αφού περάσουν μέσω δύο εσχάρων χονδρόκοκκων ανυψώνονται μέσω τεσσάρων αντλιών και από εκεί συνεχίζουν μέχρι την έξοδο με φυσική ροή. Η παροχή κάθε αντλίας είναι 830 m³/h.

2. Εγκατάσταση Υποδοχής Βοθρολυμάτων

Η δεξαμενή βοθρολυμάτων αποτελείται από 2 θαλάμους. Πριν τις δεξαμενές έχει εγκατασταθεί συγκρότημα προεπεξεργασίας των βοθρολυμάτων (εσχαρισμός, εξάμμωση). Αυτό δέχεται μέσω τριών στεγανών υποδοχών τα βοθρολύματα των κατοίκων που δεν είναι συνδεδεμένοι με το δίκτυο αποχέτευσης της πόλεως καθώς και τα βοθρολύματα όλου του υπόλοιπου Νομού, τα οποία στη συνέχεια οδηγούνται προς τις δεξαμενές βοθρολυμάτων.

3. Εσχάρωση

Η εσχάρωση γίνεται με τρεις αυτόματες εσχάρες (η μία είναι εφεδρική) με διάκενο μεταξύ ράβδων 6mm.

4. Εξάμμωση - Αφαίρεση Λιπών

Λειτουργούν δύο δεξαμενές εξάμμωσης, αφαίρεσης λιπών. Στα λύματα διοχετεύεται αέρας μέσω 11 κεραμικών διαχυτήρων. Τα επιπλέοντα υλικά απομακρύνονται μέσω

ειδικού μηχανισμού και συγκεντρώνονται σε φρεάτιο συλλογής. Επίσης λειτουργεί ειδική διάταξη έκπλυσης οργανικών και απομάκρυνσης της υγρασίας από την άμμο.

5. Πρωτοβάθμια Καθίζηση

Υπάρχουν δύο δεξαμενές, όπου τα λύματα εισέρχονται στο κέντρο της δεξαμενής και εξέρχονται ακτινικά μέσω υπερχειλιστών. Η κάθε δεξαμενή είναι εφοδιασμένη με περιστρεφόμενη γέφυρα και φέρει ξέστρο στον πυθμένα για να παρασύρει την λάσπη στο κεντρικό φρεάτιο. Η μέση απόδοση της πρωτοβάθμιας καθίζησης είναι απομάκρυνση BOD₅ κατά 33% και αιωρούμενων στερεών κατά 60%.

6. Δεξαμενή Επιλογής

Στην δεξαμενή αναμιγνύονται υπό ανοξικές συνθήκες τα πρωτοβάθμια λύματα με την ανακυκλοφορία από τις δεξαμενές δευτεροβάθμιας καθίζησης. Η δεξαμενή έχει κατασκευαστεί για να εμποδίσει την ανάπτυξη ανεπιθύμητων νηματοειδών βακτηριδίων στα επόμενα στάδια της εγκατάστασης.

7. Δεξαμενές Αερισμού

Τα λύματα από την δεξαμενή επιλογής οδηγούνται μέσω μεριστών ροής στις τέσσερις δεξαμενές αερισμού. Σε κάθε δεξαμενή υπάρχει ανοξική και αερόβια ζώνη. Τα λύματα οξυγονώνονται μέσω διαχυτήρων μεμβράνης λεπτής φυσαλλίδος που βρίσκονται στον πυθμένα των δεξαμενών. Παράλληλα με την αφαίρεση του οργανικού φορτίου γίνεται και νιτρικοποίηση. Για την απομάκρυνση του αζώτου γίνεται μερική απονιτρικοποίηση στην ανοξική ζώνη μέσω ανακυκλοφορίας των νιτρικοποιημένων εκροών.

8. Δεξαμενές Δευτεροβάθμιας Καθίζησης

Υπάρχουν τρεις δεξαμενές διαμέτρου. Η ροή εισόδου των λυμάτων έχει την ίδια μορφή με την πρωτοβάθμια, ενώ για την εκροή οι δύο (παλαιότερες δεξαμενές) φέρουν περιμετρικούς επιφανειακούς υπερχειλιστές και η νεότερη υποεπιφανειακούς ακτινικούς σωλήνες υπερχείλισης. Η πλεονάζουσα ιλύς αντλείται προς την μηχανική πάχυνση και η ιλύς ανακυκλοφορίας αντλείται προς τη δεξαμενή επιλογής.

9. Δεξαμενή Χλωρίωσης

Η απολύμανση των λυμάτων επιτυγχάνεται μέσω τροφοδοσίας διαλύματος υποχλωριώδους νατρίου με 15% ενεργό χλώριο. Ο χρόνος επαφής είναι 30 min με σχεδιαζόμενη συγκέντρωση. Στο τέλος την δεξαμενής χλωρίου γίνεται και αποχλωρίωση των λυμάτων. Ο υποθαλάσσιος αγωγός διάθεσης από πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας διαμέτρου 710 mm έχει μήκος 110 m και καταλήγει σε βάθος 16m.

10. Μηχανική Πάχυνση της Λάσπης

Η δευτεροβάθμια λάσπη υφίσταται πάχυνση με δύο φυγόκεντρους και ακολούθως οδηγείται στην προπάχυνση, ενώ υπάρχει δυνατότητα απ' ευθείας παροχέτευσης και στους χωνευτές ή στην μεταπάχυνση.

11. Προπάχυνση

Πρωτοβάθμια & Δευτεροβάθμια λάσπη τροφοδοτείται στο κέντρο δύο δεξαμενών. Η ιλύς κινούμενη ακτινικά προς την περιφέρεια της δεξαμενής καθιζάνει υποβοηθούμενη από μια περιστρεφόμενη γέφυρα που φέρει κάθετους ράβδους υπό μορφή κτένας. Από τον πυθμένα των δεξαμενών η λάσπη τροφοδοτείται προς τους χωνευτές.

12. Αναερόβιοι Χωνευτές

Η παχυμένη ιλύς με δύο περιστροφικές ογκομετρικές αντλίες (Mohno) αντλείται προς τους δύο χωνευτές αφού θερμανθεί μέσω δύο εναλλακτών σε θερμοκρασία 35°C (Μεσοφιλική ζώνη). Με την αναερόβια χώνευση επιτυγχάνεται η σταθεροποίηση της λάσπης με την αποσύνθεση των οργανικών ενώσεων απουσία αέρος. Παράλληλα, το παραγόμενο αέριο (βιοαέριο) που περιέχει μεθάνιο σε ποσοστό περίπου 70%, αφού υποστεί αποθείωση, μεταφέρεται στο αεριοφυλάκιο. Το βιοαέριο χρησιμοποιείται για τη θέρμανση των χωνευτών και για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας που επαναχρησιμοποιείται για τις ανάγκες του έργου.

13. Μεταπάχυνση

Η σταθεροποιημένη ιλύς οδηγείται από τους χωνευτές σε δύο κυκλικές δεξαμενές οι οποίες λειτουργούν όπως οι δεξαμενές προπάχυνσης. Η λάσπη παχύνεται και στη συνέχεια οδηγείται προς αφυδάτωση.

14. Αφυδάτωση

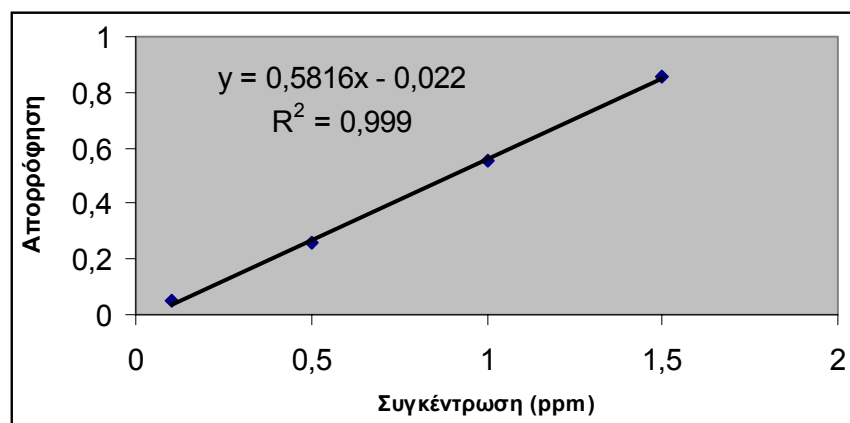
Λάσπη από την μεταπάχυνση τροφοδοτείται προς την αφυδάτωση. Η αφυδάτωση επιτυγχάνεται με δύο ταινιοφιλτρόπρεσες μετά από κροκίδωση της λάσπης με πολυηλεκτρολύτη. Η συγκέντρωση στερεών της αφυδατωμένης λάσπης είναι περίπου 20%.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

N-NH₄⁺ 0.013-3.86 ppm

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

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

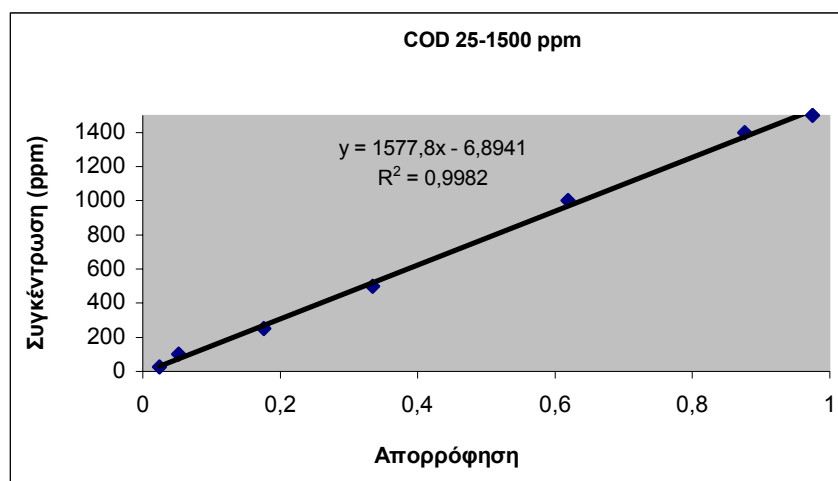


Σχήμα 1: Καμπύλη βαθμονόμησης των NH₄⁺ για συγκεντρώσεις 0.013-3.86 ppm.

COD 25-1500 ppm

Πίνακας 2: Μέτρηση απορρόφησης του COD για συγκεντρώσεις 25-1500 ppm

Απορρόφηση	Συγκέντρωση (ppm)
0.024	25
0.052	100
0.176	250
0.335	500
0.619	1000
0.876	1400
0.975	1500

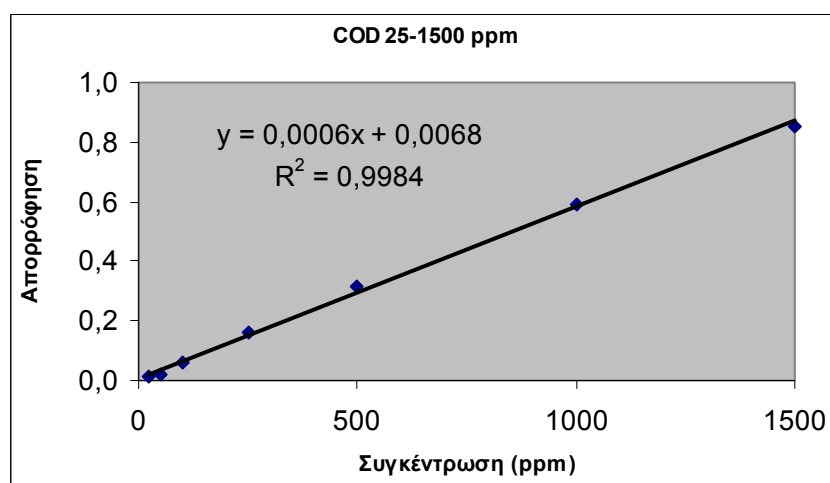


Σχήμα 2: Καμπύλη βαθμονόμησης του COD για συγκεντρώσεις 25-1500 ppm.

COD 25-1500 ppm

Πίνακας 3: Μέτρηση απορρόφησης του COD για συγκεντρώσεις 25-1500 ppm

Συγκέντρωση (ppm)	Απορρόφηση
25	0.014
50	0.022
100	0.060
250	0.160
500	0.313
1000	0.593
1500	0.855



Σχήμα 3: Καμπύλη βαθμονόμησης του COD για συγκεντρώσεις 25-1500 ppm.

ΙΟΝΤΙΚΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ

Πίνακας 4: Συγκεντρώσεις των προτύπων διαλυμάτων 0.05-3 ppm των ανιόντων και οι αντίστοιχες εξισώσεις των ευθειών βαθμονόμησης

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

Πίνακας 5: Συγκεντρώσεις των προτύπων διαλυμάτων 2.5-160 ppm των ανιόντων και οι αντίστοιχες εξισώσεις των ευθειών βαθμονόμησης

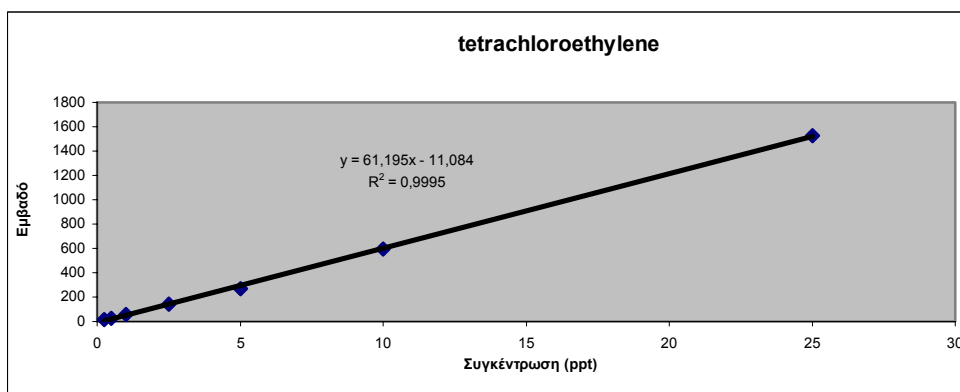
ANION	Συγκέντρωση (ppm)	Εμβαδό	Εξίσωση Ευθείας
Cl ⁻	2.5	156.9	$y = 88.7 x - 176.08$
	5.0	328.3	
	10.0	693.3	
	20.0	1323.5	
	40.0	3080.1	
	80.0	6201.1	
	120.0	9955.0	
NO ₃ ⁻	2.5	83.2	$y = 38.54 x - 113.199$
	5.0	169.1	
	10.0	357.0	
	20.0	610.4	
	40.0	1269.9	
	80.0	2747.1	
	120.0	4540.3	
	160.0	6179.8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

ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ

1. Προσδιορισμός αλογονομένων πτητικών οργανικών ενώσεων σε νερά και αστικά λύματα χρησιμοποιώντας HS-SPME

Πίνακας 6: Μετρήσεις εμβαδών του tetrachloroethylene για συγκεντρώσεις 0.25-25 ppt.

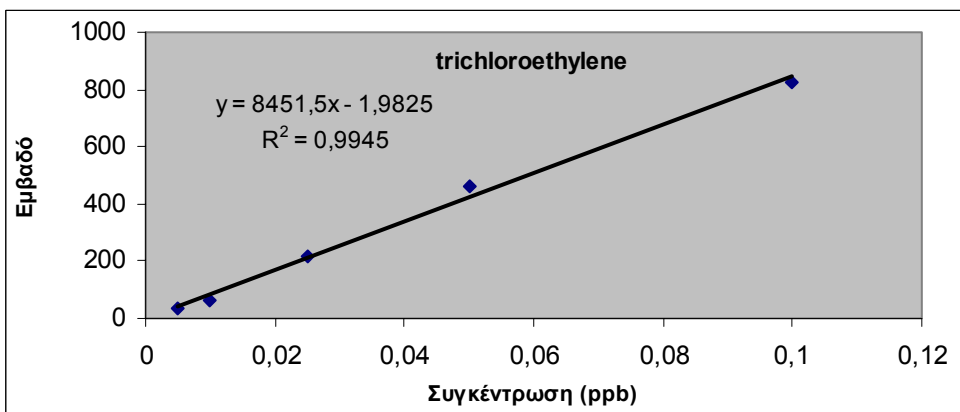
Συγκέντρωση (ppt)	Εμβαδό
0.25	14.3
0.5	23.869
1	59.307
2.5	142.517
5	270.54
10	593.952
25	1525.815



Σχήμα 6: Καμπύλη βαθμονόμησης του tetrachloroethylene

Πίνακας 7: Μετρήσεις εμβαδών του trichloroethylene για συγκεντρώσεις 0.005-0.1 ppb.

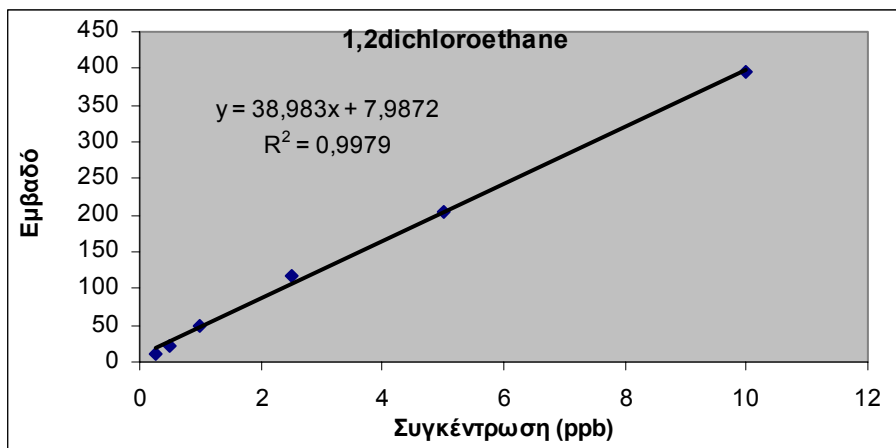
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
0.005	35.4
0.01	60,424
0.025	216.356
0.05	459.074
0.1	824.619



Σχήμα 7: Καμπύλη βαθμονόμησης του trichloroethylene

Πίνακας 8: Μετρήσεις εμβαδών του 1,2-dichloroethane για συγκεντρώσεις 0.25-10 ppb.

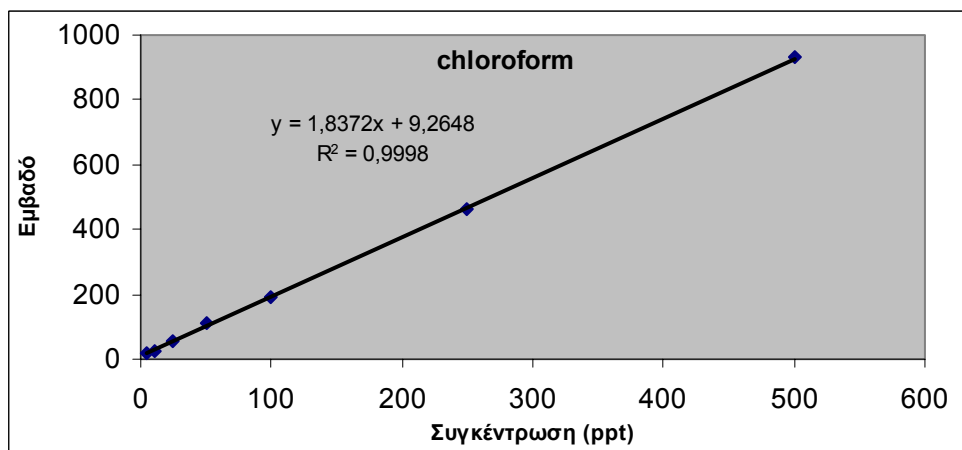
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
0.25	10.1955
0.5	22.656
1	49.761
2.5	116.663
5	204.907
10	394.155



Σχήμα 8: Καμπύλη βαθμονόμησης του 1,2-dichloroethane

Πίνακας 9: Μετρήσεις εμβαδών του chloroform για συγκεντρώσεις 5-500 ppt.

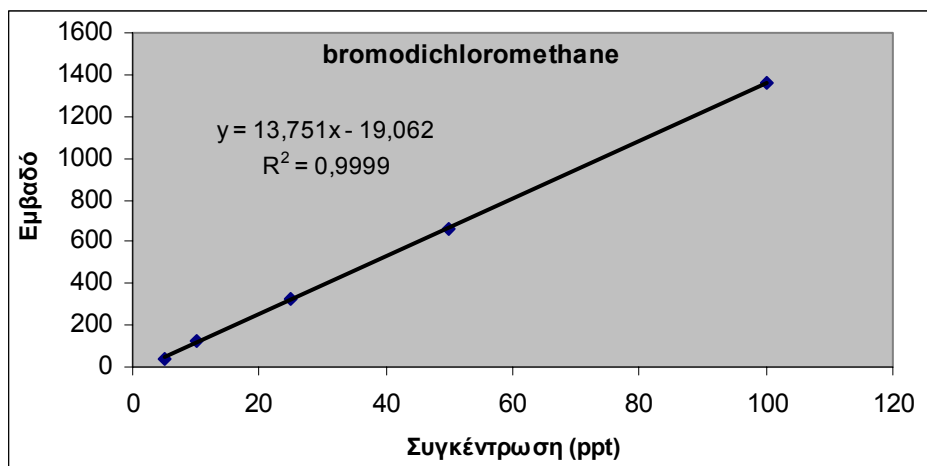
Συγκέντρωση (ppt)	Εμβαδό
5	16.635
10	25.752
25	55.356
50	109.827
100	190.95
250	463.154
500	930.176



Σχήμα 9: Καμπύλη βαθμονόμησης του chloroform

Πίνακας 10: Μετρήσεις εμβαδών του bromodichloromethane για συγκεντρώσεις 5-100 ppt.

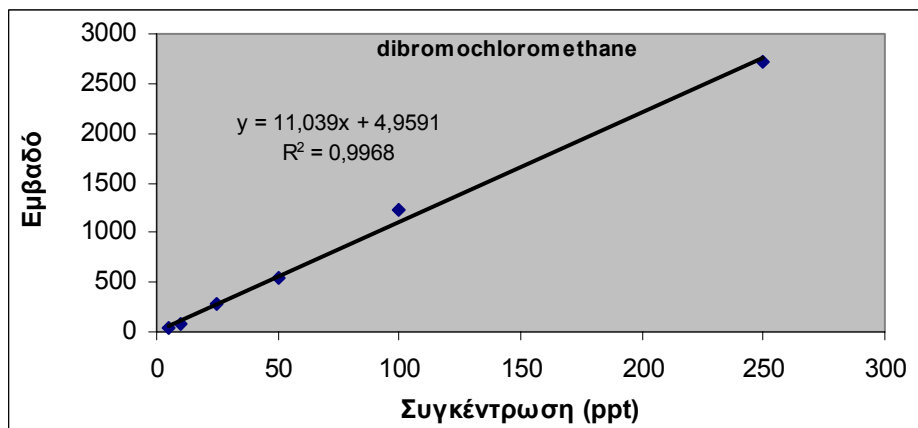
Συγκέντρωση (ppt)	Εμβαδό
5	42.338
10	127.658
25	325.828
50	664.174
100	1357.321



Σχήμα 10: Καμπύλη βαθμονόμησης του bromodichloromethane

Πίνακας 11: Μετρήσεις εμβαδών του dibromochloromethane για συγκεντρώσεις 5-250 ppt.

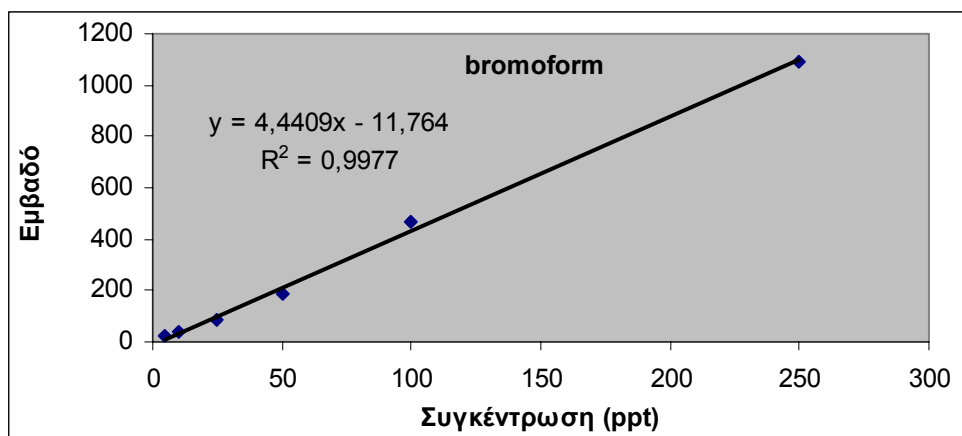
Συγκέντρωση (ppt)	Εμβαδό
5	36.974
10	73.946
25	290.638
50	539.805
100	1221.319
250	2724.434



Σχήμα 11: Καμπύλη βαθμονόμησης του dibromochloromethane

Πίνακας 12: Μετρήσεις εμβαδών του bromoform για συγκεντρώσεις 5-250 ppt.

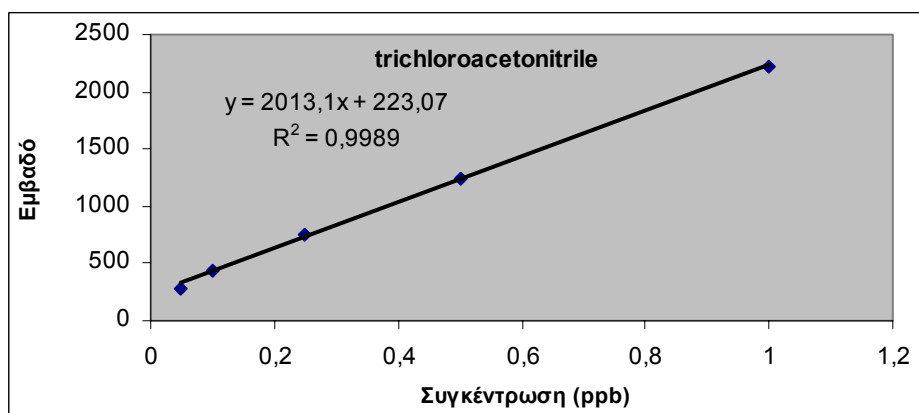
Συγκέντρωση (ppt)	Εμβαδό
5	19.663
10	37.781
25	82.599
50	187.553
100	464.34
250	1091.476



Σχήμα 12: Καμπύλη βαθμονόμησης του bromoform

Πίνακας 13: Μετρήσεις εμβαδών του trichloroacetonitrile για συγκεντρώσεις 0.05-1 ppb.

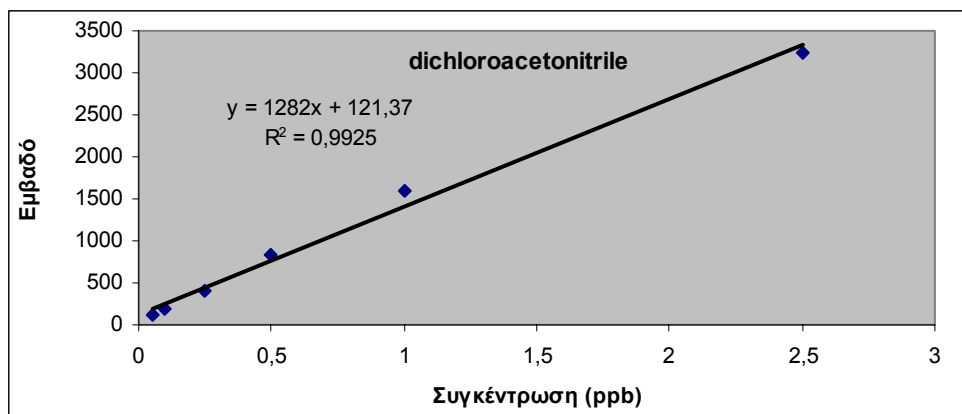
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
0.05	284.387
0.1	437.655
0.25	756.587
0.5	1235.086
1	2226.483



Σχήμα 13: Καμπύλη βαθμονόμησης του trichloroacetonitrile

Πίνακας 14: Μετρήσεις εμβαδών του dichloroacetonitrile για συγκεντρώσεις 0.05-2.5 ppb.

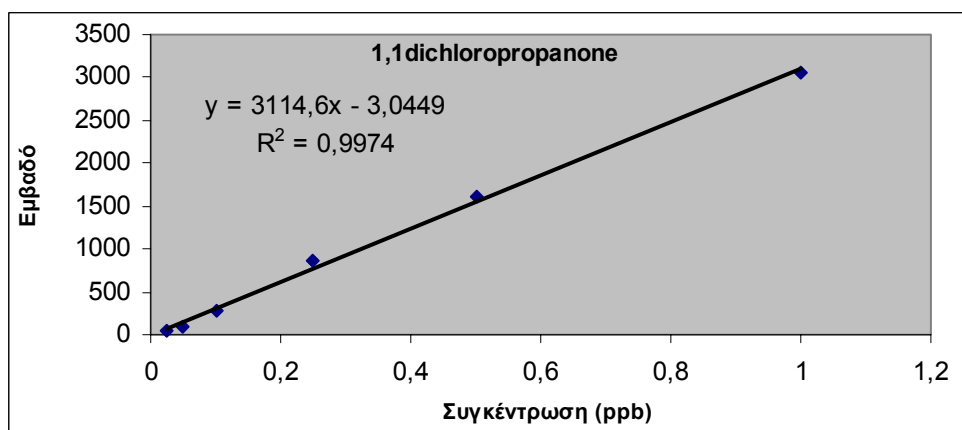
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
0.05	113.075
0.1	185.051
0.25	408.907
0.5	829.91
1	1584.265
2.5	3247.833



Σχήμα 14: Καμπύλη βαθμονόμησης του dichloroacetonitrile

Πίνακας 15: Μετρήσεις εμβαδών του 1,1-dichloro-propanone για συγκεντρώσεις 0.025-1 ppb.

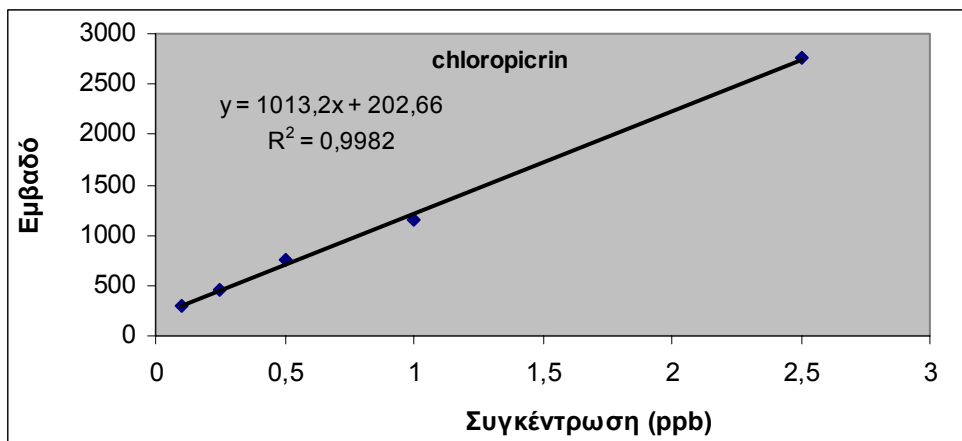
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
0.025	50
0.05	104.464
0.1	278.93
0.25	859.86
0.5	1620.978
1	3063.124



Σχήμα 15: Καμπύλη βαθμονόμησης του 1,1-dichloro-propanone

Πίνακας 16: Μετρήσεις εμβαδών του chloropicrin για συγκεντρώσεις 0.1-2.5 ppb.

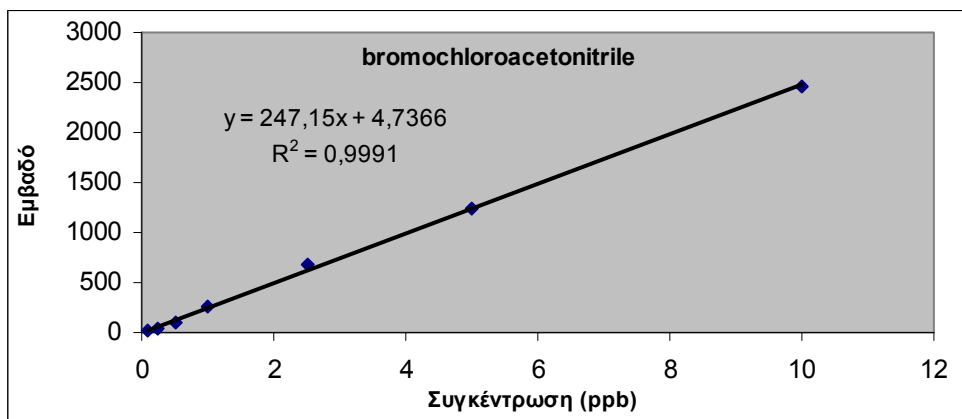
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
0.1	307.881
0.25	450.135
0.5	759.737
1	1150.982
2.5	2751.845



Σχήμα 16: Καμπύλη βαθμονόμησης του chloropicrin

Πίνακας 17: Μετρήσεις εμβαδών του bromochloroacetonitrile για συγκεντρώσεις 0.1-10 ppb.

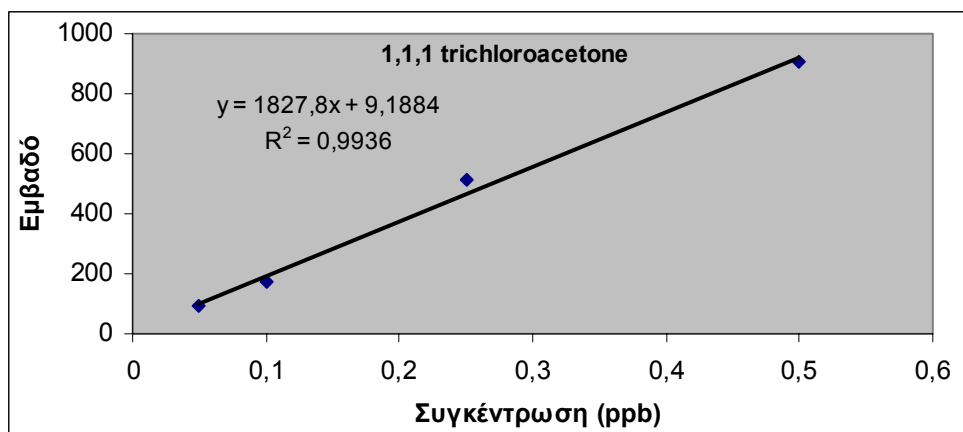
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
0.1	12.671
0.25	48.332
0.5	107.578
1	265.003
2.5	678.29
5	1241.44
10	2462.173



Σχήμα 17: Καμπύλη βαθμονόμησης του bromochloroacetonitrile

Πίνακας 18: Μετρήσεις εμβαδών του 1,1,1-trichloro-acetone για συγκεντρώσεις 0.05-0.5 ppb.

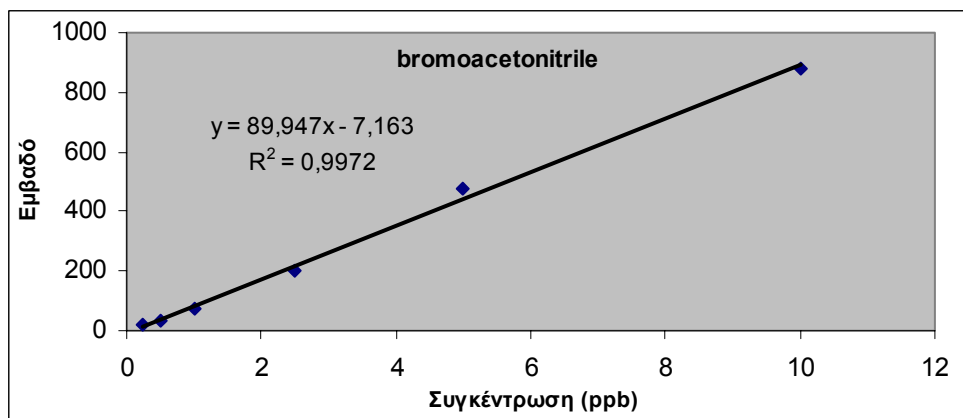
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
0.05	91.697
0.1	174.409
0.25	510.213
0.5	905.442



Σχήμα 18: Καμπύλη βαθμονόμησης του 1,1,1-trichloro-acetone

Πίνακας 19: Μετρήσεις εμβαδών του bromoacetonitrile για συγκεντρώσεις 0.25-10 ppb.

Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
0.25	16.795
0.5	36.589
1	74.848
2.5	203.804
5	477.157
10	879.305

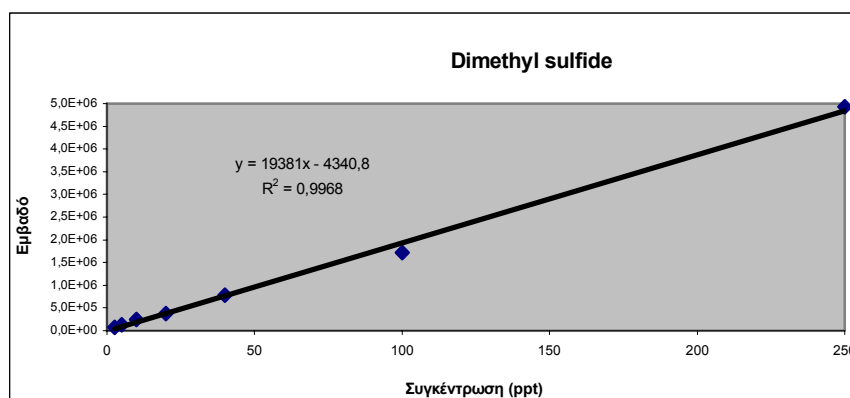


Σχήμα 19: Καμπύλη βαθμονόμησης του bromoacetonitrile

2. Ανάλυση πτητικών και ημι-πτητικών οργανικών ουσιών σε αστικά λύματα με χρήση HS-SPME

Πίνακας 20: Μετρήσεις εμβαδών του dimethyl sulfide για συγκεντρώσεις 2.5-250 ppt.

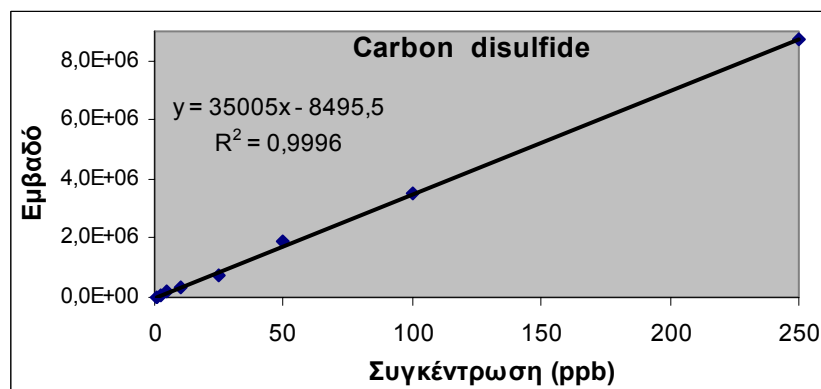
Συγκέντρωση (ppt)	Εμβαδό
2.5	70189.5
5	135779
10	243562.75
20	380559.5
40	785046.25
100	1717909
250	4921841.5



Σχήμα 20: Καμπύλη βαθμονόμησης του dimethyl sulfide

Πίνακας 21: Μετρήσεις εμβαδών του carbon disulfide για συγκεντρώσεις 1-250 ppb.

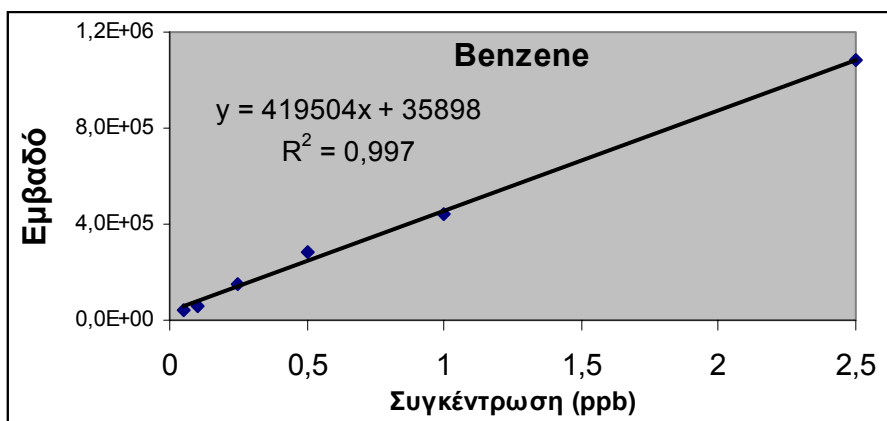
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
1	23487,25
2.5	73818.75
5	169934.67
10	311046.5
25	778094.5
50	1861681
100	3521837
250	8717018.5



Σχήμα 21: Καμπύλη βαθμονόμησης του carbon disulfide

Πίνακας 22: Μετρήσεις εμβαδών του benzene για συγκεντρώσεις 0.05-2.5 ppb.

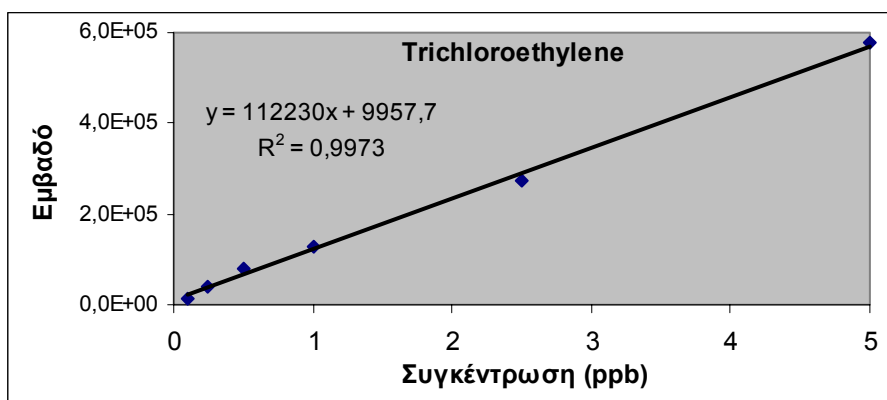
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
0.05	41211
0.1	61236
0.25	149098
0.5	284659.25
1	443064
2.5	1081937.13



Σχήμα 22: Καμπύλη βαθμονόμησης του benzene

Πίνακας 23: Μετρήσεις εμβαδών του trichloroethylene για συγκεντρώσεις 0.1-5 ppb.

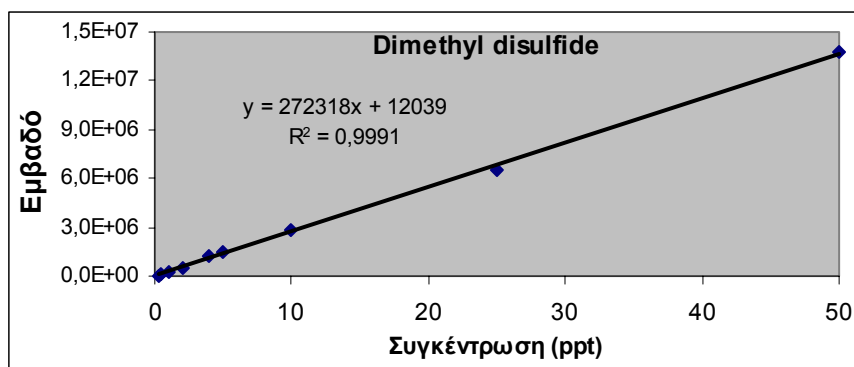
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
0.1	14049.5
0.25	40394.75
0.5	77995.19
1	126145.17
2.5	272196.75
5	578316.5



Σχήμα 23: Καμπύλη βαθμονόμησης του trichloroethylene

Πίνακας 24: Μετρήσεις εμβαδών του dimethyl disulfide για συγκεντρώσεις 0.25-50 ppt.

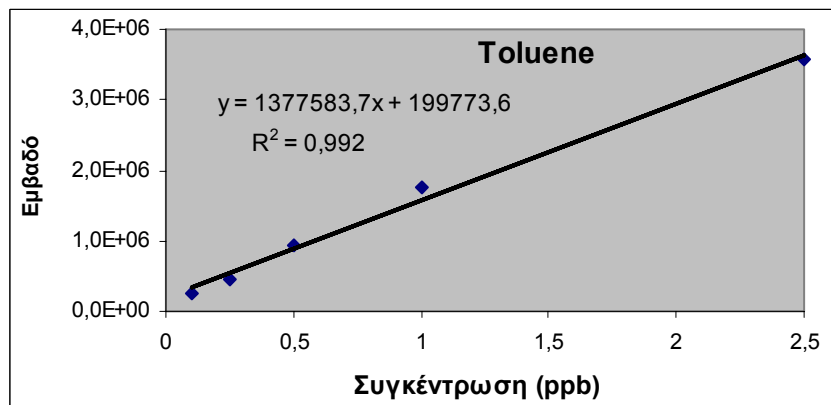
Συγκέντρωση (ppt)	Εμβαδό
0.25	50483.75
0.5	109839.38
1	205603.33
2	515715.33
4	1289606.5
5	1433776
10	2851754.8
25	6546759.38
50	13723943



Σχήμα 24: Καμπύλη βαθμονόμησης του dimethyl disulfide

Πίνακας 25: Μετρήσεις εμβαδών του toluene για συγκεντρώσεις 0.1-2.5 ppb.

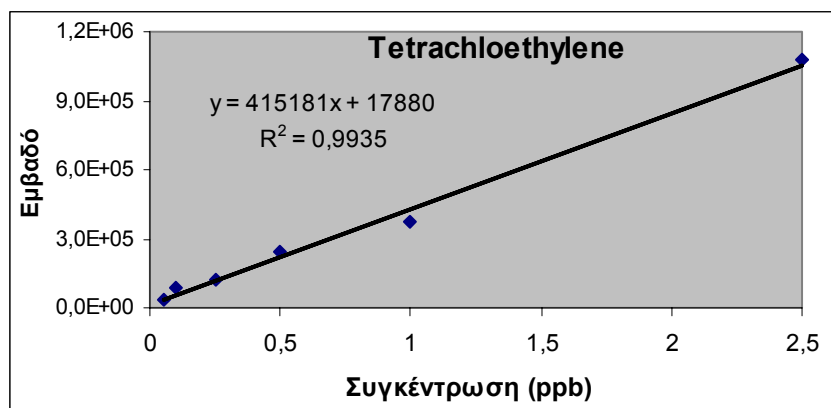
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
0.1	255866
0.25	460482.42
0.5	937897
1	1767778.25
2.5	3569333.5



Σχήμα 25: Καμπύλη βαθμονόμησης του toluene

Πίνακας 26: Μετρήσεις εμβαδών του tetrachloroethylene για συγκεντρώσεις 0.05-2.5 ppb.

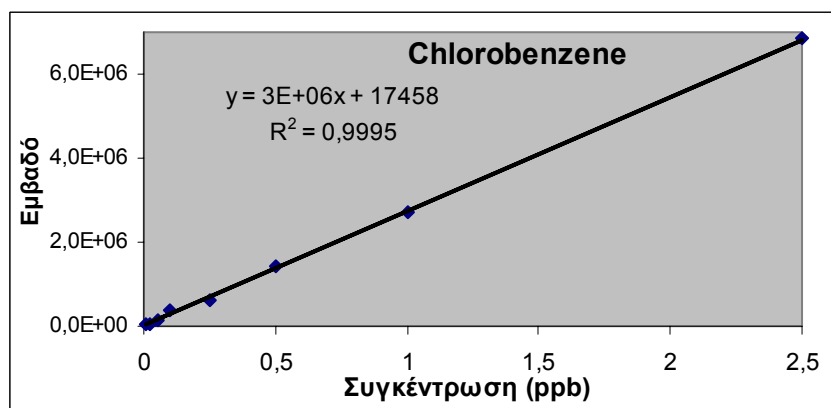
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
0.05	31569.5
0.1	84447.75
0.25	122039.83
0.5	247574.75
1	374508.5
2.5	1073934.5



Σχήμα 26: Καμπύλη βαθμονόμησης του tetrachloroethylene

Πίνακας 27: Μετρήσεις εμβαδών του chlorobenzene για συγκεντρώσεις 0.01-2.5 ppb.

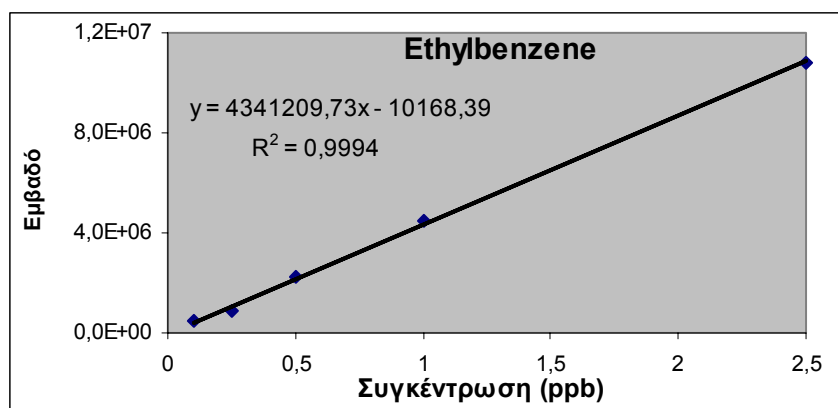
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
0.01	40093.58
0.025	63192
0.05	154683.5
0.1	384102.25
0.25	624580.5
0.5	1410232.5
1	2704885.5
2.5	6841790.75



Σχήμα 27: Καμπύλη βαθμονόμησης του chlorobenzene

Πίνακας 28: Μετρήσεις εμβαδών του ethylbenzene για συγκεντρώσεις 0.1-2.5 ppb.

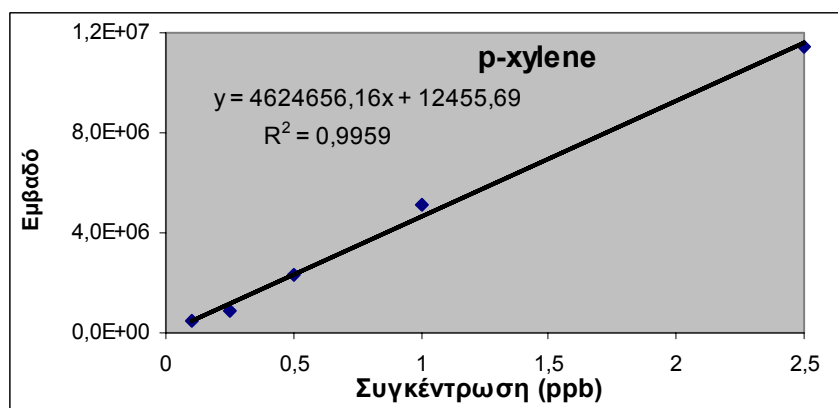
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
0.1	460572.5
0.25	909723.5
0.5	2219299.5
1	4442081.25
2.5	10801743.6



Σχήμα 28: Καμπύλη βαθμονόμησης του ethylbenzene

Πίνακας 29: Μετρήσεις εμβαδών του p-xylene για συγκεντρώσεις 0.1-2.5 ppb.

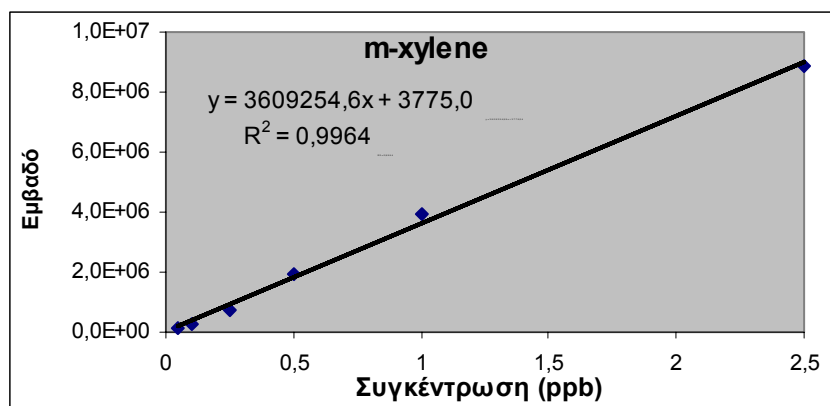
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
0.1	463908.25
0.25	858957.25
0.5	2337416
1	5102383.5
2.5	11416867.75



Σχήμα 29: Καμπύλη βαθμονόμησης του p-xylene

Πίνακας 30: Μετρήσεις εμβαδών του m-xylene για συγκεντρώσεις 0.05-2.5 ppb.

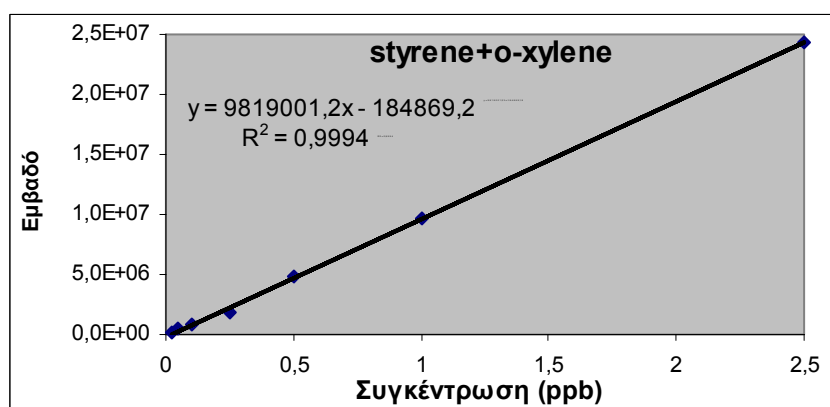
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
0.05	150884
0.1	275557.67
0.25	706881.67
0.5	1916646.83
1	3964620.5
2.5	8888779.75



Σχήμα 30: Καμπύλη βαθμονόμησης του m-xylene

Πίνακας 31: Μετρήσεις εμβαδών του styrene - o-xylene για συγκεντρώσεις 0.025-2.5 ppb.

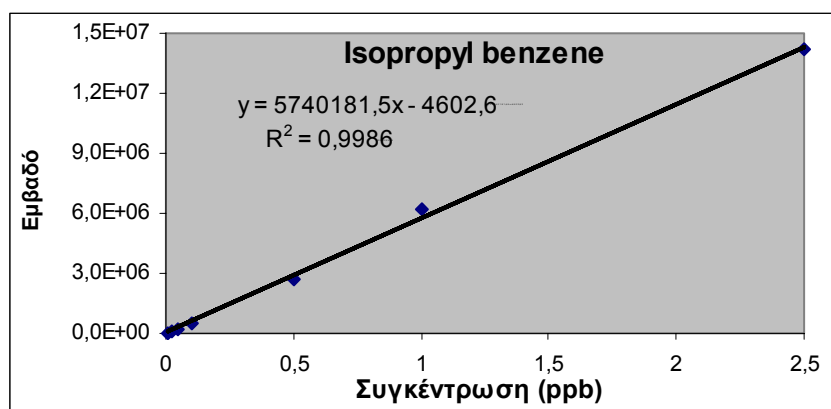
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
0.025	238639
0.05	433036
0.1	783712.25
0.25	1797511.5
0.5	4861513.86
1	9680371.75
2.5	24360211.8



Σχήμα 31: Καμπύλη βαθμονόμησης του styrene - o-xylene

Πίνακας 32: Μετρήσεις εμβαδών του isopropyl-benzene για συγκεντρώσεις 0.01-2.5 ppb.

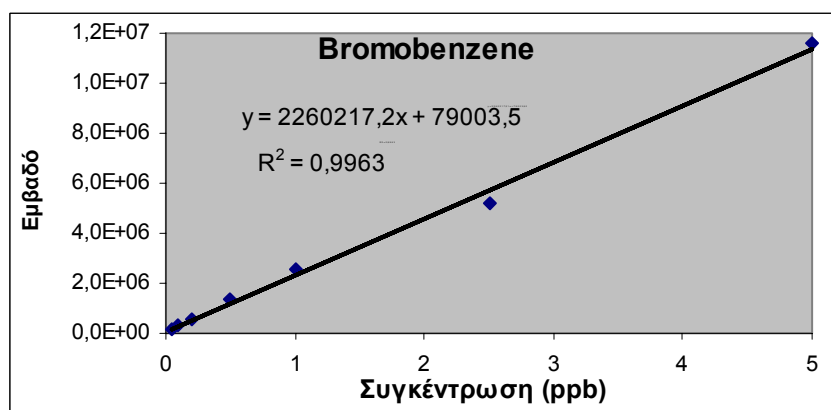
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
0.01	41271.67
0.025	107894
0.05	238648.75
0.1	487272
0.5	2748823.71
1	6164330.67
2.5	14202200.25



Σχήμα 32: Καμπύλη βαθμονόμησης του isopropyl-benzene

Πίνακας 33: Μετρήσεις εμβαδών του bromobenzene για συγκεντρώσεις 0.05-5 ppb.

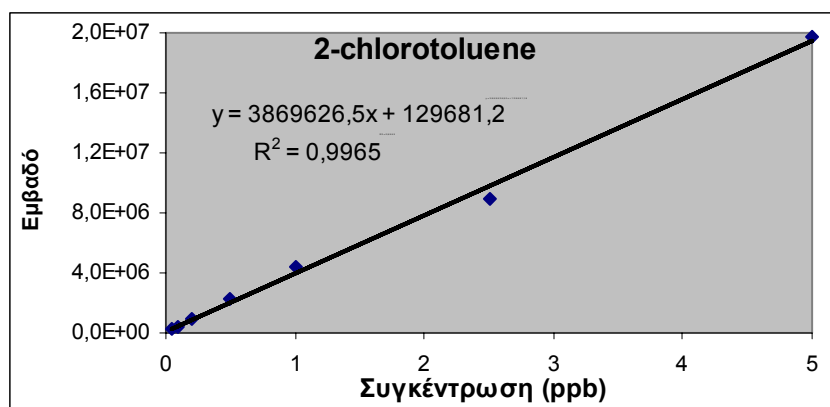
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
0.05	140326.2
0.1	285402.5
0.2	578084
0.5	1348516.33
1	2539713.25
2.5	5208322.75
5	11585690.33



Σχήμα 33: Καμπύλη βαθμονόμησης του bromobenzene

Πίνακας 34: Μετρήσεις εμβαδών του 2-chlorotoluene για συγκεντρώσεις 0.05-5 ppb.

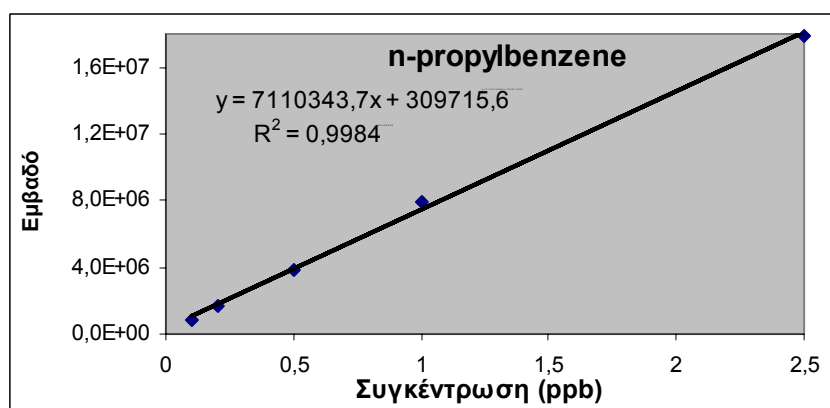
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
0.05	225153.5
0.1	453535.17
0.2	966495.5
0.5	2249650.5
1	4441932.75
2.5	8959270.25
5	19792738.33



Σχήμα 34: Καμπύλη βαθμονόμησης του 2-chlorotoluene

Πίνακας 35: Μετρήσεις εμβαδών του n-propylbenzene για συγκεντρώσεις 0.1-2.5 ppb.

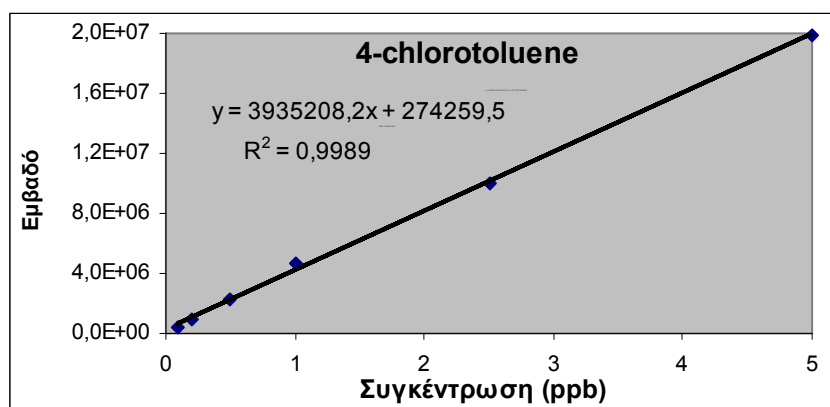
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
0.1	788337.33
0.2	1732819.75
0.5	3784097.75
1	7898051.5
2.5	17919749.5



Σχήμα 35: Καμπύλη βαθμονόμησης του n-propylbenzene

Πίνακας 36: Μετρήσεις εμβαδών του 4-chlorotoluene για συγκεντρώσεις 0.1-5 ppb.

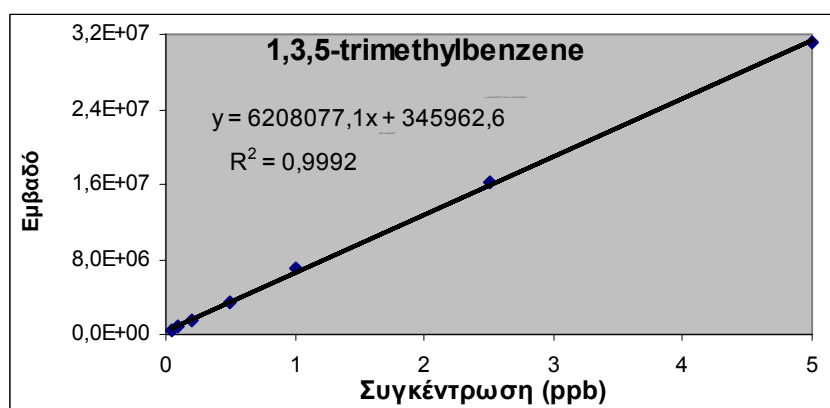
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
0.1	433776.8
0.2	948123.2
0.5	2236065.5
1	4685143
2.5	10037584.5
5	19902300



Σχήμα 36: Καμπύλη βαθμονόμησης του 4-chlorotoluene

Πίνακας 37: Μετρήσεις εμβαδών του 1,3,5-trimethylbenzene για συγκεντρώσεις 0.05-5 ppb.

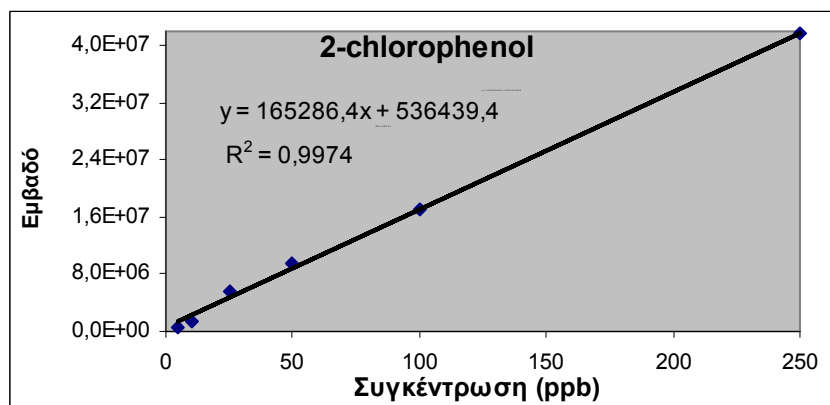
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
0.05	355689.2
0.1	782388.5
0.2	1489130
0.5	3424133.2
1	7104288.5
2.5	16178069
5	31133560.8



Σχήμα 37: Καμπύλη βαθμονόμησης του 1,3,5-trimethylbenzene

Πίνακας 38: Μετρήσεις εμβαδών του 2-chlorophenol για συγκεντρώσεις 5-250 ppb.

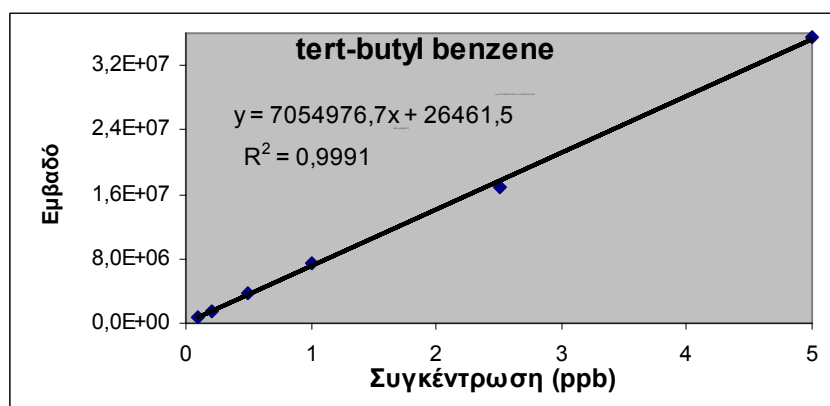
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
5	573477.17
10	1327793
25	5683410.5
50	9608925.25
100	17133067
250	41617975.67



Σχήμα 38: Καμπύλη βαθμονόμησης του 2-chlorophenol

Πίνακας 39: Μετρήσεις εμβαδών του tert-butyl benzene για συγκεντρώσεις 0.1-5 ppb.

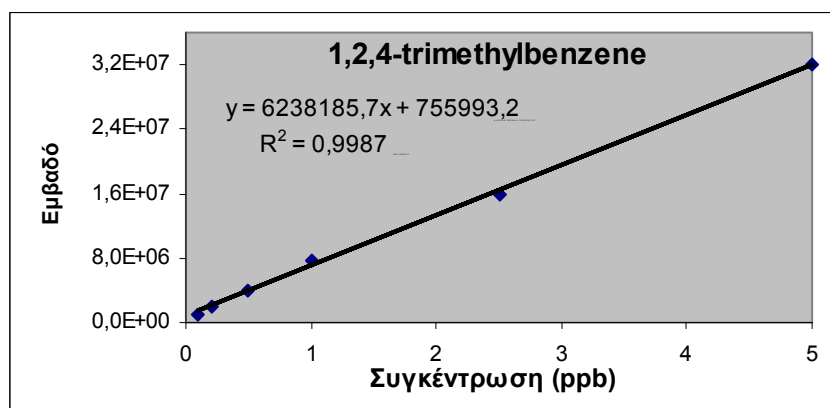
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
0.1	672447.3
0.2	1495570
0.5	3627648.5
1	7465165.2
2.5	16922348.8
5	35586872.8



Σχήμα 39: Καμπύλη βαθμονόμησης του tert-butyl benzene

Πίνακας 40: Μετρήσεις εμβαδών του 1,2,4-trimethylbenzene για συγκεντρώσεις 0.1-5 ppb.

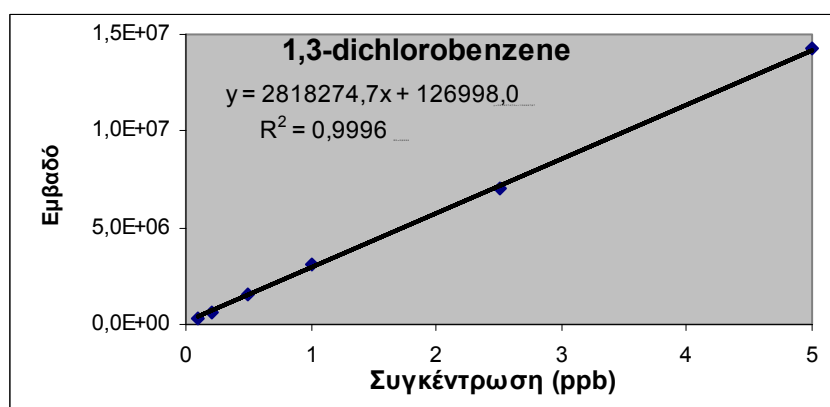
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
0.1	1113329.7
0.2	1920369
0.5	3916307
1	7706533.5
2.5	15819658.8
5	32074888



Σχήμα 40: Καμπύλη βαθμονόμησης του 1,2,4-trimethylbenzene

Πίνακας 41: Μετρήσεις εμβαδών του 1,3-dichlorobenzene για συγκεντρώσεις 0.1-5 ppb.

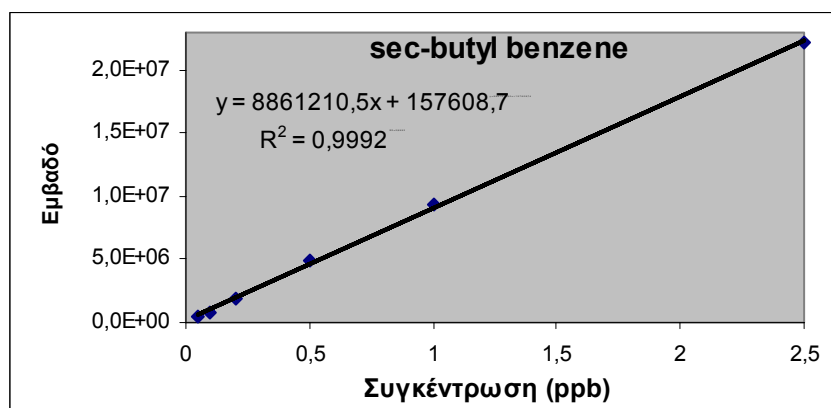
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
0.1	333005.3
0.2	659402.5
0.5	1582646
1	3115194.5
2.5	7025699
5	14255995.5



Σχήμα 41: Καμπύλη βαθμονόμησης του 1,3-dichlorobenzene

Πίνακας 42: Μετρήσεις εμβαδών του sec-butyl benzene για συγκεντρώσεις 0.05-2.5 ppb.

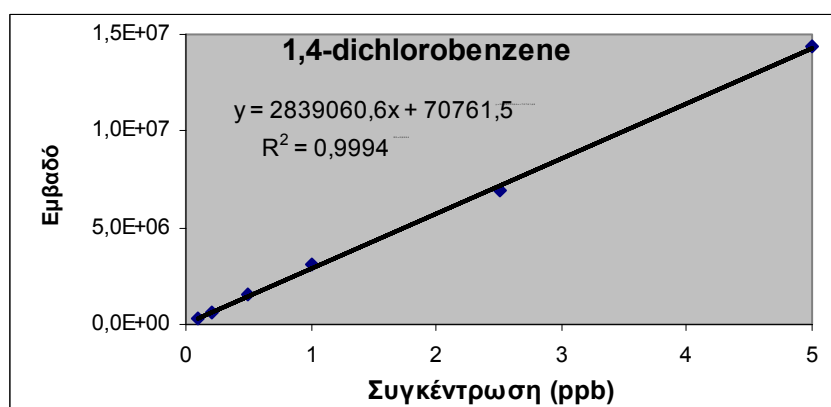
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
0.05	423501.2
0.1	852101.17
0.2	1876181.25
0.5	4865449.75
1	9327445.25
2.5	22147239.5



Σχήμα 42: Καμπύλη βαθμονόμησης του sec-butyl benzene

Πίνακας 43: Μετρήσεις εμβαδών του 1,4-dichlorobenzene για συγκεντρώσεις 0.1-5 ppb.

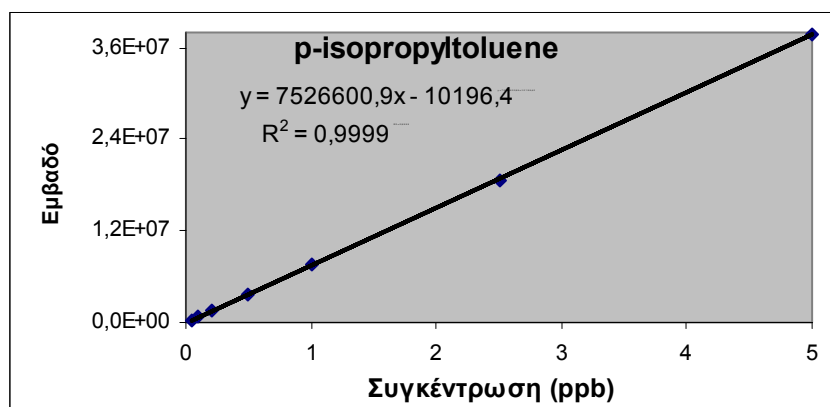
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
0.1	293278.33
0.2	626568.25
0.5	1551323
1	3068247
2.5	6948450.25
5	14339966



Σχήμα 43: Καμπύλη βαθμονόμησης του 1,4-dichlorobenzene

Πίνακας 44: Μετρήσεις εμβαδών του p-isopropyltoluene για συγκεντρώσεις 0.05-5 ppb.

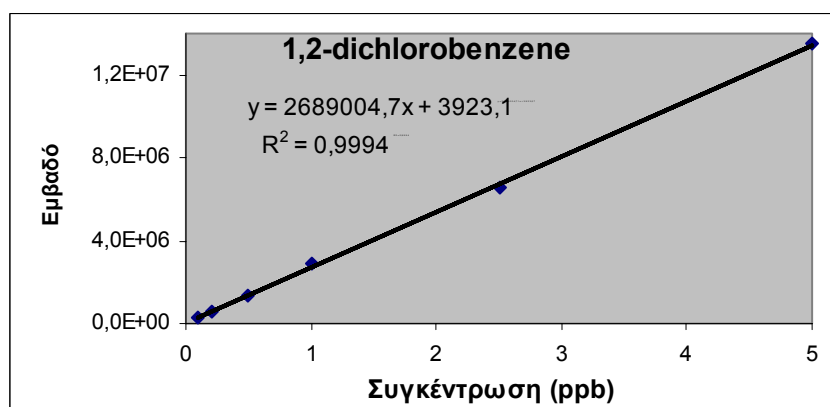
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
0.05	354891.1
0.1	716844.5
0.2	153570.5
0.5	3706027.75
1	7719687
2.5	18560340.25
5	37708843.17



Σχήμα 44: Καμπύλη βαθμονόμησης του p-isopropyltoluene

Πίνακας 45: Μετρήσεις εμβαδών του 1,2-dichlorobenzene για συγκεντρώσεις 0.1-5 ppb.

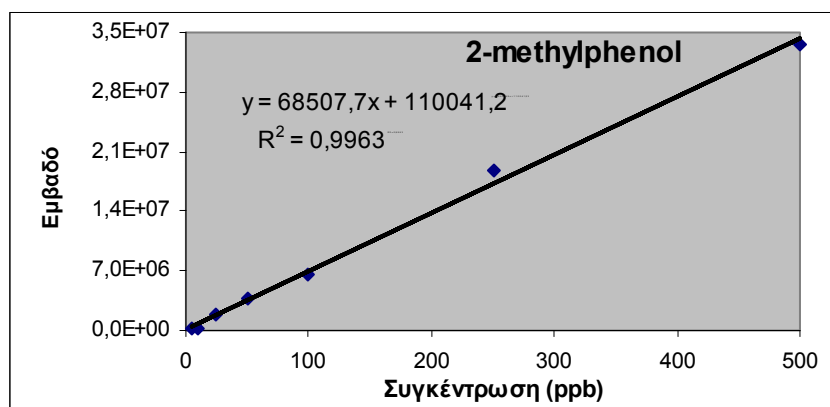
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
0.1	247087.5
0.2	546254
0.5	1336582.5
1	2859031.5
2.5	6523731.25
5	13518595.5



Σχήμα 45: Καμπύλη βαθμονόμησης του 1,2-dichlorobenzene

Πίνακας 46: Μετρήσεις εμβαδών του 2-methylphenol για συγκεντρώσεις 5 -500 ppb.

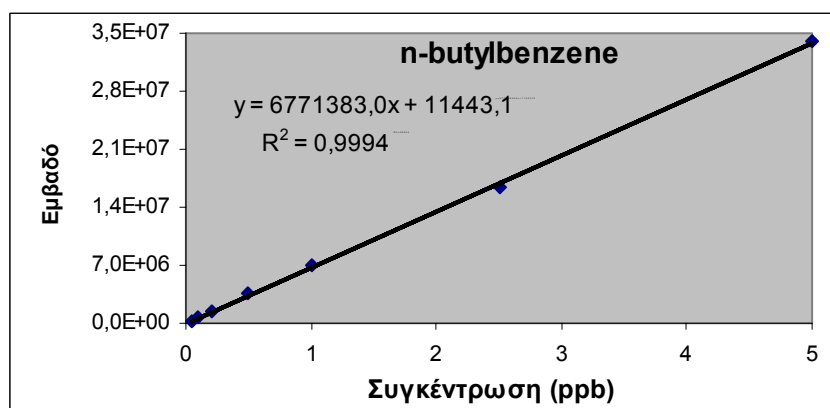
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
5	124884.5
10	348751.5
25	1857329.67
50	3789263
100	6602568
250	18811224
500	33633492.5



Σχήμα 46: Καμπύλη βαθμονόμησης του 2-methylphenol

Πίνακας 47: Μετρήσεις εμβαδών του n-butylbenzene για συγκεντρώσεις 0.05 -5 ppb.

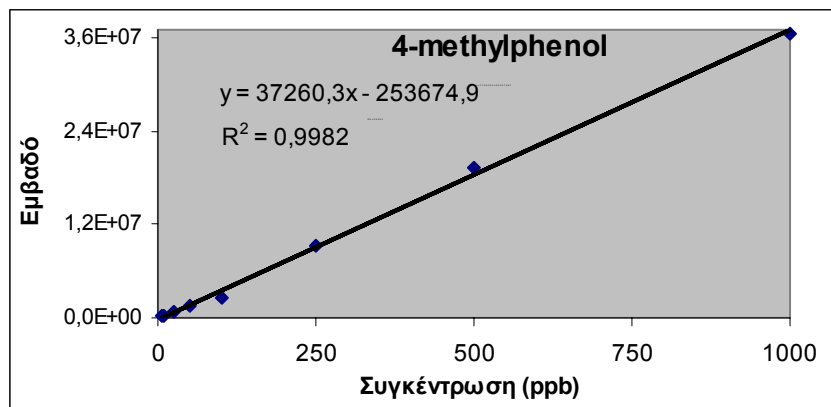
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
0.05	320522
0.1	652041.33
0.2	1425515.5
0.5	3605310.75
1	6946679
2.5	16318220.5
5	34124244



Σχήμα 47: Καμπύλη βαθμονόμησης του n-butylbenzene

Πίνακας 48: Μετρήσεις εμβαδών του 4-methylphenol για συγκεντρώσεις 5 -1000 ppb.

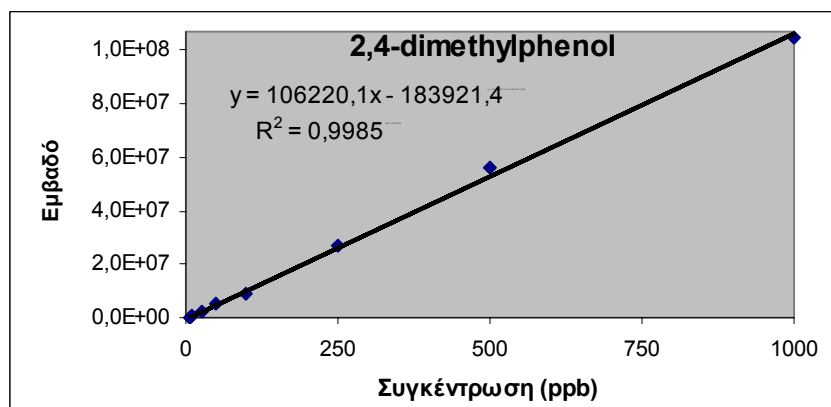
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
5	130526
10	264562.25
25	681817.08
50	1489965
100	2465336
250	9351356.67
500	19291046
1000	36580980.25



Σχήμα 48: Καμπύλη βαθμονόμησης του 4-methylphenol

Πίνακας 49: Μετρήσεις εμβαδών του 2,4-dimethylphenol για συγκεντρώσεις 5 -1000 ppb.

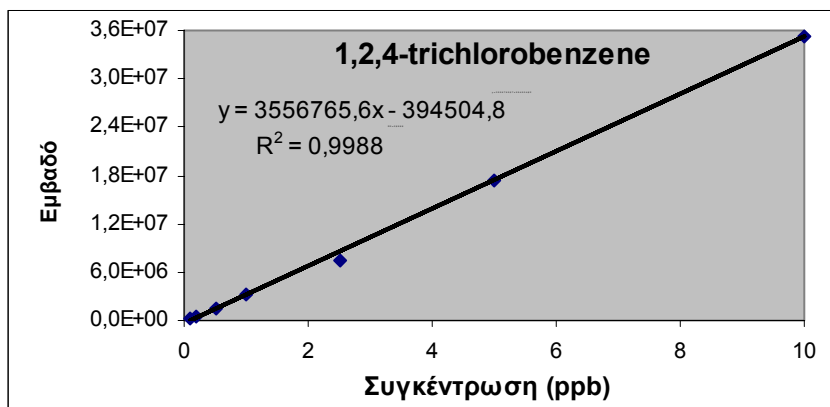
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
5	312398.83
10	651993.75
25	2463346.38
50	4924258.25
100	8735211.17
250	27059788
500	55877001
1000	104571680.5



Σχήμα 49: Καμπύλη βαθμονόμησης του 2,4-dimethylphenol

Πίνακας 50: Μετρήσεις εμβαδών του 1,2,4-trichlorobenzene για συγκεντρώσεις 0.1 -10 ppb.

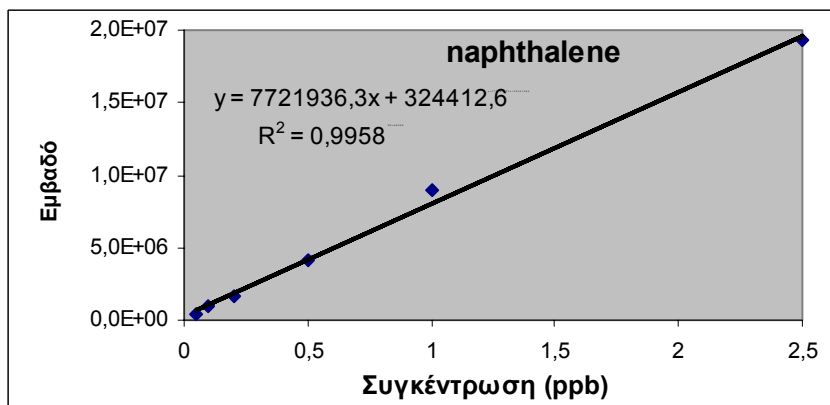
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
0.1	236587.33
0.2	566699
0.5	1435114.25
1	3342807.5
2.5	7504137.25
5	17421867.5
10	35376829



Σχήμα 50: Καμπύλη βαθμονόμησης του 1,2,4-trichlorobenzene

Πίνακας 51: Μετρήσεις εμβαδών του naphthalene για συγκεντρώσεις 0.05 –2.5 ppb.

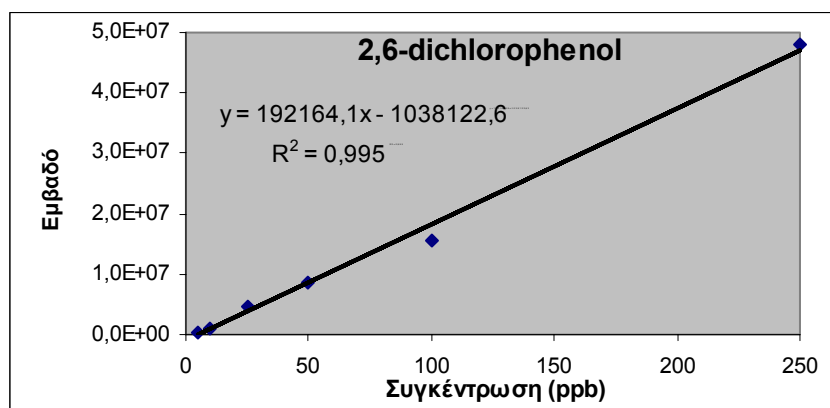
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
0.05	472351.23
0.1	996833.67
0.2	1665725.75
0.5	4127846.75
1	8983069.25
2.5	19291072



Σχήμα 51: Καμπύλη βαθμονόμησης του naphthalene

Πίνακας 52: Μετρήσεις εμβαδών του 2,6-dichlorophenol για συγκεντρώσεις 5 –250 ppb.

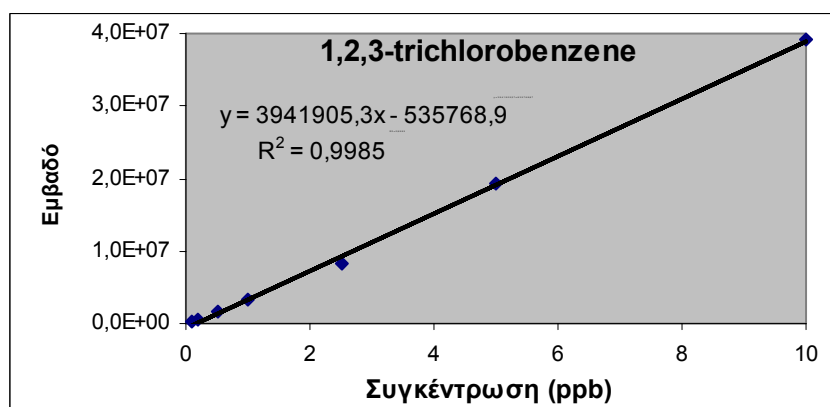
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
5	465286.75
10	1066530.5
25	4669150.67
50	8517026
100	15715223.25
250	47890247.5



Σχήμα 52: Καμπύλη βαθμονόμησης του 2,6-dichlorophenol

Πίνακας 53: Μετρήσεις εμβαδών του 1,2,3-trichlorobenzene για συγκεντρώσεις 0.1 –10 ppb.

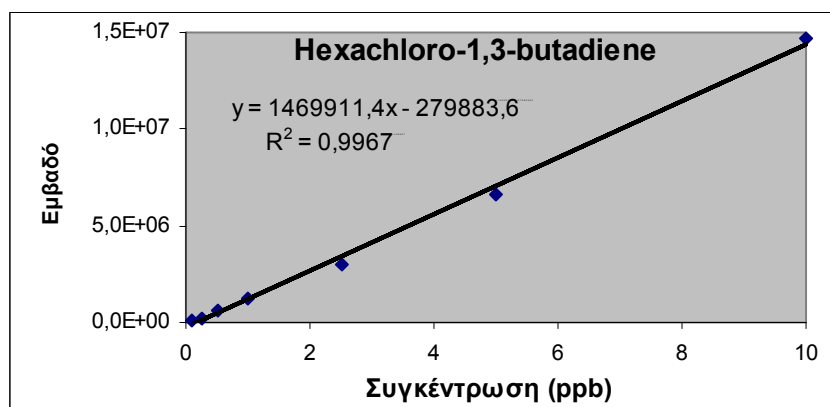
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
0.1	336104.83
0.2	597694.5
0.5	1611198.5
1	3279663.5
2.5	8144465.25
5	19206600.25
10	39152662.75



Σχήμα 53: Καμπύλη βαθμονόμησης του 1,2,3-trichlorobenzene

Πίνακας 54: Μετρήσεις εμβαδών του hexachloro-1,3-butadiene για συγκεντρώσεις 0.1 –10 ppb.

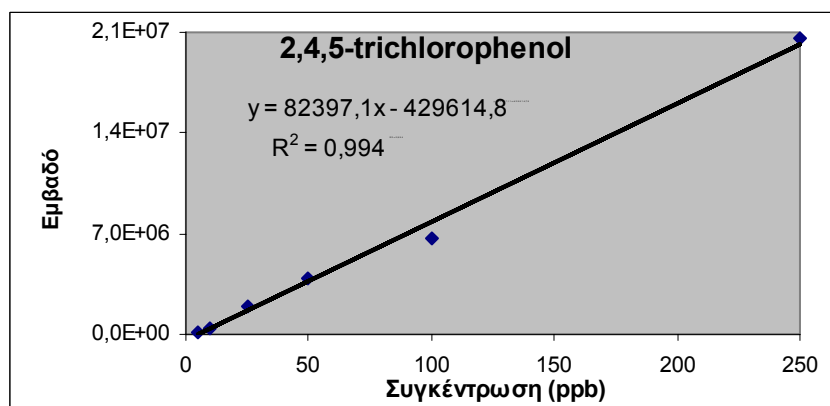
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
0.1	96711
0.25	231348.25
0.5	604489.75
1	1193958.5
2.5	3036677
5	6581095.83
10	14739319.5



Σχήμα 54: Καμπύλη βαθμονόμησης του hexachloro-1,3-butadiene

Πίνακας 55: Μετρήσεις εμβαδών του 2,4,5-trichlorophenol για συγκεντρώσεις 5 – 250 ppb.

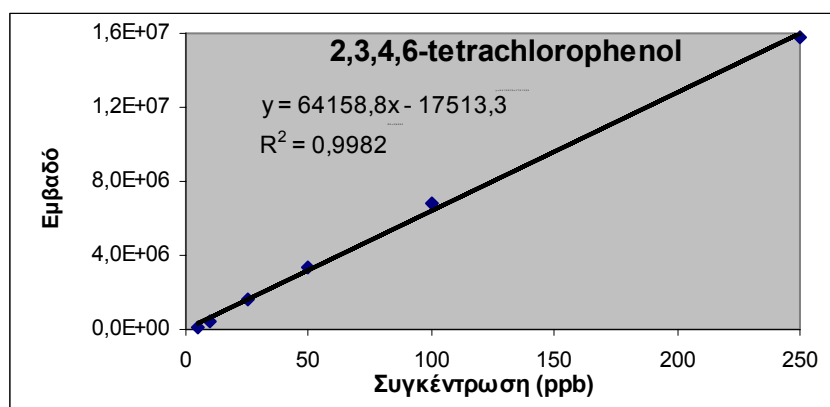
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
5	172678
10	450891.75
25	1988124
50	3882910.63
100	6615194.88
250	20567241



Σχήμα 55: Καμπύλη βαθμονόμησης του 2,4,5-trichlorophenol

Πίνακας 56: Μετρήσεις εμβαδών του 2,3,4,6-tetrachlorophenol για συγκεντρώσεις 5 – 250 ppb.

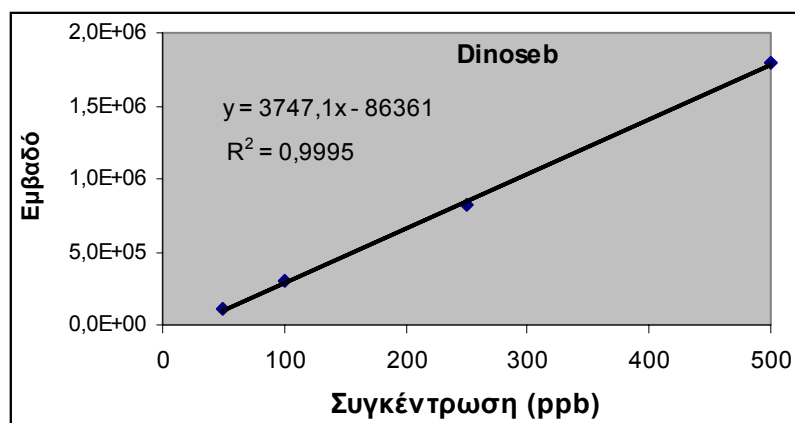
Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
5	125993
10	378381.5
25	1610868.38
50	3369273.5
100	6805962.88
250	15834307.67



Σχήμα 56: Καμπύλη βαθμονόμησης του 2,3,4,6-tetrachlorophenol

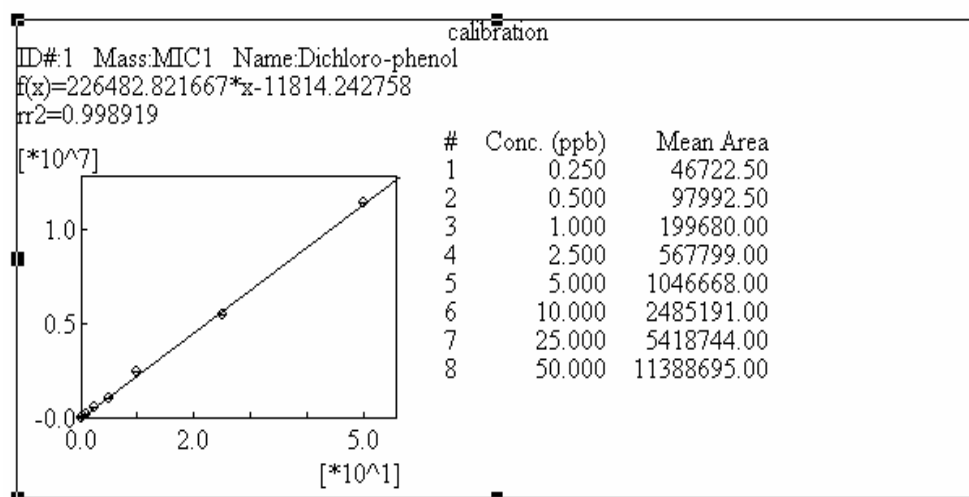
Πίνακας 57: Μετρήσεις εμβαδών του dinoseb για συγκεντρώσεις 50 – 500 ppb.

Συγκέντρωση (ppb)	Εμβαδό
50	104279.5
100	299671.5
250	826409
500	1796630.5

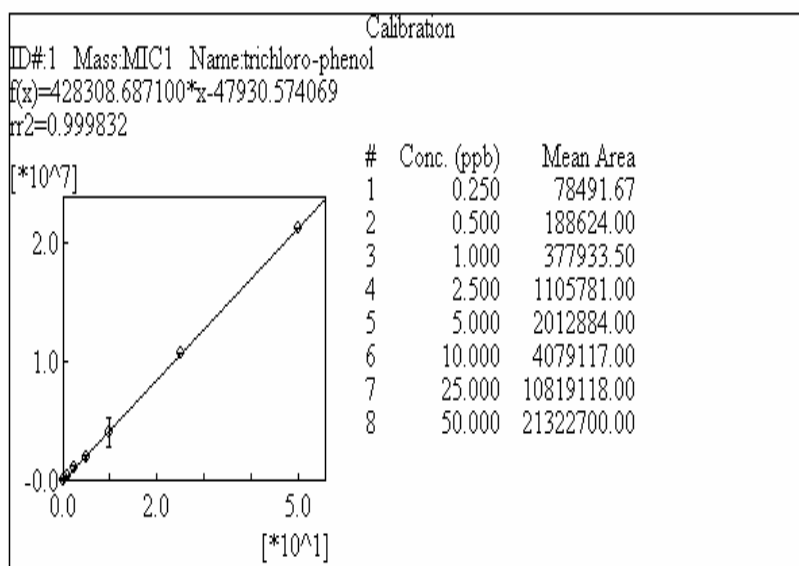


Σχήμα 57: Καμπύλη βαθμονόμησης του dinoseb

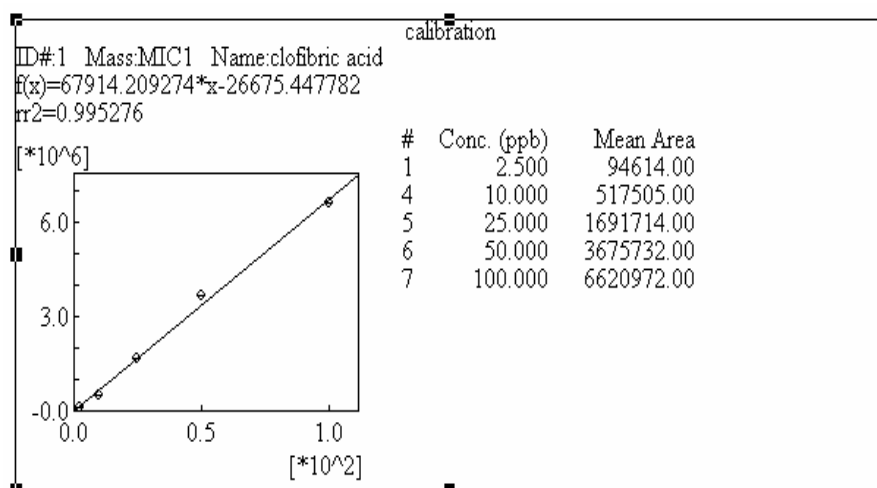
3. Ανάλυση ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών σε εκροές βιολογικών καθαρισμών χρησιμοποιώντας direct SPME



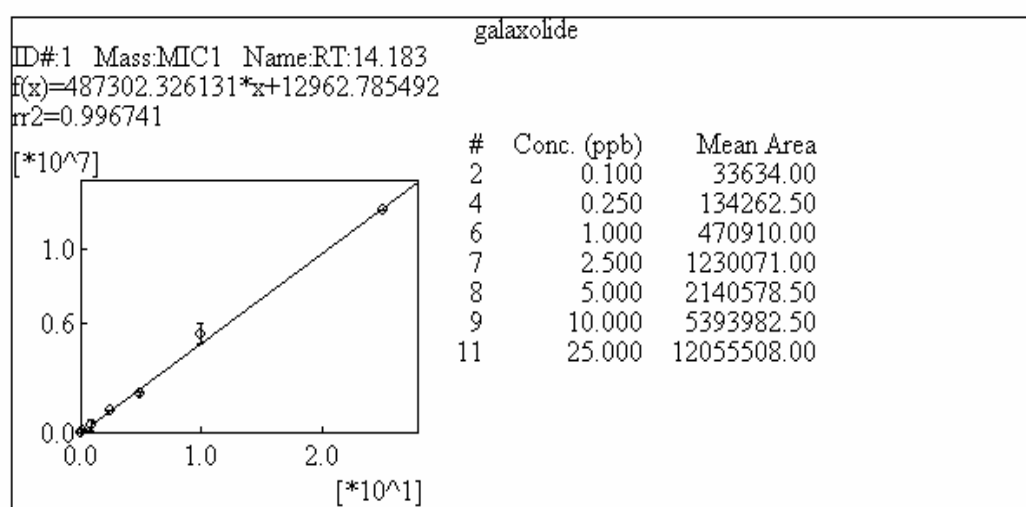
Σχήμα 58: Καμπύλη βαθμονόμησης της 2,4-dichloro-phenol



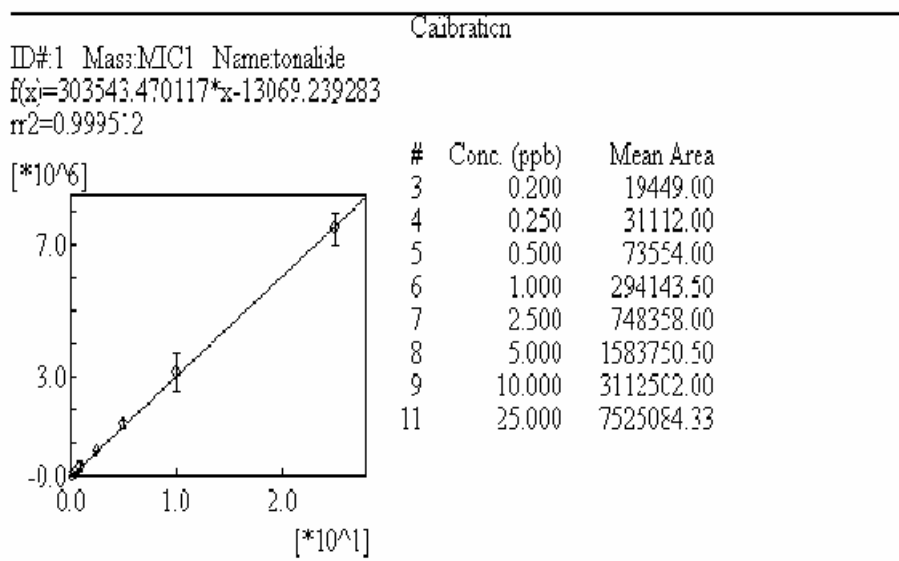
Σχήμα 59: Καμπύλη βαθμονόμησης της 2,3,4-trichloro-phenol



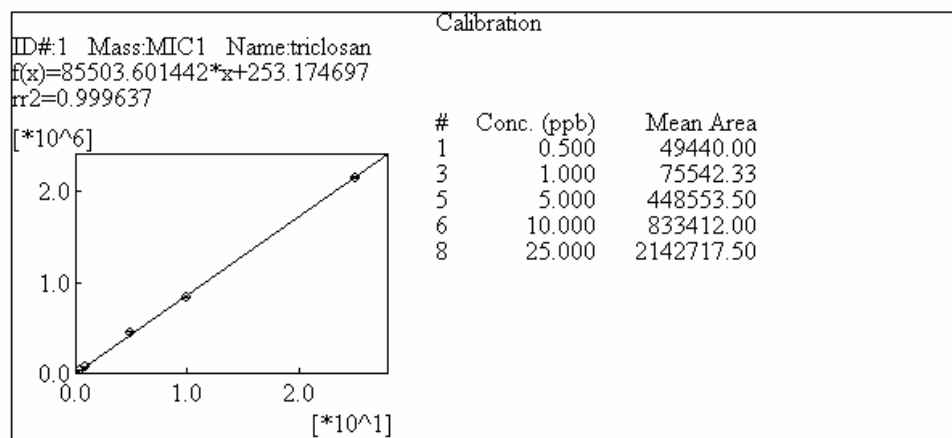
Σχήμα 60: Καμπύλη βαθμονόμησης του clofibric acid



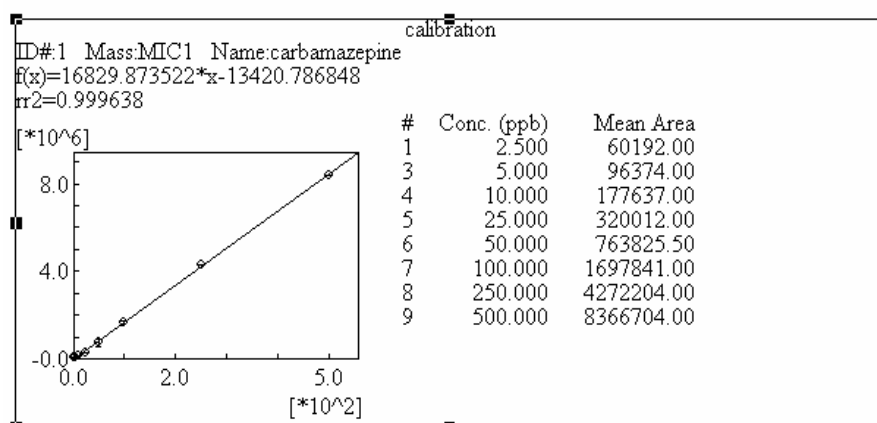
Σχήμα 61: Καμπύλη βαθμονόμησης του galaxolide



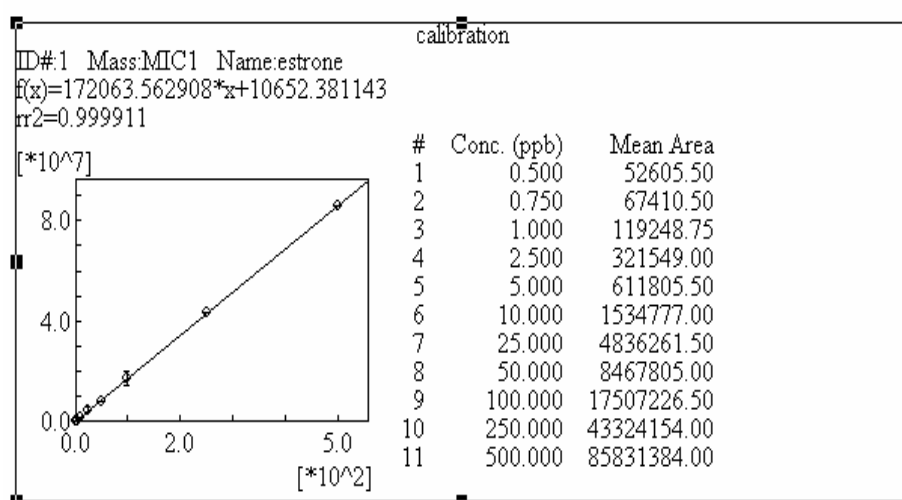
Σχήμα 62: Καμπύλη βαθμονόμησης του tonalide



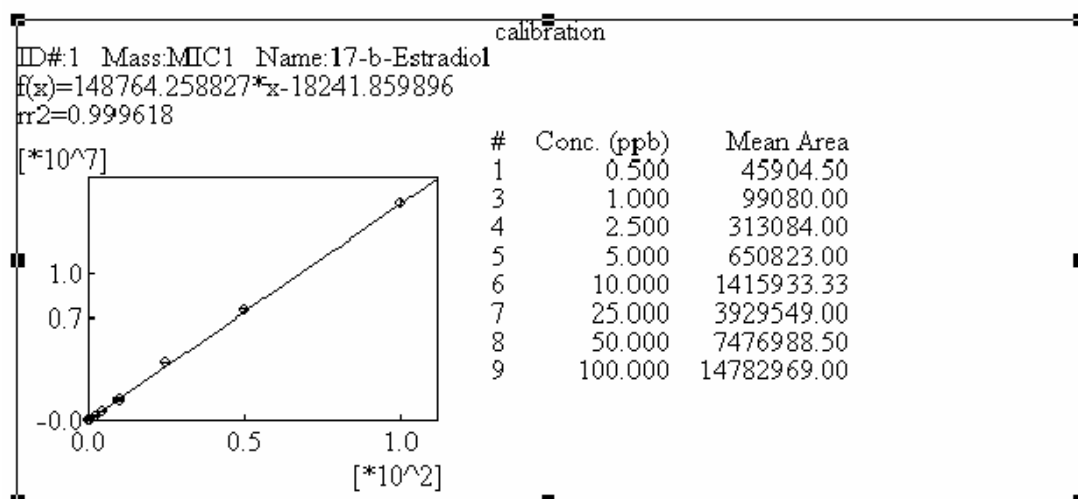
Σχήμα 63: Καμπύλη βαθμονόμησης του triclosan



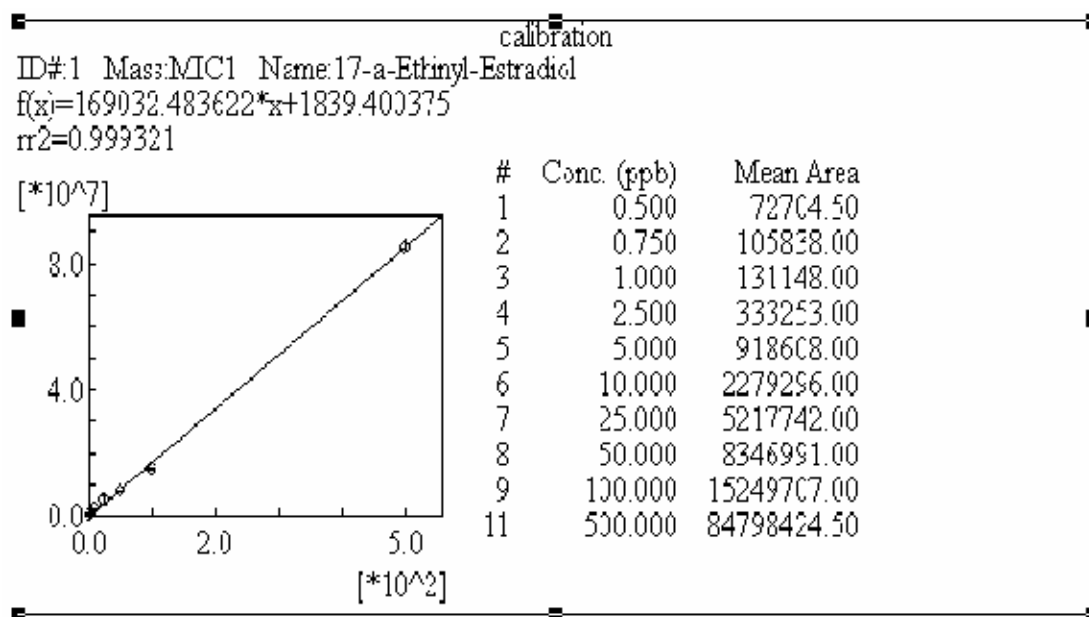
Σχήμα 64: Καμπύλη βαθμονόμησης της carbamazepine



Σχήμα 65: Καμπύλη βαθμονόμησης της estrone



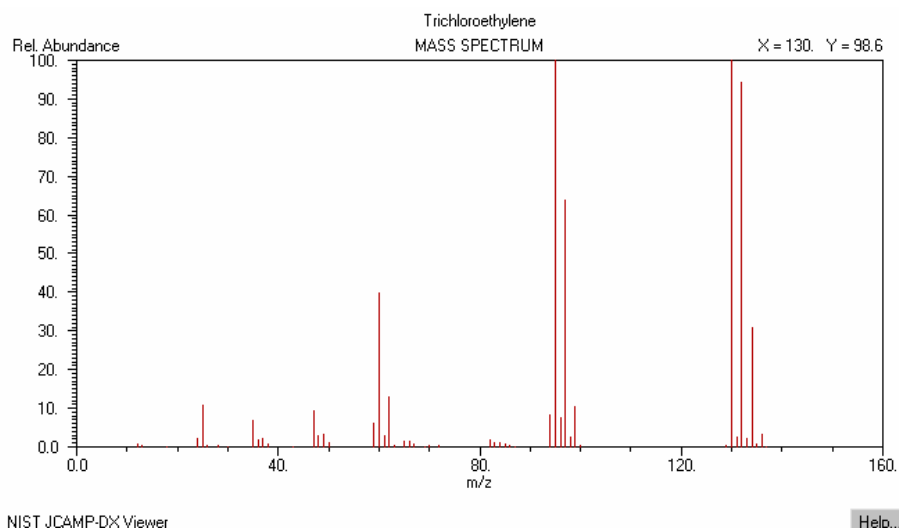
Σχήμα 66: Καμπύλη βαθμονόμησης της 17-β-estradiol



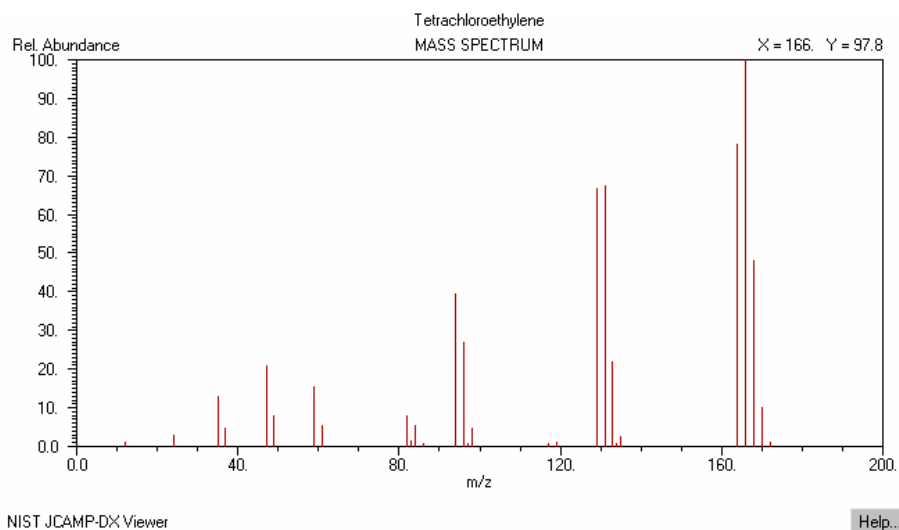
Σχήμα 67: Καμπύλη βαθμονόμησης της 17-α-ethinyl estradiol

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ

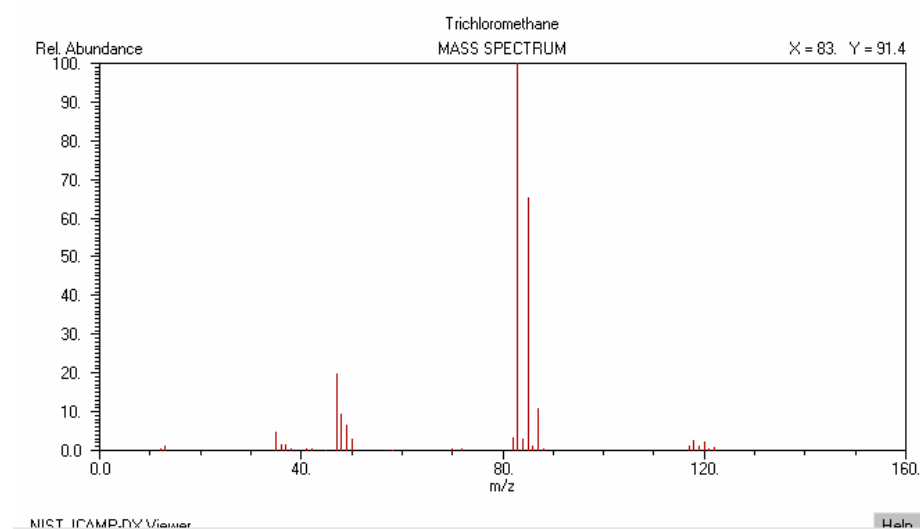
1. Προσδιορισμός αλογονομένων πτητικών οργανικών ενώσεων σε νερά και αστικά λύματα χρησιμοποιώντας HS-SPME



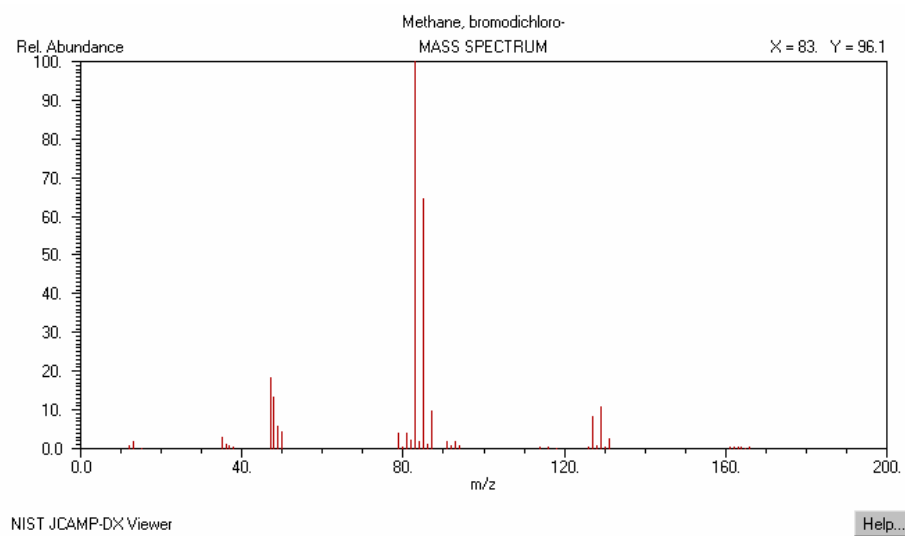
Σχήμα 1: Φάσμα μάζας του trichloroethene



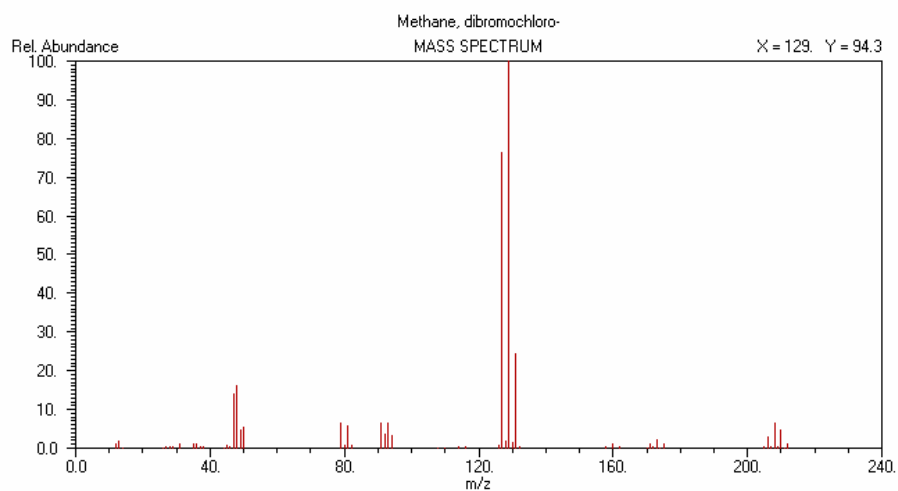
Σχήμα 2: Φάσμα μάζας του tetrachloroethene



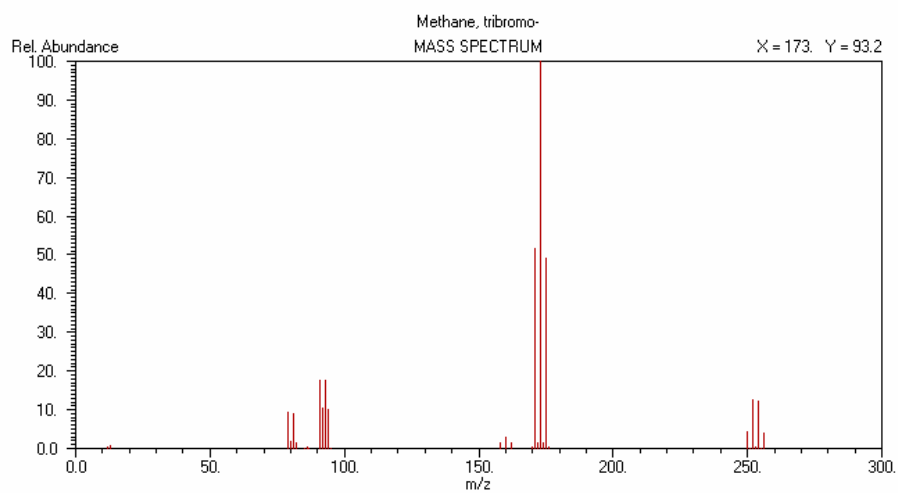
Σχήμα 3: Φάσμα μάζας του chloroform



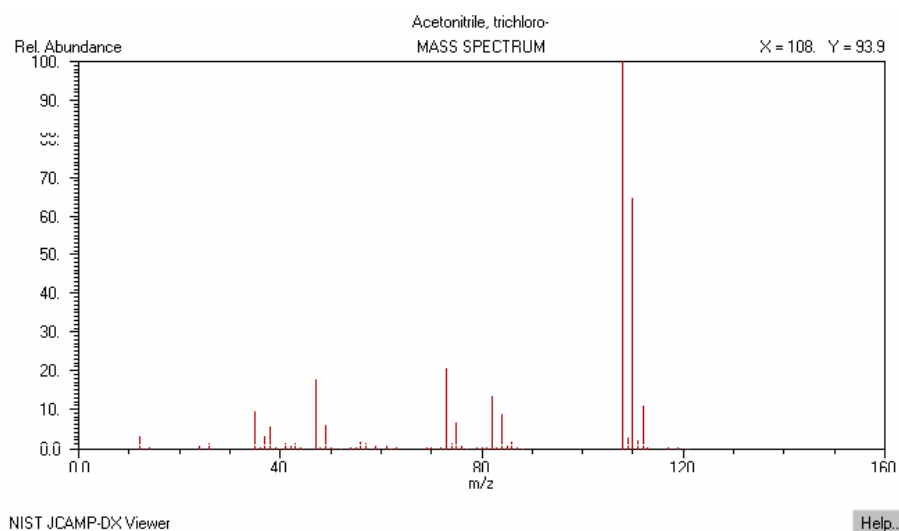
Σχήμα 4: Φάσμα μάζας του bromodichloromethane



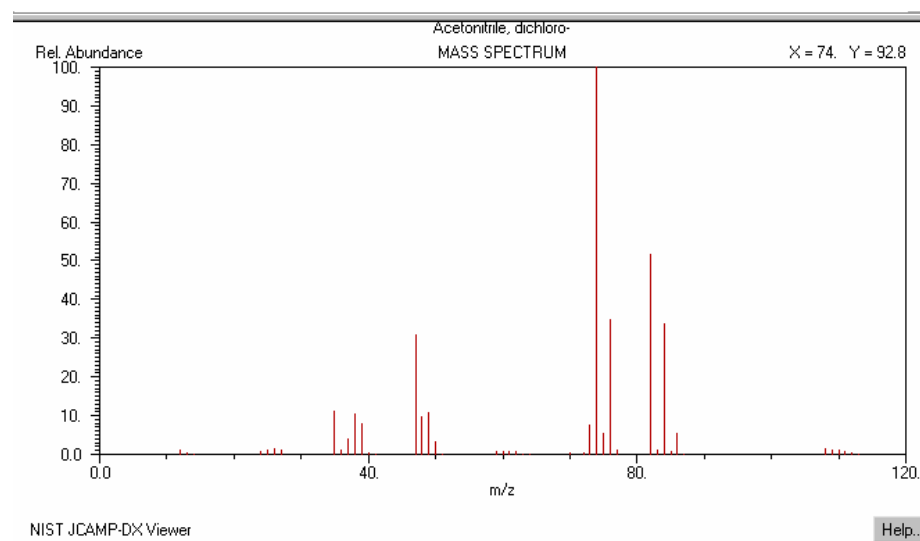
Σχήμα 5: Φάσμα μάζας του dibromochloromethane



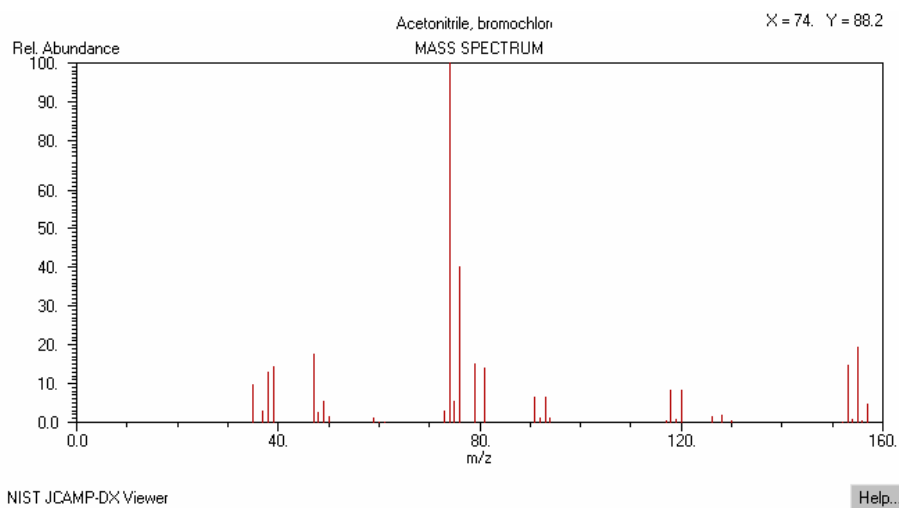
Σχήμα 6: Φάσμα μάζας του bromoform



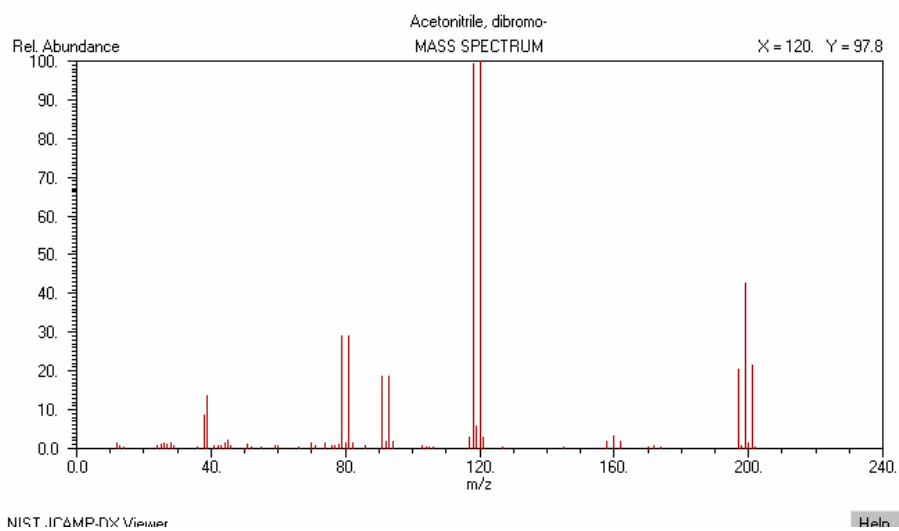
Σχήμα 7: Φάσμα μάζας του trichloroacetonitrile



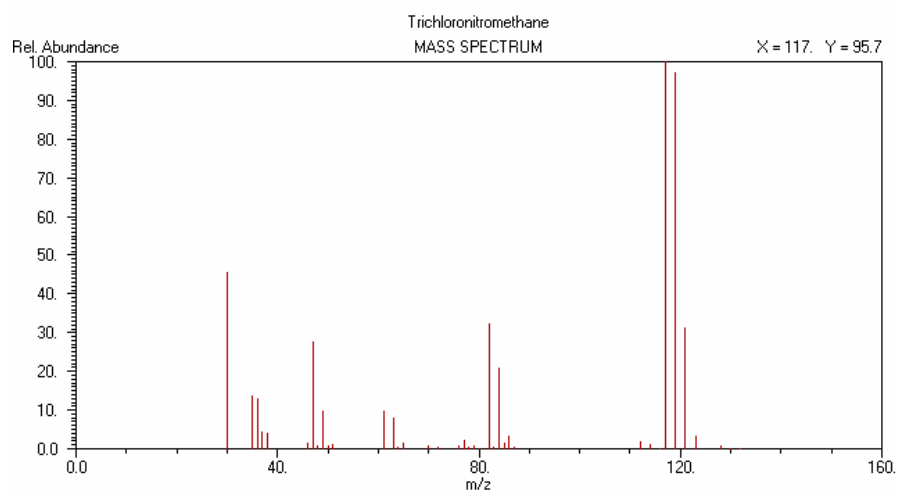
Σχήμα 8: Φάσμα μάζας του dichloroacetonitrile



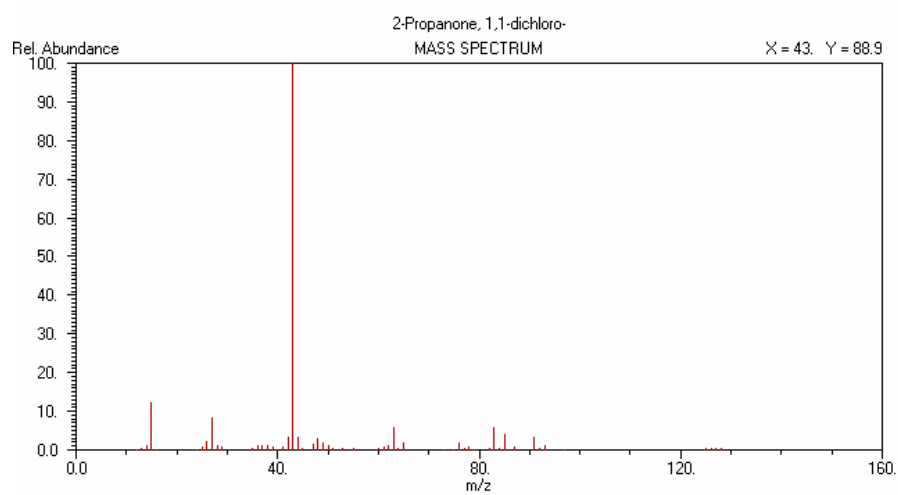
Σχήμα 9: Φάσμα μάζας του bromochloroacetonitrile



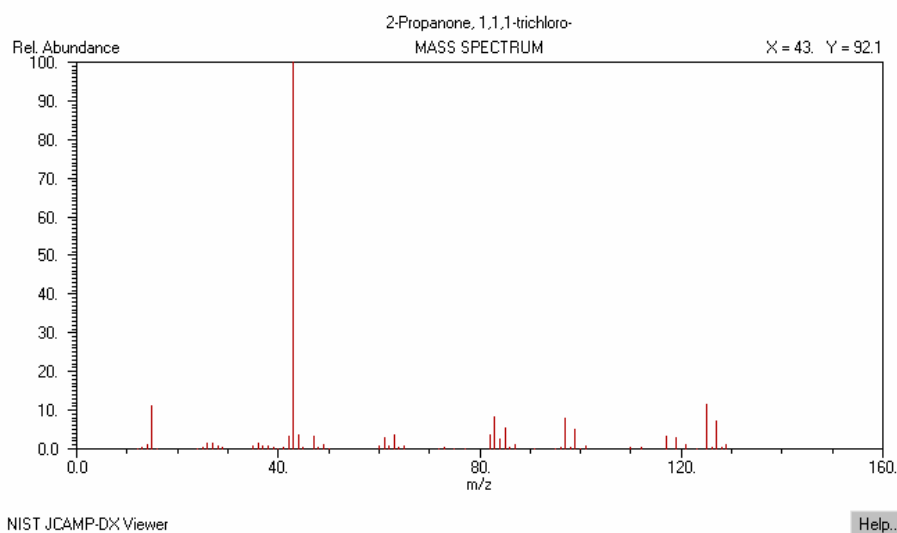
Σχήμα 10: Φάσμα μάζας του dibromoacetonitrile



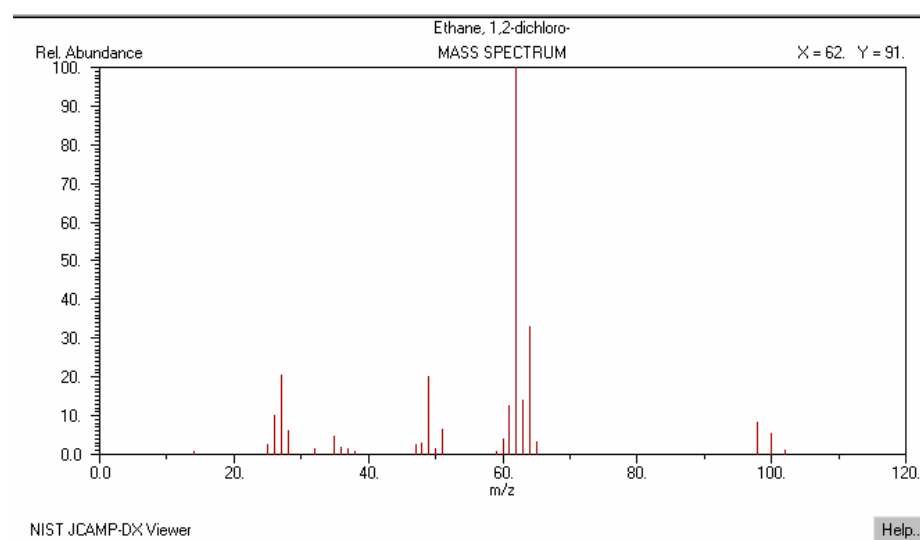
Σχήμα 11: Φάσμα μάζας της chloropicrin



Σχήμα 12: Φάσμα μάζας της 1,1-dichloro-2-propanone

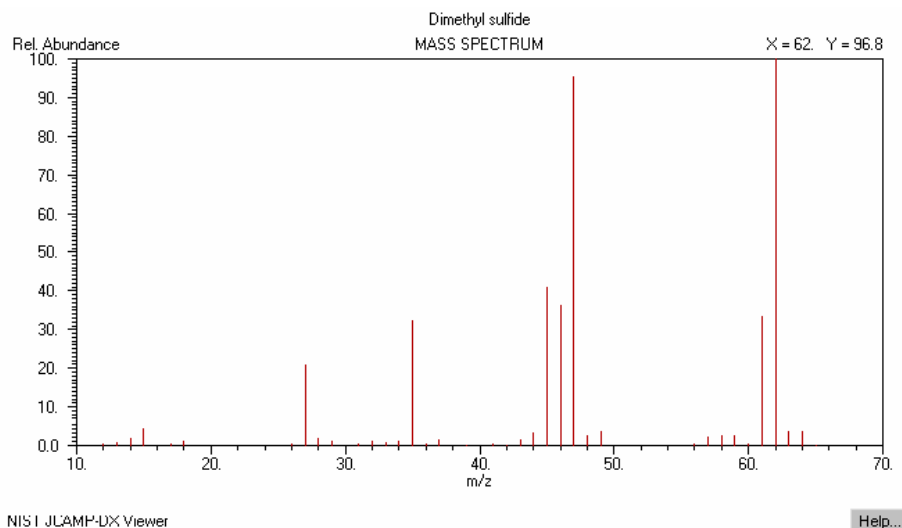


Σχήμα 13: Φάσμα μάζας της 1,1,1-trichloro-2-propanone

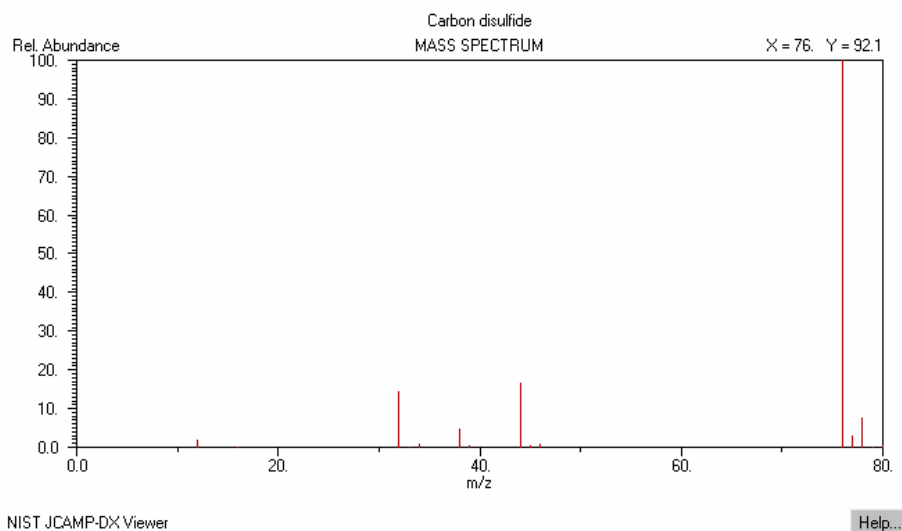


Σχήμα 14: Φάσμα μάζας του 1,2-dichloroethane

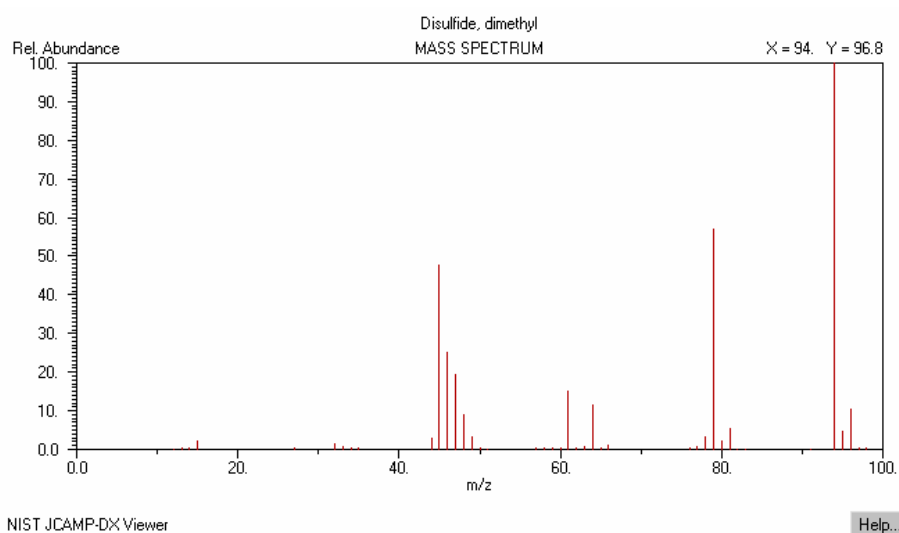
2. Ανάλυση πτητικών και ημι-πτητικών οργανικών ουσιών σε αστικά λύματα με χρήση HS-SPME



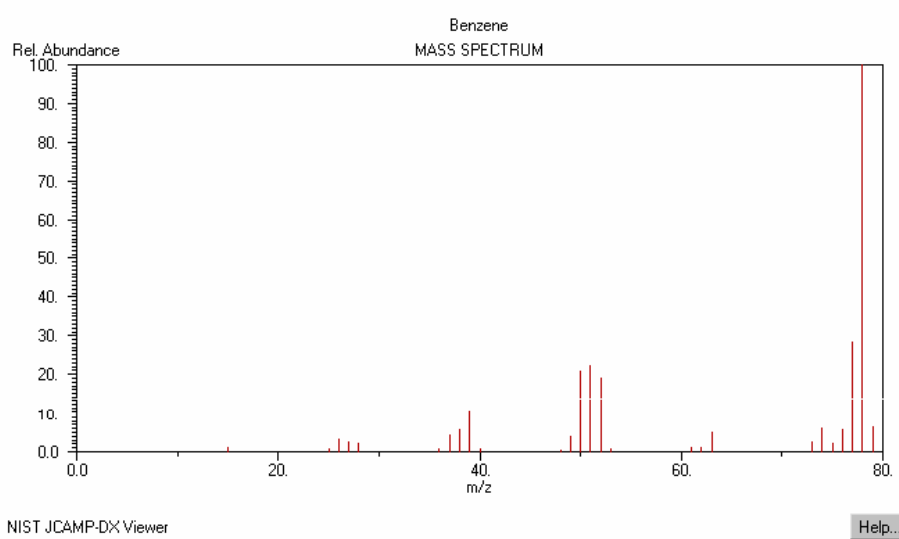
Σχήμα 15: Φάσμα μάζας του dimethyl sulfide



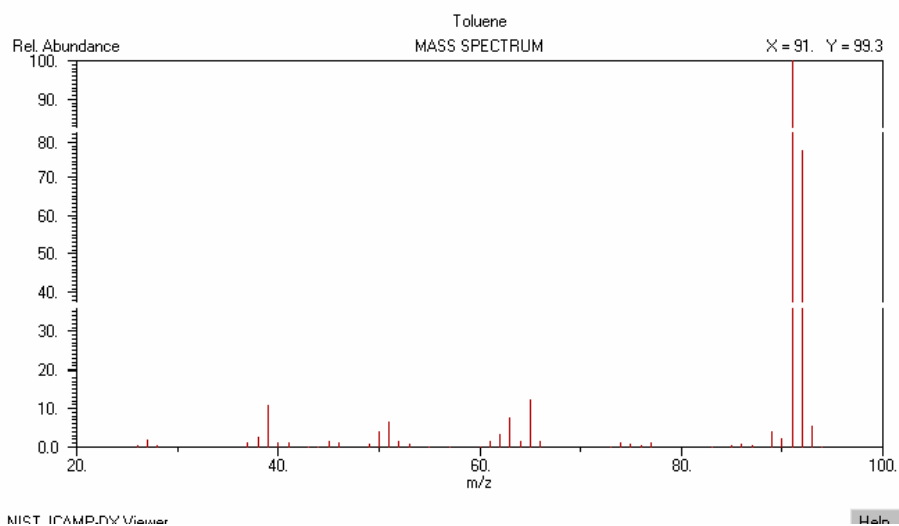
Σχήμα 16: Φάσμα μάζας του carbon disulfide



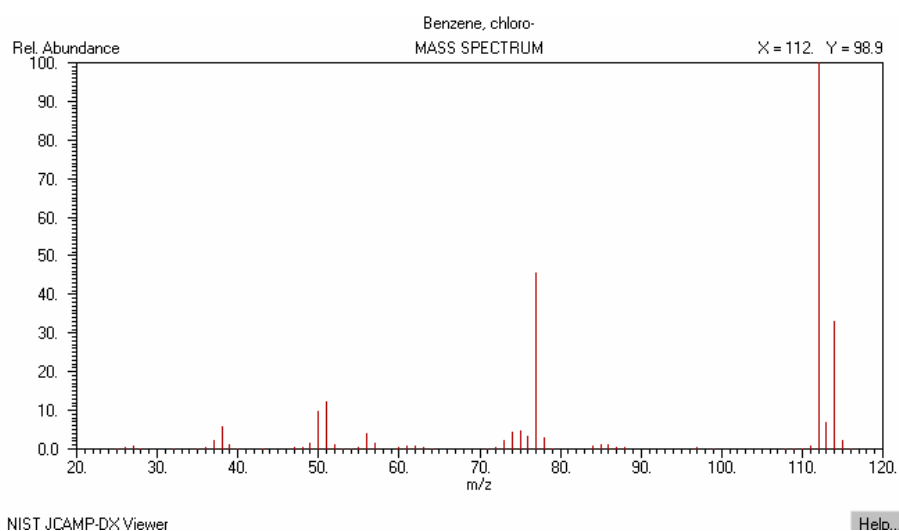
Σχήμα 17: Φάσμα μάζας του dimethyl disulfide



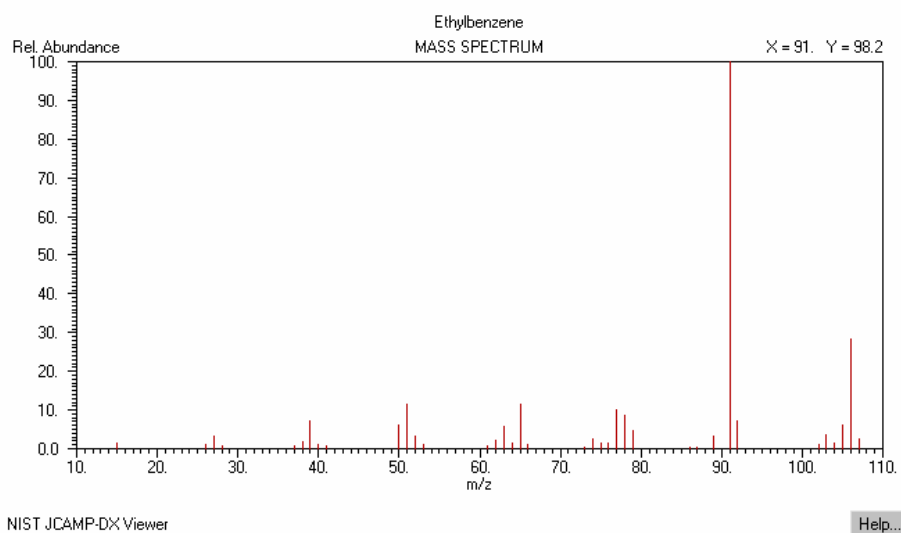
Σχήμα 18: Φάσμα μάζας του benzene



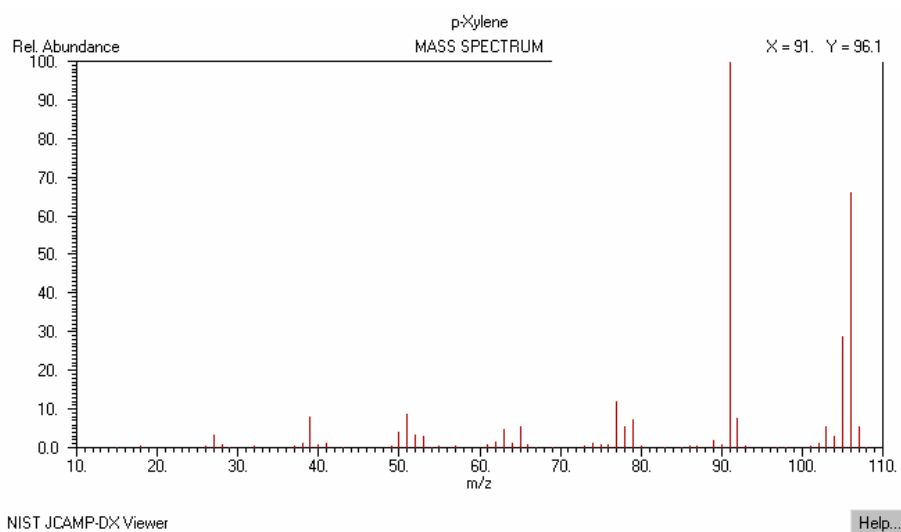
Σχήμα 19: Φάσμα μάζας του toluene



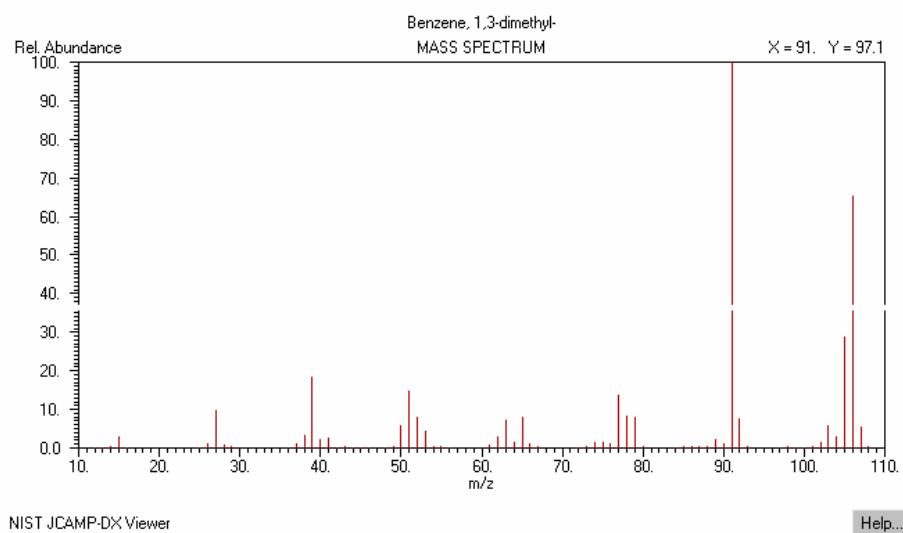
Σχήμα 20: Φάσμα μάζας του chloro-benzene



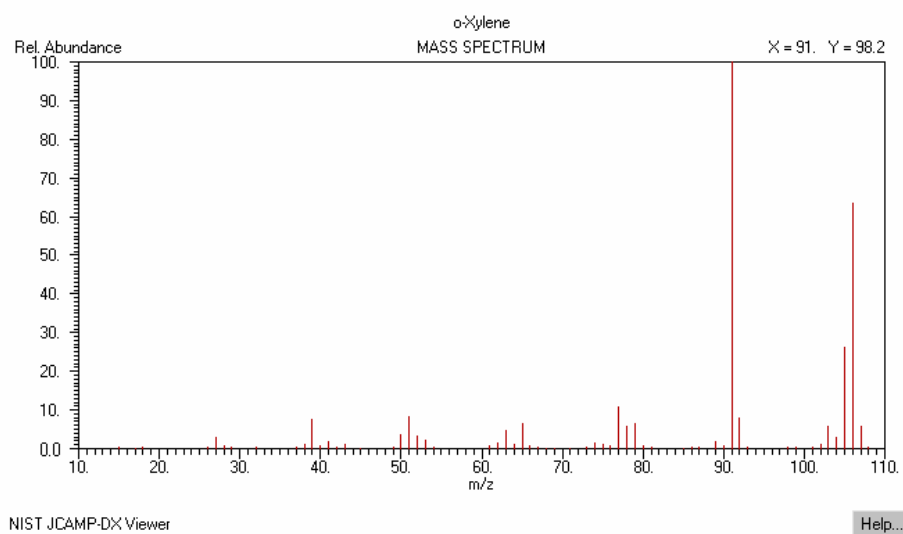
Σχήμα 21: Φάσμα μάζας του ethylbenzene



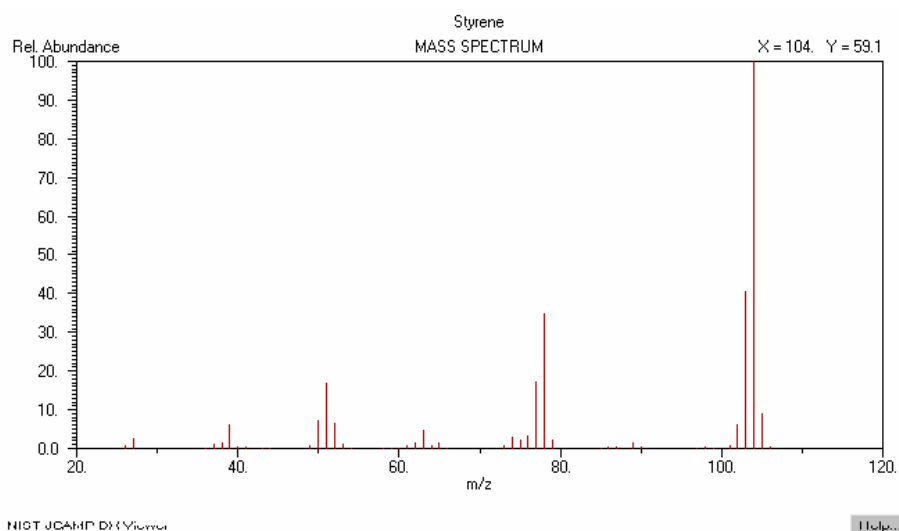
Σχήμα 22: Φάσμα μάζας του p-xylene



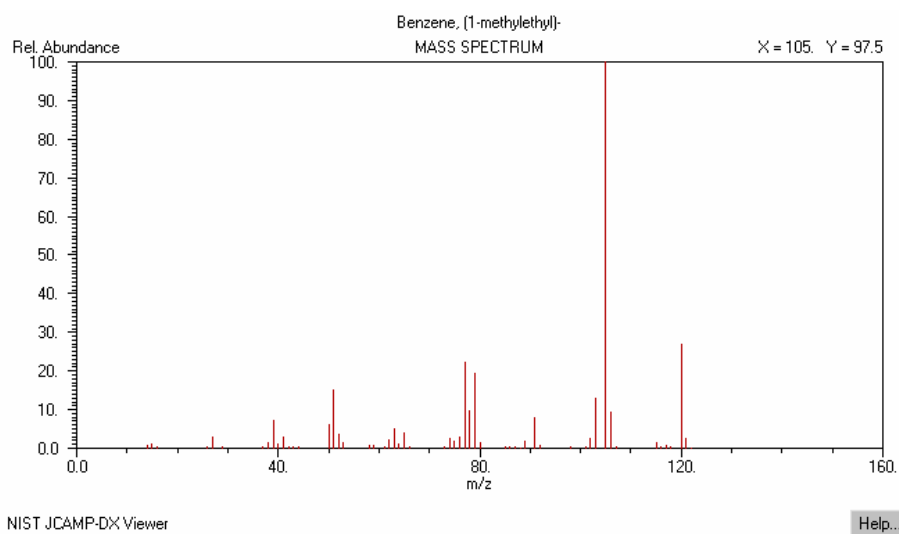
Σχήμα 23: Φάσμα μάζας του m-xylene



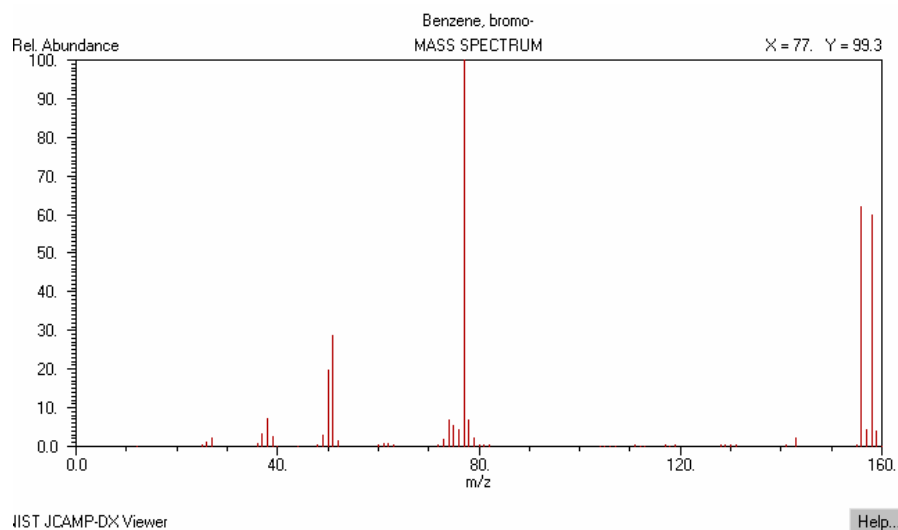
Σχήμα 24: Φάσμα μάζας του o-xylene



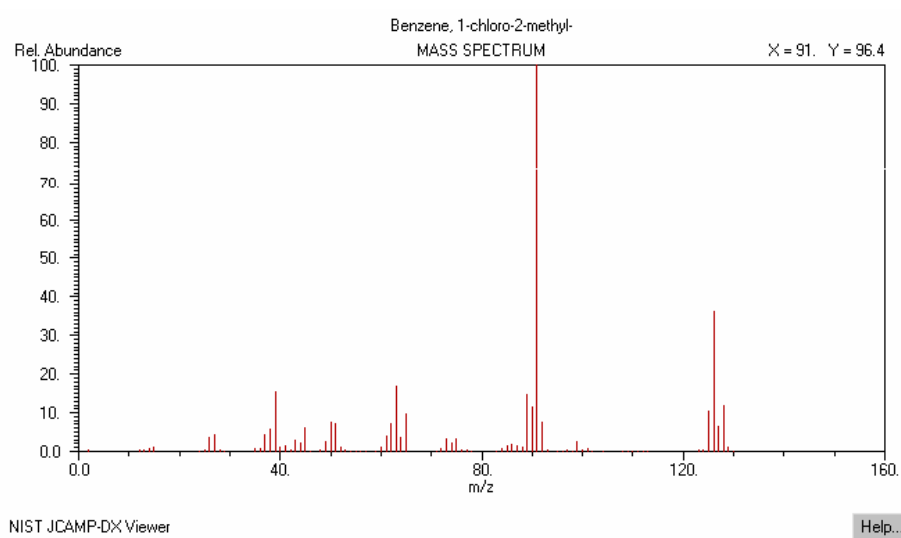
Σχήμα 25: Φάσμα μάζας του styrene



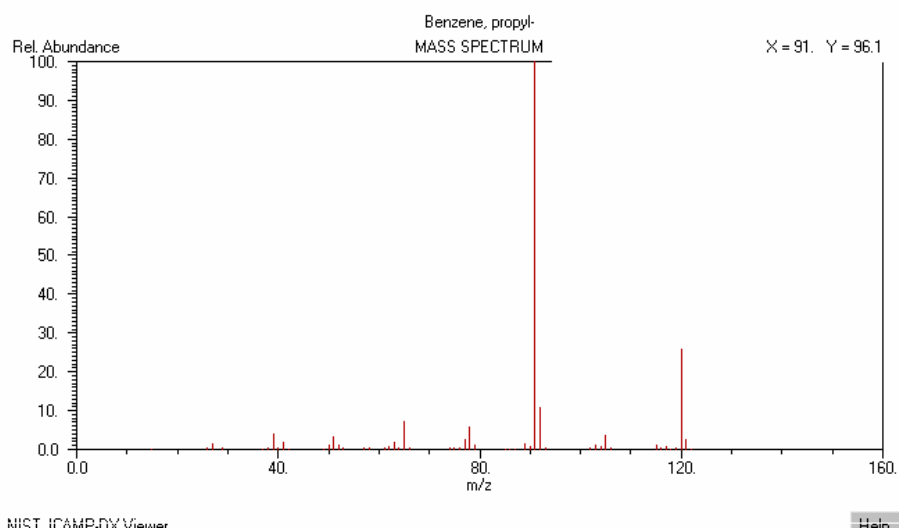
Σχήμα 26: Φάσμα μάζας του isopropyl benzene



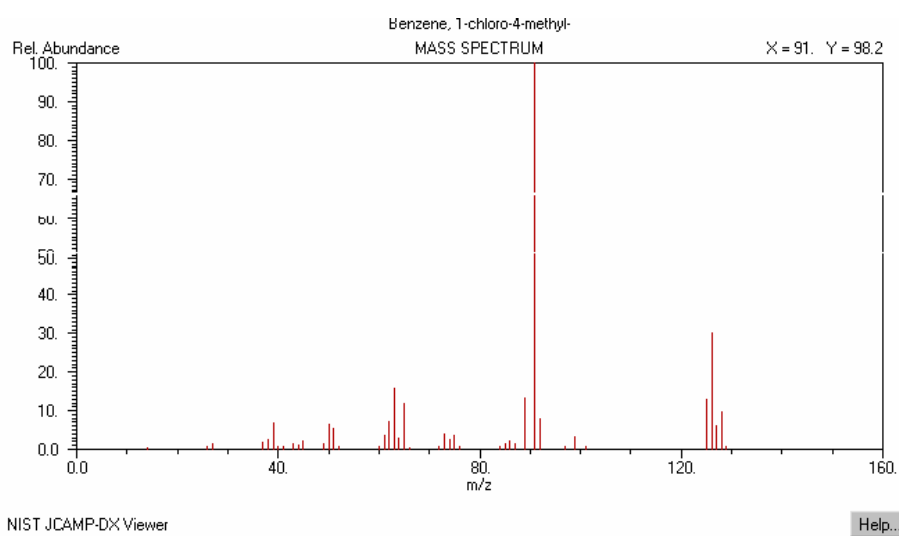
Σχήμα 27: Φάσμα μάζας του bromobenzene



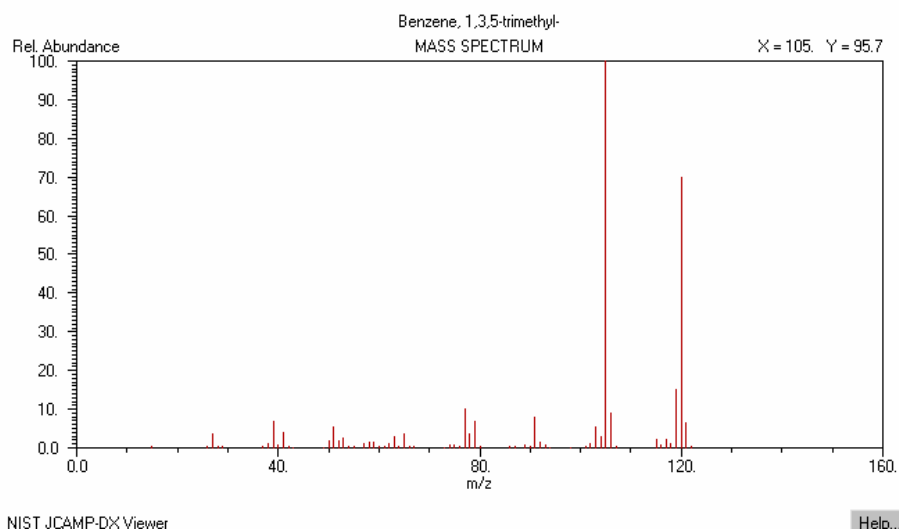
Σχήμα 28: Φάσμα μάζας του 2-chlorotoluene



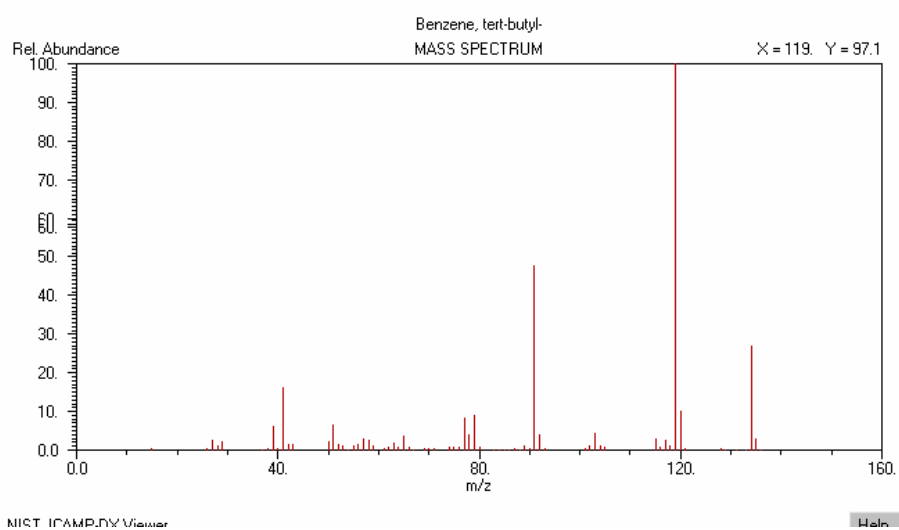
Σχήμα 29: Φάσμα μάζας του n-propylbenzene



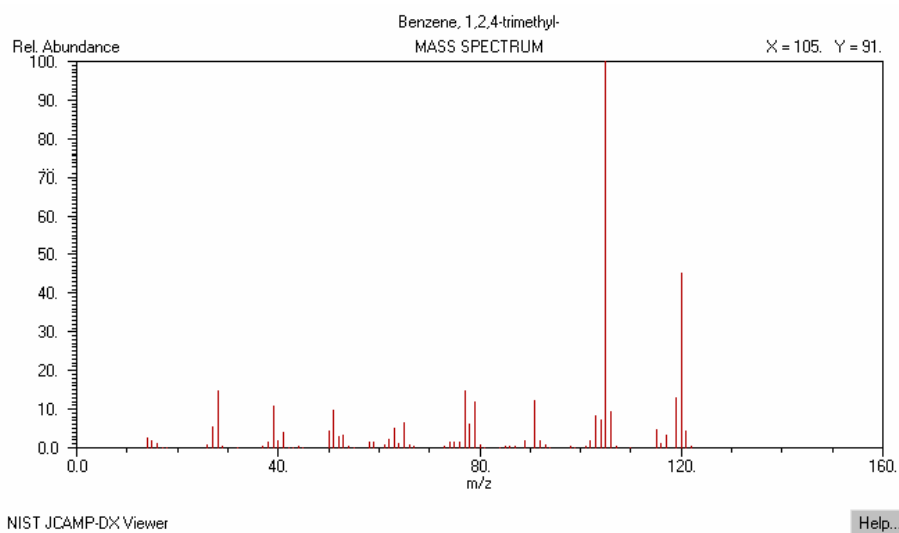
Σχήμα 30: Φάσμα μάζας του 4-chlorotoluene



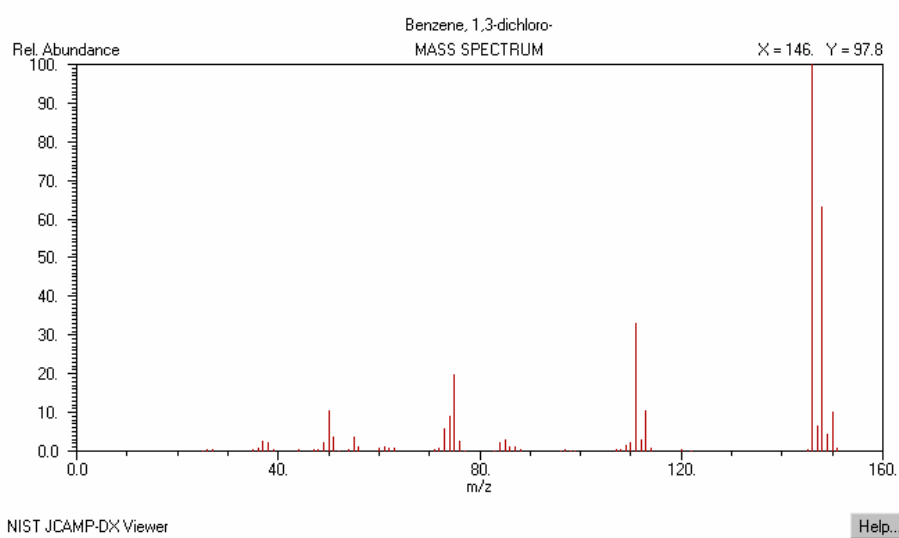
Σχήμα 31: Φάσμα μάζας του 1,3,5-trimethylbenzene



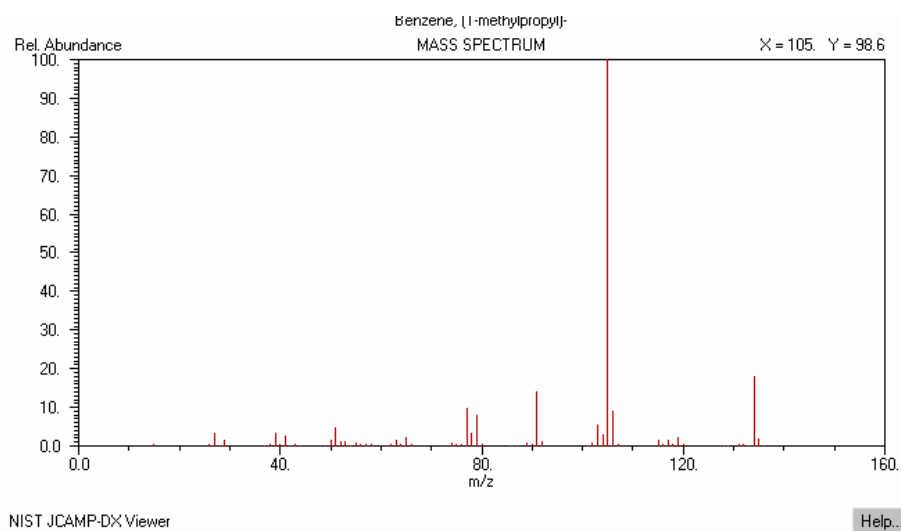
Σχήμα 32: Φάσμα μάζας του tert-butyl benzene



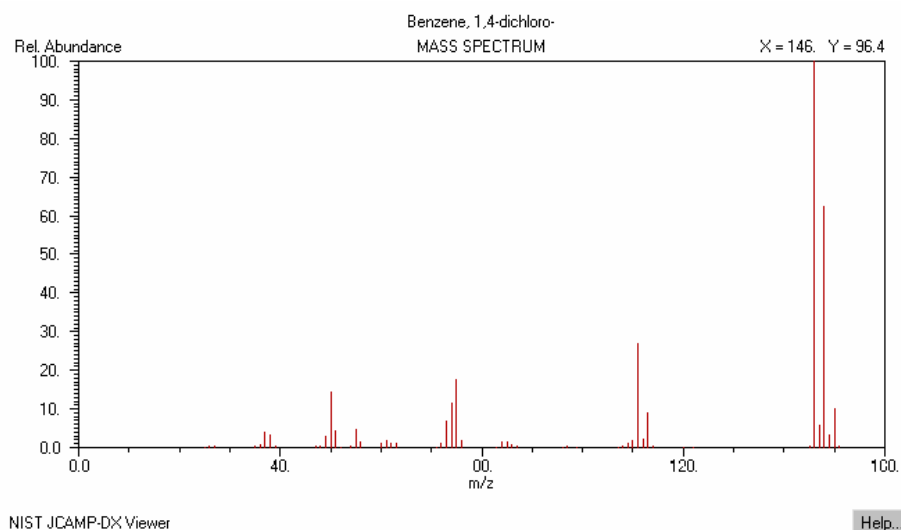
Σχήμα 33: Φάσμα μάζας του 1,2,4-trimethylbenzene



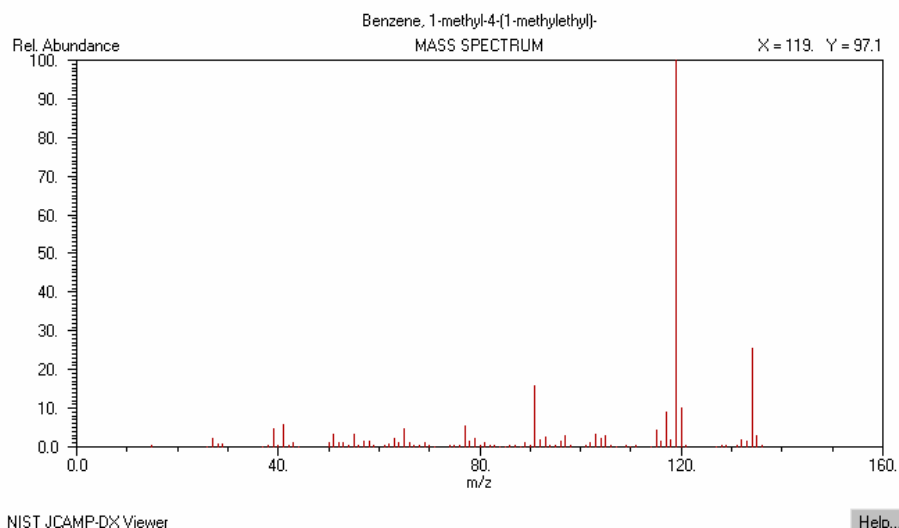
Σχήμα 34: Φάσμα μάζας του 1,3-dichlorobenzene



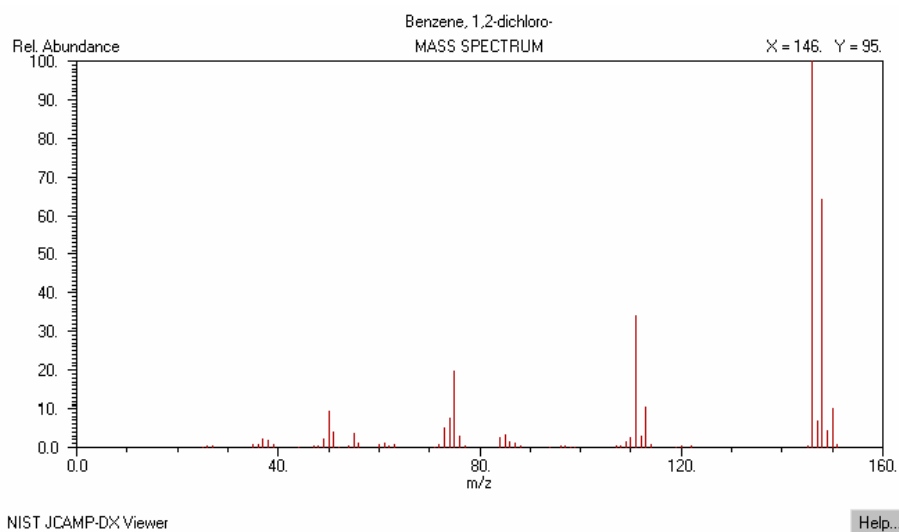
Σχήμα 35: Φάσμα μάζας του sec-butyl benzene



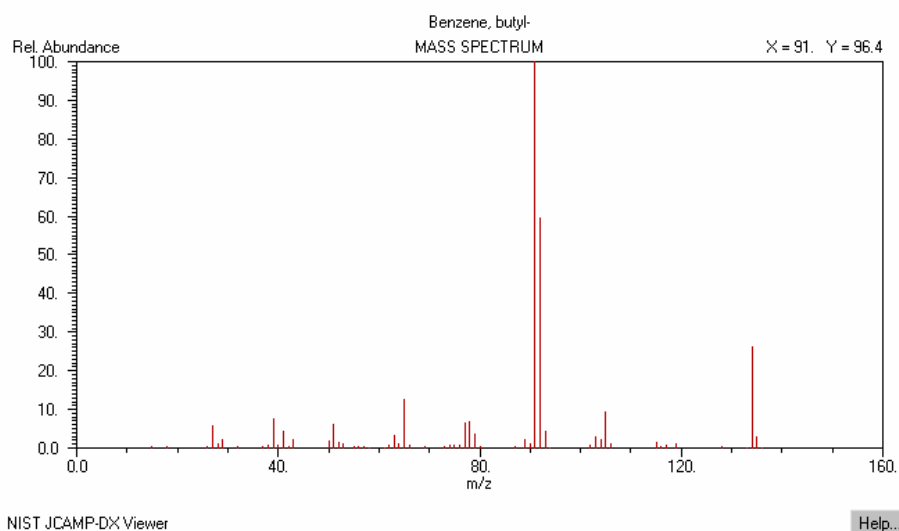
Σχήμα 36: Φάσμα μάζας του 1,4-dichlorobenzene



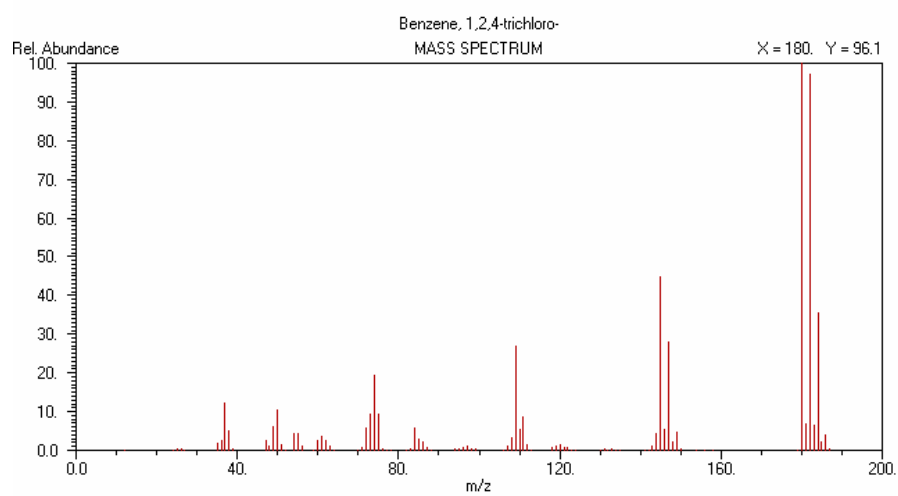
Σχήμα 37: Φάσμα μάζας του p-isopropyltoluene



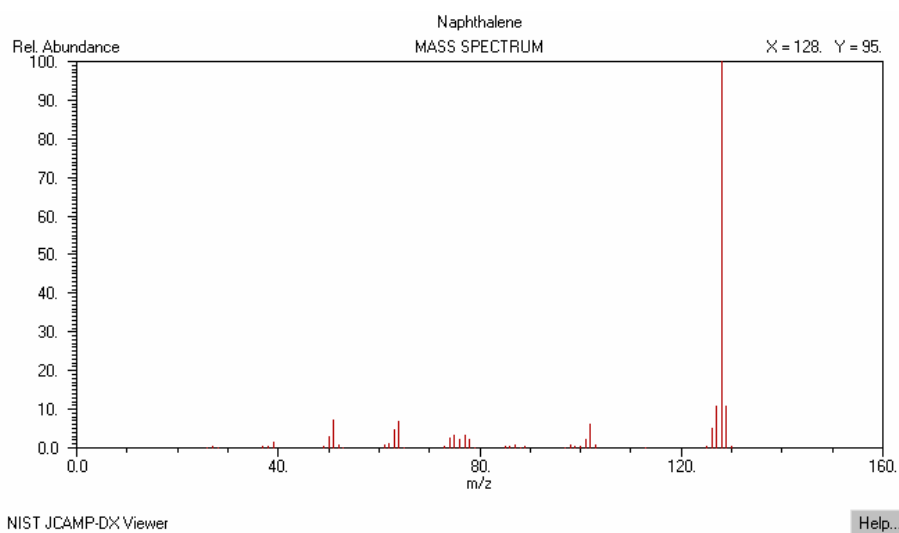
Σχήμα 38: Φάσμα μάζας του 1,2-dichlorobenzene



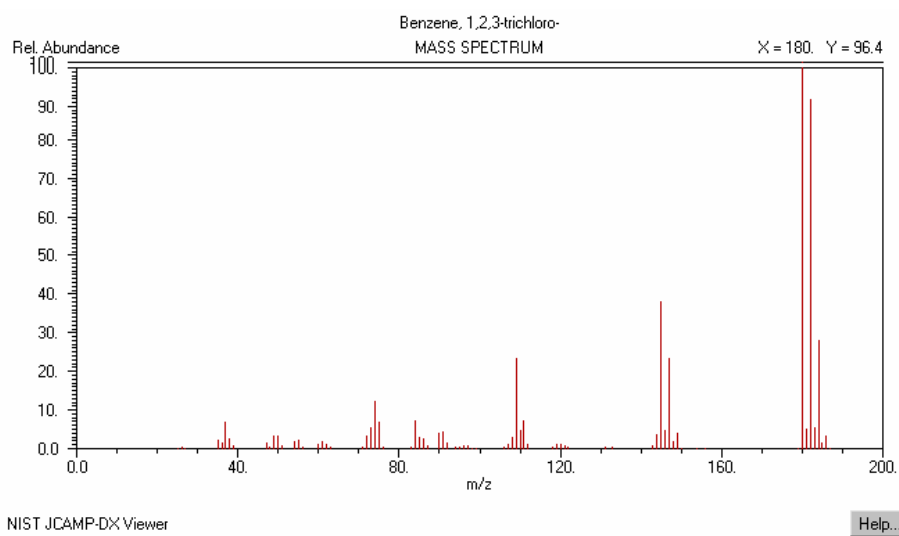
Σχήμα 39: Φάσμα μάζας του n-butylbenzene



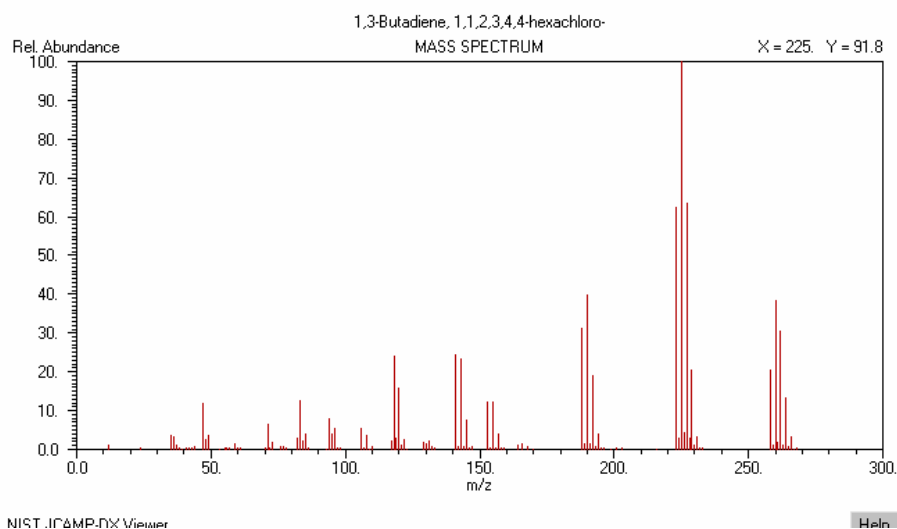
Σχήμα 40: Φάσμα μάζας του 1,2,4-trichlorobenzene



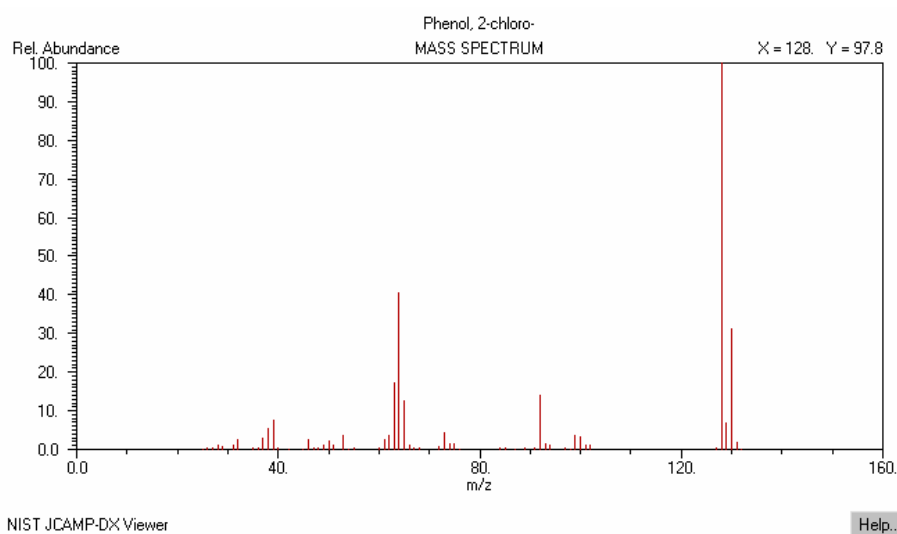
Σχήμα 41: Φάσμα μάζας του naphthalene



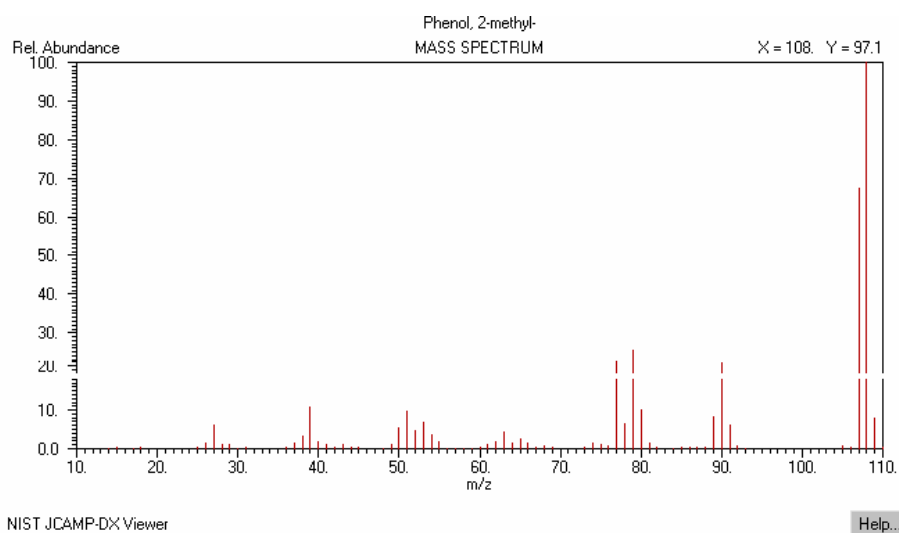
Σχήμα 42: Φάσμα μάζας του 1,2,3-trichlorobenzene



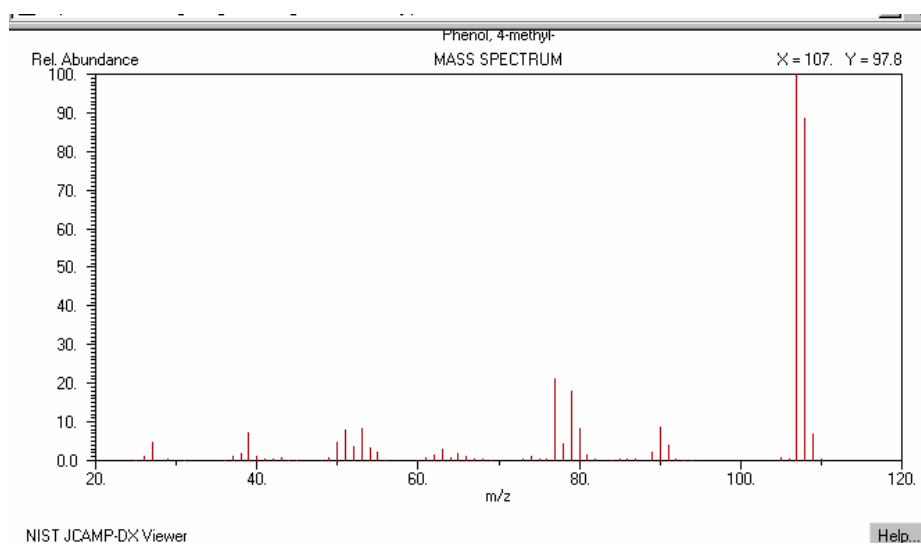
Σχήμα 43: Φάσμα μάζας του hexachloro-1,3-butadiene



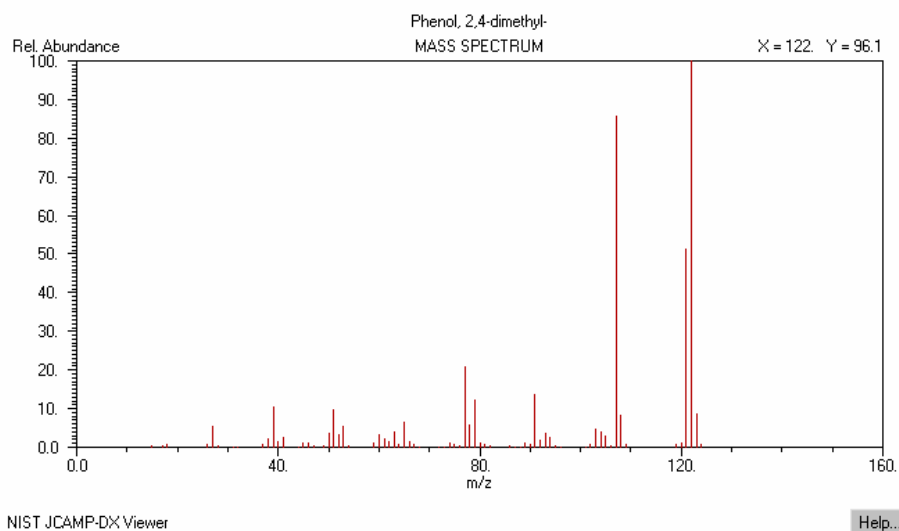
Σχήμα 44: Φάσμα μάζας της 2-chlorophenol



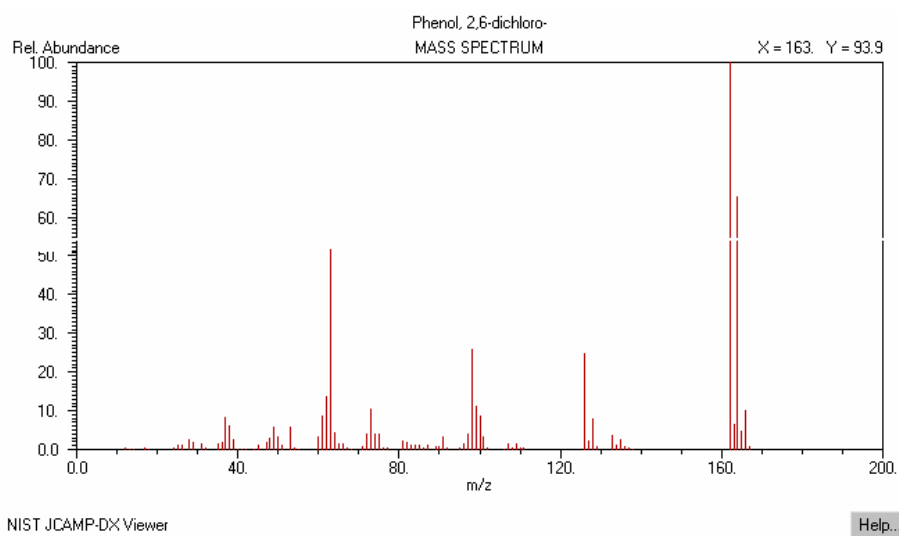
Σχήμα 45: Φάσμα μάζας της 2-methylphenol



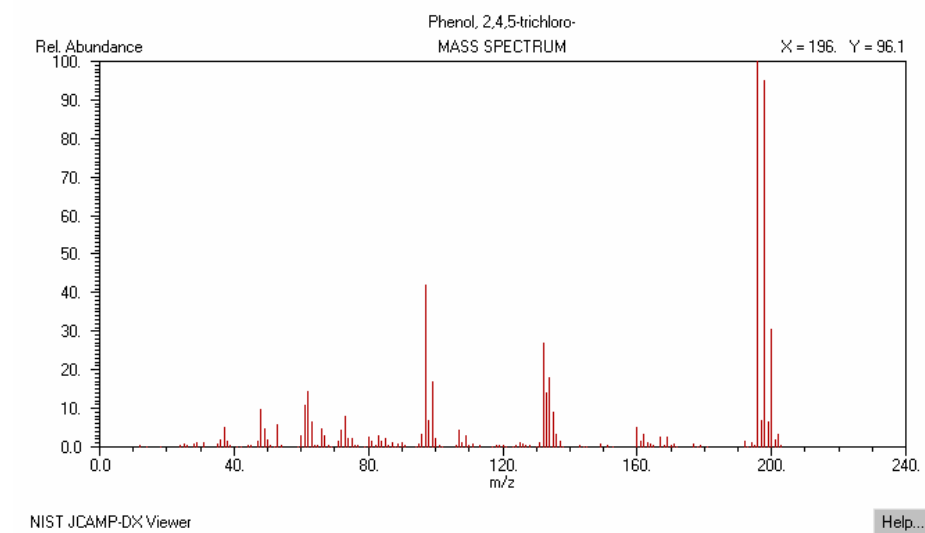
Σχήμα 46: Φάσμα μάζας της 4-methylphenol



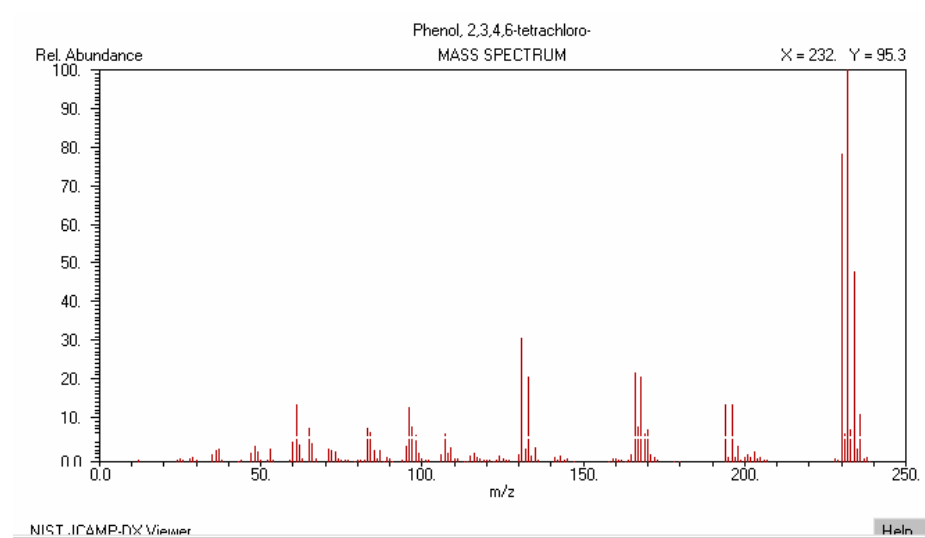
Σχήμα 47: Φάσμα μάζας της 2,4-dimethylphenol



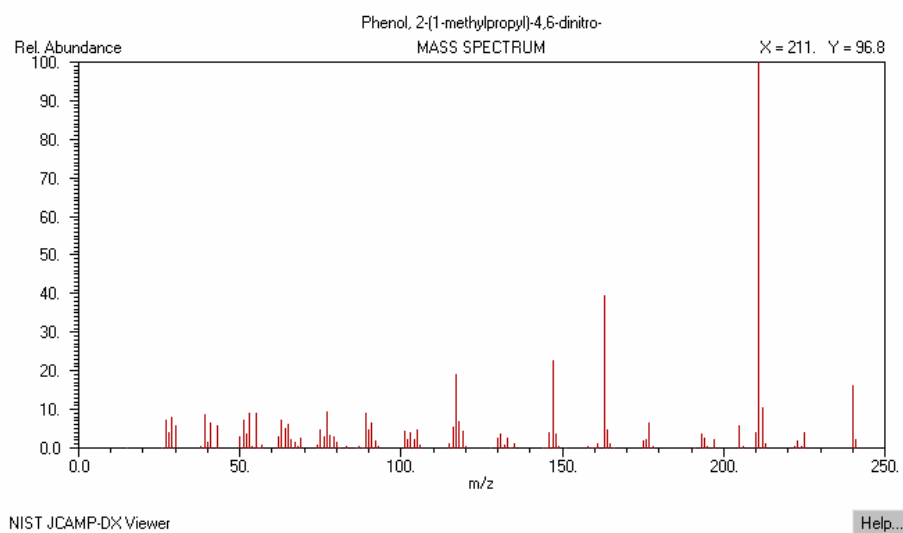
Σχήμα 49: Φάσμα μάζας της 2,6-dichlorophenol



Σχήμα 50: Φάσμα μάζας της 2,4,5-trichlorophenol

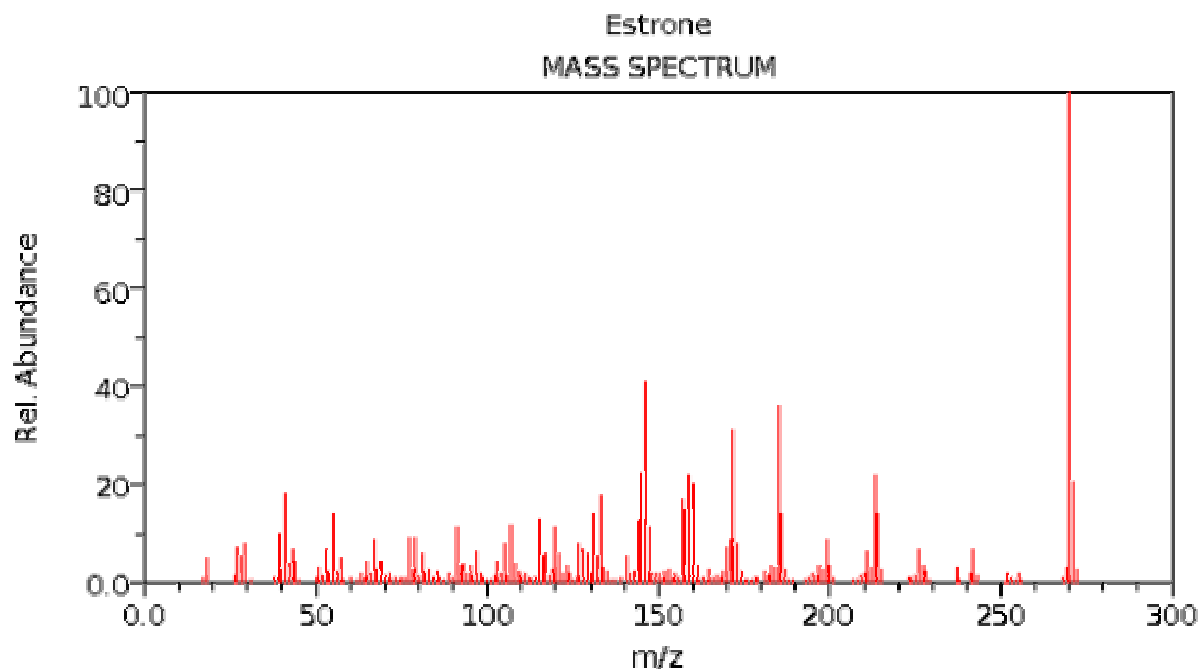


Σχήμα 51: Φάσμα μάζας της 2,3,4,6-tetrachlorophenol



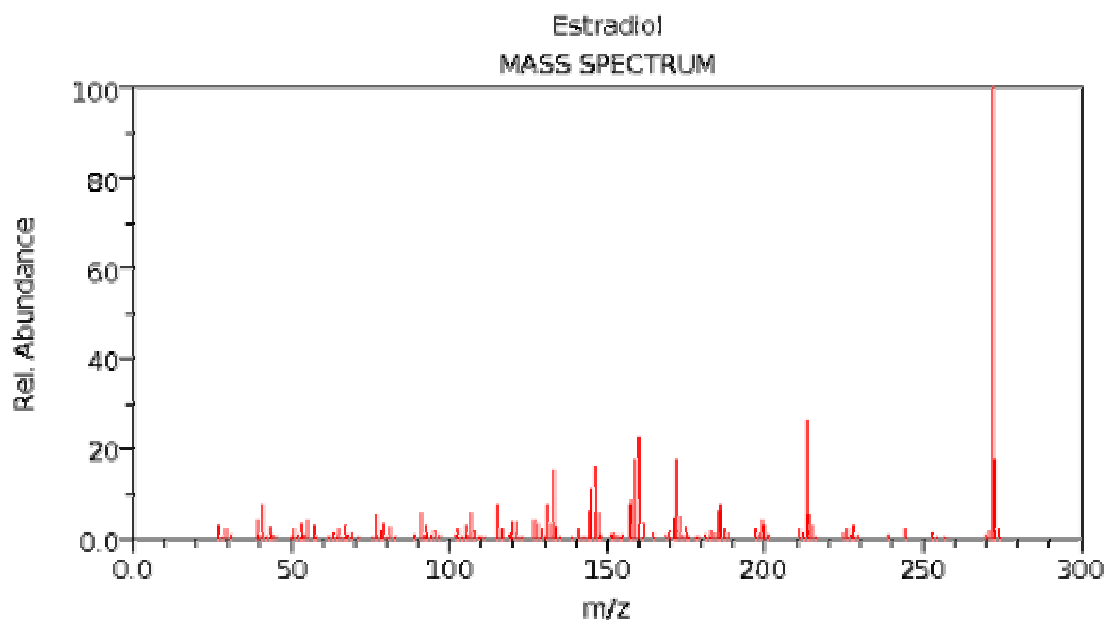
Σχήμα 52: Φάσμα μάζας της dinoseb

3. Ανάλυση ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών σε εκροές βιολογικών καθαρισμών χρησιμοποιώντας **direct SPME**



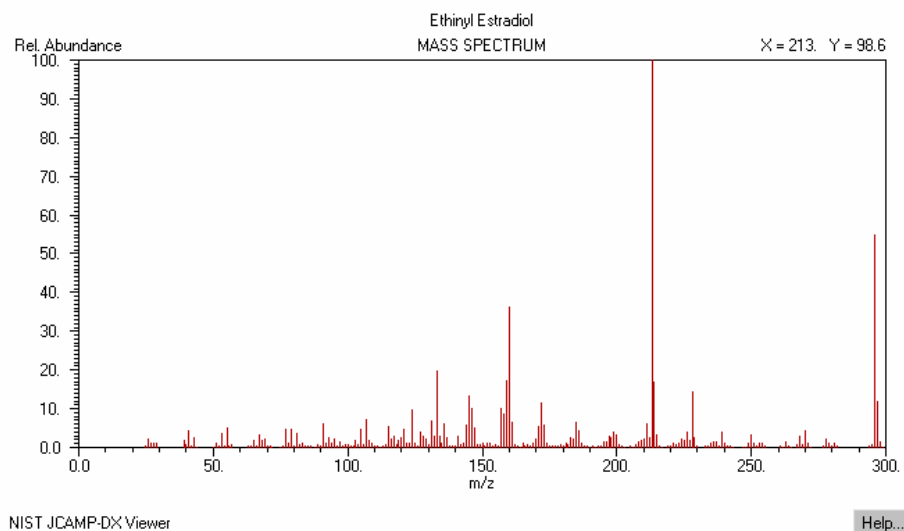
NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Σχήμα 53: Φάσμα μάζας της estrone

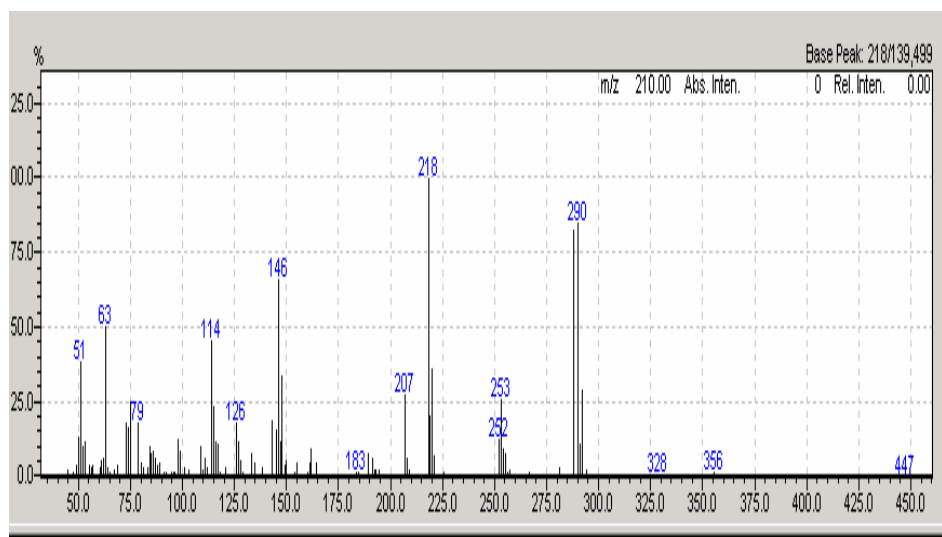


NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

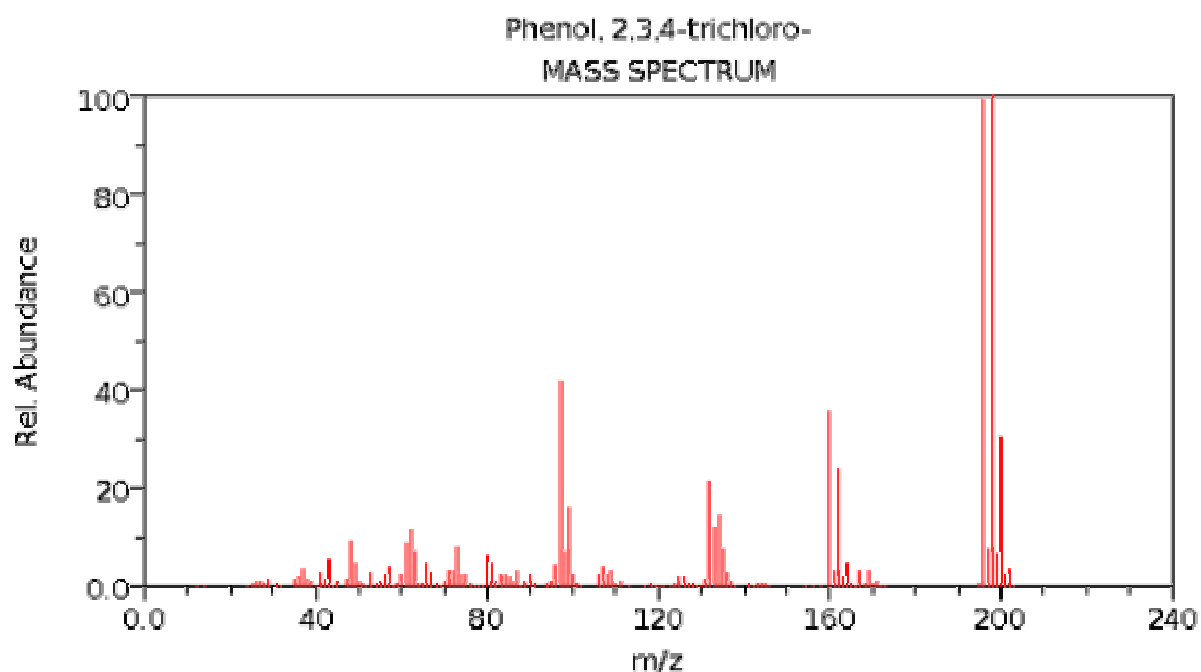
Σχήμα 54: Φάσμα μάζας της 17β-estradiol



Σχήμα 55: Φάσμα μάζας της 17-a-ethinyl-estradiol

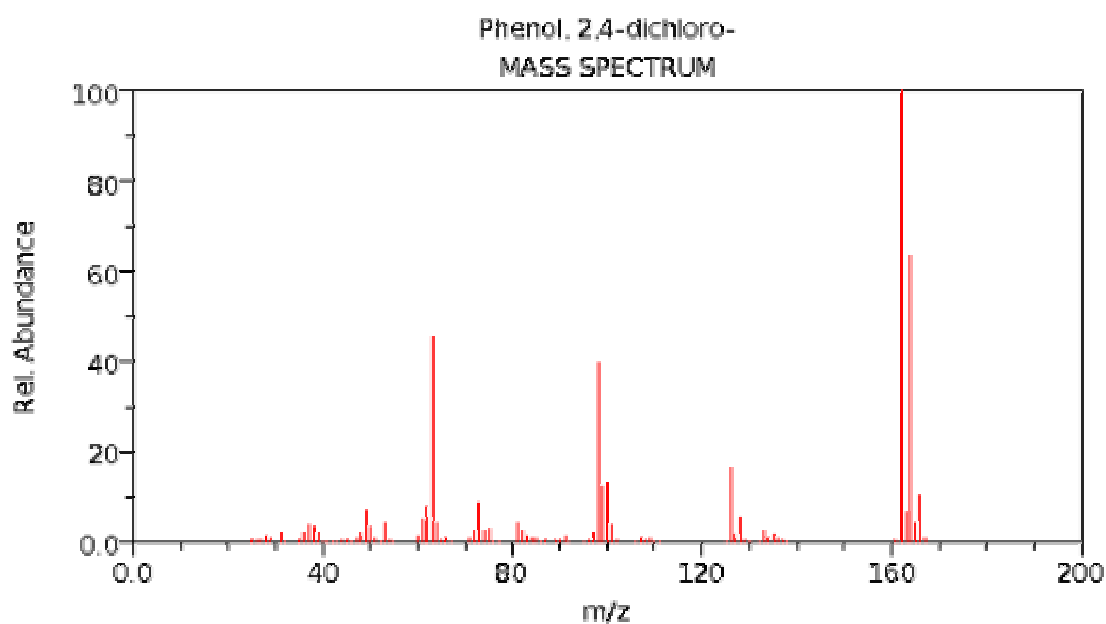


Σχήμα 56: Φάσμα μάζας του triclosan



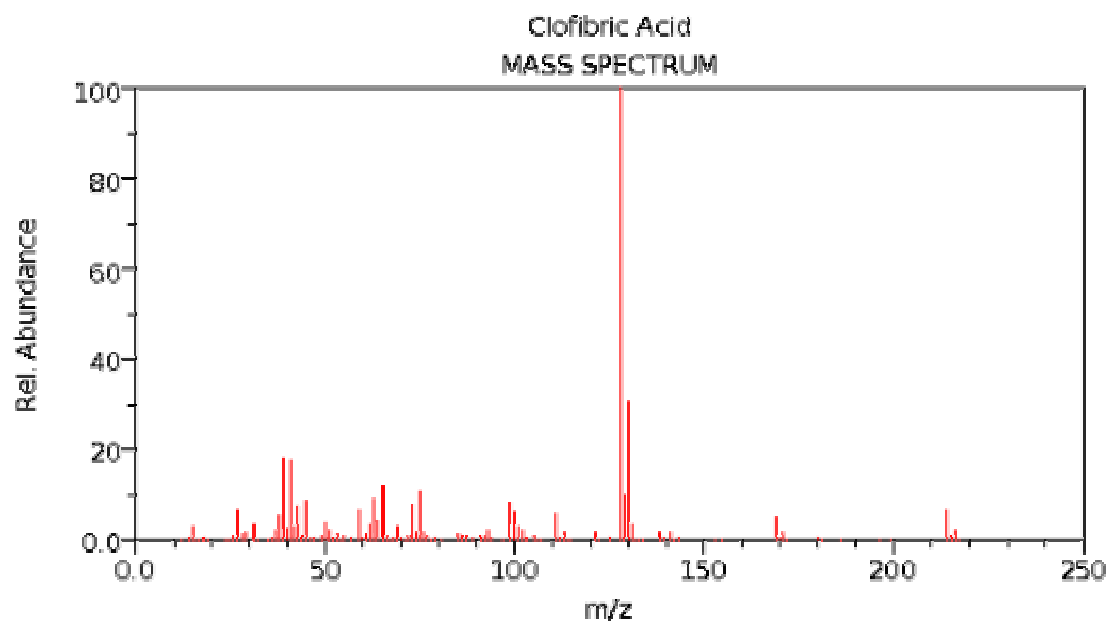
NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Σχήμα 57: Φάσμα μάζας της 2,3,4-trichloro-phenol



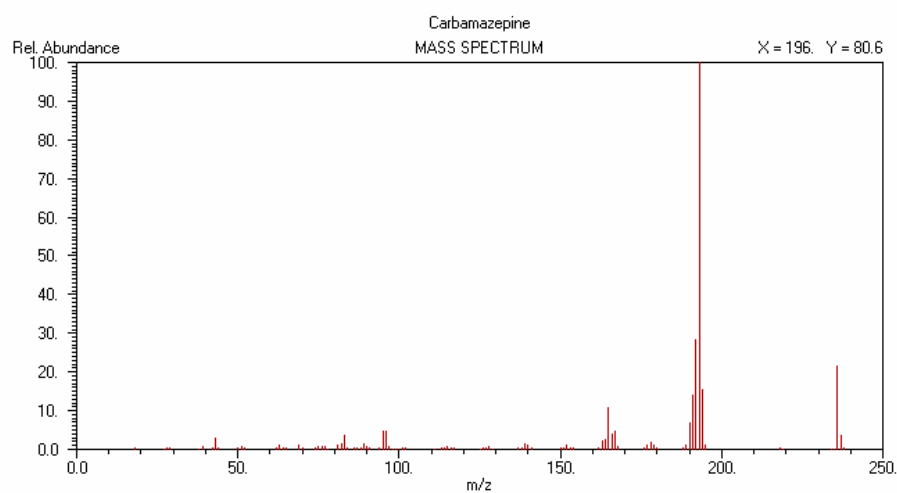
NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Σχήμα 58: Φάσμα μάζας της 2,4-dichloro-phenol



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

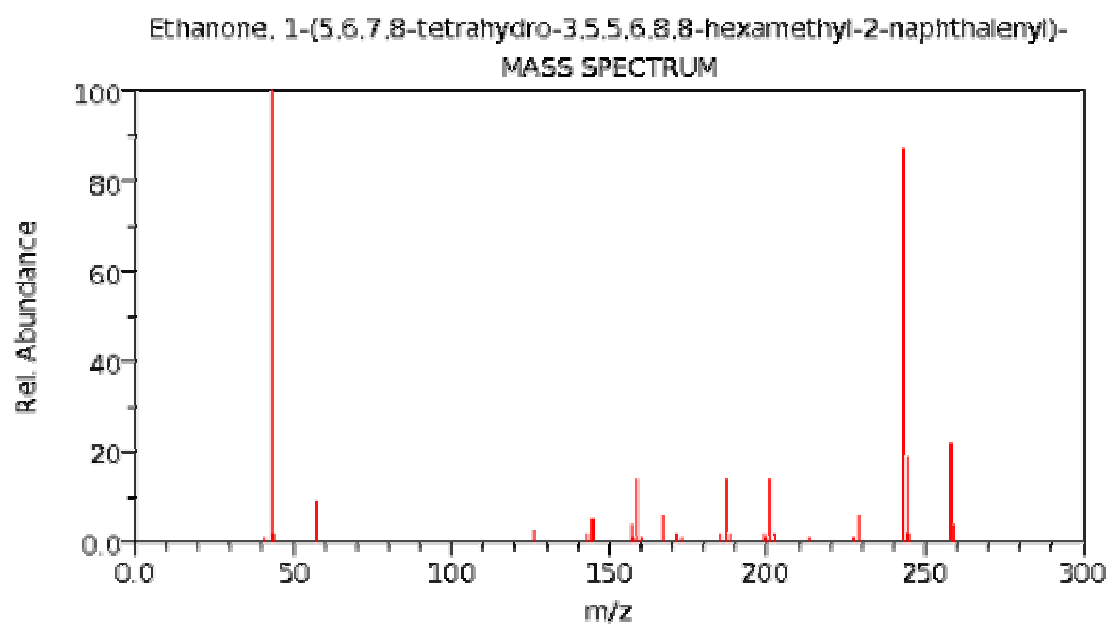
Σχήμα 59: Φάσμα μάζας του clofibric acid



NIST JCAMP-DX Viewer

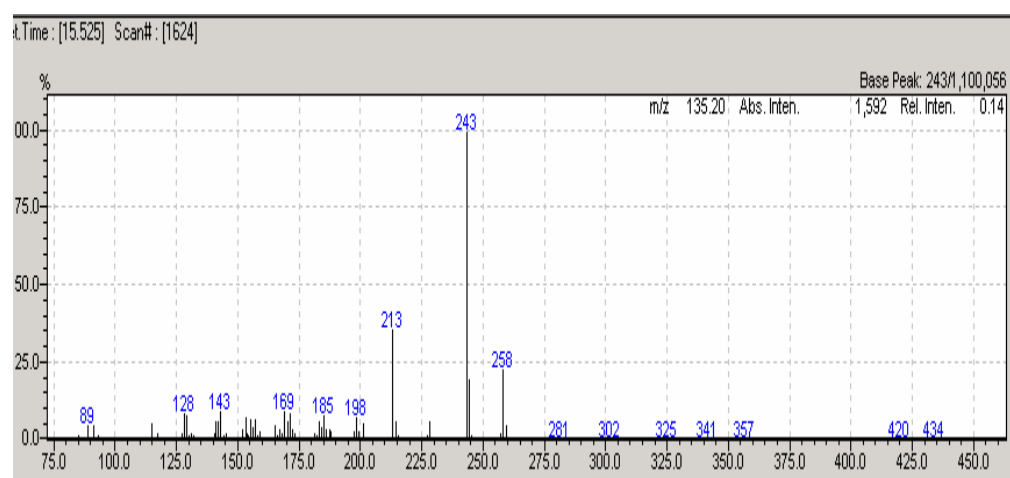
Help...

Σχήμα 60: Φάσμα μάζας της carbamazepine



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Σχήμα 61: Φάσμα μάζας του tonalide



Σχήμα 62: Φάσμα μάζας του galaxolide

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ε

1 Προσδιορισμός αλογονομένων πτητικών οργανικών ενώσεων σε νερά και αστικά λύματα χρησιμοποιώντας HS-SPME

Πίνακας 1: Μετρήσεις TOC, pH, υπολειμματικού χλωρίου (ppm) σε δείγματα πόσιμου νερού.

Ημερομηνία	Κωδικός Δείγματος	Σημείο Δειγματοληψίας	TOC (ppm)	pH	Υπολειμματικό Χλώριο (ppm)
21-7-2005	Γρεβενά	1 ^ο Γυμνάσιο	ΔΜ	7.8	ΔΜ
	Γρεβενά	Κεντρική Πλατεία	ΔΜ	7.7	ΔΜ
	Γρεβενά	Εργατικές Κατοικίες	ΔΜ	7.8	ΔΜ
9-8-2005	8293	Χαλέπα, 9 ^ο Δημ. Σχολείο	0.4	ΔΜ	0.28
	8294	Σπλάντζια, Πλατεία	0.4	ΔΜ	0.32
	8295	Λιμάνι, Πλ. Τελωνείου	0.4	ΔΜ	0.30
	8296	Αγ. Κων/νος	0.6	ΔΜ	0.29
	8297	Παρηγοριά, OPEL	0.6	ΔΜ	0.29
	8298	Λιβάδεια, ΤΑΟ-ΟΙΚΙΑ	0.4	ΔΜ	0.27
7-9-2005	8376	Δεξαμενή, Αγ. Ιωάννης	0.5	ΔΜ	0.32
	8377	Αμπεριά, 5 ^ο Λύκειο	0.5	ΔΜ	0.29
	8378	Σπλάντζια, Πλατεία	0.5	ΔΜ	0.27
	8379	Δημ. Αγορά, Πλ. Χορτάτζων	0.6	ΔΜ	0.30
	8380	Αγ. Κων/νος	0.5	ΔΜ	0.33
	8381	Βαμβακόπουλο, Αγ. Στυλιανός	1.3	ΔΜ	0.27
10-10-2005	8490	Ταμπακαριά, Φραγκοκ. 14	0.7	7.5	0.25
	8491	Κουμ-Καπί, 2 ^ο Λύκειο	0.9	7.9	0.29
	8493	Κέντρο, Πλ. Ν. Καταστ.	0.8	7.7	0.30
	8494	Παχιανά, 16-17 Δημ. Σχ.	0.8	7.7	0.33
	8495	Κρύα Βρύση, Οικία Πειρ.	0.6	7.8	0.32
	8496	Αγ. Κων/νος	0.8	7.8	0.35
25-10-2005	8540	Δεξαμενή Αγ. Ιωάννη, Είσοδο	ΔΜ	7.4	0.33
	8541	Χαλέπα, 9 ^ο Δημ. Σχολ.	ΔΜ	ΔΜ	0.30
	8542	Δημ. Αγορά, Πλ. Χορτάτζων	ΔΜ	7.6	0.32
	8543	Αγ. Κων/νος	ΔΜ	ΔΜ	0.32
	8544	Βαμβακόπουλο, Αγ. Στυλιανός	ΔΜ	7.8	0.36
13-12-2005	8636	Ταμπακαριά, Φραγκοκ. 14	0.7	7.4	0.33
	8637	Αγ. Κων/νος	0.6	7.8	0.40
	8638	Παχιανά, 16-17 Δημ. Σχ.	0.7	7.6	0.36

ΔΜ: Δεν Μετρήθηκε

Πίνακας 1 (Συνέχεια): Μετρήσεις TOC, pH, υπολειμματικού χλωρίου (ppm) σε δείγματα πόσιμου νερού.

Ημερομηνία	Κωδικός Δείγματος	Σημείο Δειγματοληψίας	TOC (ppm)	pH	Υπολειμματικό Χλώριο (ppm)
11-1-2006	8698	Αγ. Ιωάννης, 8 ^ο Δημ. Σχολ.	0.8	7.3	0.28
	8699	Κέντρο, Πλ. Ν. Καταστ.	0.8	7.8	0.44
	8700	Νέα Χώρα, 6 ^ο Γυμνάσιο	0.8	7.6	0.36
	8701	Κουμπές, 4 ^ο Λύκειο	0.9	7.7	0.37
15-2-2006	8824	Μπόλαρη, Υγειονομικό	6.4	7.5	0.34
	8825	Ταμπακαριά, Φραγκοκ. 14	2.0	7.4	0.29
	8826	Παχιανά, 16-17 Δημ. Σχ.	4.4	7.6	0.39
	8827	Βαρούσι, 15 ^ο Δημ. Σχ.	0.9	7.8	0.29
	8828	Λιβάδεια, ΤΑΟ-ΟΙΚΙΑ	3.1	7.7	0.29
13-3-2006	8871	Σόδου, 9 ^ο Γυμνάσιο	0.3	7.6	0.22
	8872	Λιβάδεια, ΤΑΟ-ΟΙΚΙΑ	0.3	7.8	0.30
	8873	Παχιανά, 16-17 Δημ. Σχ.	0.3	7.8	0.34
	8874	Βαμβακόπουλο, Αγ. Στυλιανός	0.3	7.9	0.35
	8875	Αγ. Κων/νος, Αγ. Κων/νος	0.3	7.8	0.38
10-5-2006	9033	Δεξ., Αγ. Ιωάννης, Έξοδος	0.3	7.9	0.32
	9034	Κουμ Καπί, 2 ^ο Λύκειο	0.2	7.7	0.32
	9035	Κουμπές, 4 ^ο Λύκειο	0.3	7.7	0.33
	9036	Πελεκαπίνα, αντ. Bosch	0.4	7.8	0.31
	9037	Αγ. Κων/νος, Αγ. Κων/νος	0.3	7.7	0.35
11-7-2006	9202	Λιβάδεια, ΤΑΟ-ΟΙΚΙΑ	0.8	7.8	0.28
	9203	Αγ. Ιωάννης, 8 ^ο Δημ. Σχολ.	0.3	7.7	0.30
	9204	Δημ. Αγορά, Πλ. Χορτάτζων	0.2	8.0	0.30
	9205	Νέα Χώρα, 6 ^ο Δημ. Σχολ.	0.3	7.6	0.37
23-10-2006	9489	Σπλάντζια, Πλατεία	0.7	7.6	0,34
	9490	Δημ. Αγορά, Πλ. Χορτάτζων	1.3	7.7	0.32
	9491	Νέα Χώρα, 6 ^ο Δημ. Σχολ.	1.0	7.7	0.32
	9492	Βαμβακόπουλο, Αγ. Στυλιανός	1.5	7.7	0.31
5-12-2006	9582	Βαμβακόπουλο, Αγ. Στυλιανός	0.3	8.0	0.31
	9583	Ταμπακαριά, Φραγκοκ. 14	0.3	8.0	0.18
	9584	Αγ. Κων/νος, Αγ. Κων/νος	0.5	7.9	0.32
	9585	Αμπεριά, 5 ^ο Λύκειο	0.3	7.8	0.18
17-12-2006		Πόσιμο Ηρακλείου	0.8	7.7	ΔΜ
		Πόσιμο Ρεθύμνου	0.8	7.6	ΔΜ
18-12-2006	9620	Επισκοπή, Γεωργιούπολη	0.6	8.3	0.51

ΔΜ: Δεν Μετρήθηκε

Πίνακας 2: Μετρήσεις ανιόντων με Ιοντική Χρωματογραφία σε δείγματα πόσιμου νερού

Ημερομηνία	Κωδικός Δείγματος	Σημείο Δειγματοληψίας	F ⁻ (ppm)	Cl ⁻ (ppm)	Br ⁻ (ppm)	NO ₃ ⁻ (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)
21-7-2005	Γρεβενά	1 ^ο Γυμνάσιο	ΔΑ	1.9	ΔΑ	0.4	9.71
	Γρεβενά	Κεντρική Πλατεία	0.3	6.0	ΔΑ	0.5	10.4
	Γρεβενά	Εργατικές Κατοικίες	1.0	5.0	ΔΑ	0.4	11.1
9-8-2005	8293	Χαλέπα, 9 ^ο Δημ. Σχολείο	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ
	8294	Σπλάντζια, Πλατεία	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ
	8295	Λιμάνι, Πλ. Τελωνείου	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ
	8296	Αγ. Κων/νος	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ
	8297	Παρηγοριά, ΟΡΕΛ	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ
	8298	Λιβάδεια, ΤΑΟ-ΟΙΚΙΑ	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ
7-9-2005	8376	Δεξαμενή, Αγ. Ιωάννης	0.3	14.5	ΔΑ	2.2	15.9
	8377	Αμπεριά, 5 ^ο Λύκειο	0.3	12.9	ΔΑ	2.2	15.1
	8378	Σπλάντζια, Πλατεία	0.5	13.3	ΔΑ	2.8	15.1
	8379	Δημ. Αγορά, Πλ. Χορτάτζων	0.4	12.9	ΔΑ	2.5	15.0
	8380	Αγ. Κων/νος	0.4	12.7	ΔΑ	2.3	14.7
	8381	Βαμβακόπουλο, Αγ. Στυλιανός	0.4	12.1	ΔΑ	2.0	13.8
10-10-2005	8490	Ταμπακαριά, Φραγκοκ. 14	0.2	12.5	ΔΑ	1.9	12.8
	8491	Κουμ-Καπί, 2 ^ο Λύκειο	0.2	12.6	ΔΑ	1.9	13.4
	8493	Κέντρο, Πλ. Ν. Καταστ.	0.2	12.5	ΔΑ	2.0	13.0
	8494	Παχιανά, 16-17 Δημ. Σχ.	0.3	12.6	ΔΑ	2.0	14.0
	8495	Κρύα Βρύση, Οικία Πειρ.	0.2	12.4	ΔΑ	2.1	13.9
	8496	Αγ. Κων/νος	0.3	12.4	ΔΑ	2.1	13.9
25-10-2005	8540	Δεξαμενή Αγ. Ιωάννη, Είσοδο	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ
	8541	Χαλέπα, 9 ^ο Δημ. Σχολ.	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ
	8542	Δημ. Αγορά, Πλ. Χορτάτζων	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ
	8543	Αγ. Κων/νος	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ
	8544	Βαμβακόπουλο, Αγ. Στυλιανός	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ
13-12-2005	8636	Ταμπακαριά, Φραγκοκ. 14	0.4	12.7	ΔΑ	2.0	14.2
	8637	Αγ. Κων/νος	0.4	13.0	ΔΑ	2.0	14.2
	8638	Παχιανά, 16-17 Δημ. Σχ.	0.4	13.1	ΔΑ	2.1	14.3

ΔΜ: Δεν Μετρήθηκε

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύθηκε

Πίνακας 2 (συνέχεια): Μετρήσεις ανιόντων με Ιοντική Χρωματογραφία σε δείγματα πόσιμου νερού

Ημερομηνία	Κωδικός Δείγματος	Σημείο Δειγματοληψίας	F ⁻ (ppm)	Cl ⁻ (ppm)	Br ⁻ (ppm)	NO ₃ ⁻ (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)
11-1-2006	8698	Αγ. Ιωάννης, 8 ^ο Δημ. Σχολ.	0.4	14.5	ΔΑ	2.1	14.4
	8699	Κέντρο, Πλ. Ν. Καταστ.	0.4	13.1	ΔΑ	2.2	14.0
	8700	Νέα Χώρα, 6 ^ο Γυμνάσιο	0.4	12.9	ΔΑ	2.0	14.3
	8701	Κουμπές, 4 ^ο Λύκειο	0.4	13	ΔΑ	2.0	14.3
15-2-2006	8824	Μπόλαρη, Υγειονομικό	0.3	12.5	ΔΑ	2.0	13.8
	8825	Ταμπακαριά, Φραγκοκ. 14	0.3	12.5	ΔΑ	2.0	13.8
	8826	Παχιά, 16-17 Δημ. Σχ.	0.3	12.3	ΔΑ	2.0	15.1
	8827	Βαρούσι, 15 ^ο Δημ. Σχ.	0.4	12.2	ΔΑ	2.0	16.3
	8828	Λιβάδεια, ΤΑΟ-ΟΙΚΙΑ	0.3	12.6	ΔΑ	2.0	13.9
13-3-2006	8871	Σόδον, 9 ^ο Γυμνάσιο	0.4	11.5	ΔΑ	2.0	12.9
	8872	Λιβάδεια, ΤΑΟ-ΟΙΚΙΑ	0.4	12.6	ΔΑ	1.9	13.9
	8873	Παχιά, 16-17 Δημ. Σχ.	0.4	12.6	ΔΑ	2.0	14.0
	8874	Βαμβακόπουλο, Αγ. Στυλιανός	0.4	12.4	ΔΑ	1.9	15.9
	8875	Αγ. Κων/νος, Αγ. Κων/νος	0.4	12.7	ΔΑ	1.9	14.1
10-5-2006	9033	Δεξ., Αγ. Ιωάννης, Έξοδος	0.3	13.0	ΔΑ	2.2	14.6
	9034	Κουμ Καπί, 2 ^ο Λύκειο	0.3	12.9	ΔΑ	2.3	14.5
	9035	Κουμπές, 4 ^ο Λύκειο	0.3	12.9	ΔΑ	2.2	14.5
	9036	Πελεκαπίνα, αντ. Bosch	0.4	13.2	ΔΑ	2.3	14.5
	9037	Αγ. Κων/νος, Αγ. Κων/νος	0.3	12.8	ΔΑ	2.3	14.4
11-7-2006	9202	Λιβάδεια, ΤΑΟ-ΟΙΚΙΑ	0.4	12.1	ΔΑ	2.3	14.0
	9203	Αγ. Ιωάννης, 8 ^ο Δημ. Σχολ.	0.2	12.3	ΔΑ	2.1	13.9
	9204	Δημ. Αγορά, Πλ. Χορτάτζων	0.3	12.3	ΔΑ	2.1	14.0
	9205	Νέα Χώρα, 6 ^ο Δημ. Σχολ.	0.3	12.4	ΔΑ	2.2	13.7
23-10-2006	9489	Σπλάντζια, Πλατεία	0.4	13.2	0.1	2.1	15.9
	9490	Δημ. Αγορά, Πλ. Χορτάτζων	0.4	13.3	0.1	2.4	15.6
	9491	Νέα Χώρα, 6 ^ο Δημ. Σχολ.	0.4	12.4	ΔΑ	2.3	11.8
	9492	Βαμβακόπουλο, Αγ. Στυλιανός	0.5	13.3	ΔΑ	2.0	16.0
5-12-2006	9582	Βαμβακόπουλο, Αγ. Στυλιανός	0.4	12.4	0.2	2.0	14.7
	9583	Ταμπακαριά, Φραγκοκ. 14	0.3	12.0	ΔΑ	2.0	14.9
	9584	Αγ. Κων/νος, Αγ. Κων/νος	0.3	12.7	ΔΑ	2.1	15.1
	9585	Αμπεριά, 5 ^ο Λύκειο	0.4	12.7	ΔΑ	2.2	14.9
18-12-2006		Πόσιμο Ηρακλείου	0.1	305.6	1.7	7.6	88.7
		Πόσιμο Ρεθύμνου	0.2	66.3	0.1	7.4	129.5
	9620	Επισκοπή, Γεωργιούπολη	0.1	18.7	ΔΑ	3.4	17.5

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύθηκε

Πίνακας 3: Μετρήσεις DOC, pH, NH_4^+ , TSS, υπολειμματικού χλωρίου σε δείγματα χλωριωμένης δευτεροβάθμιας εκροής από τον βιολογικό καθαρισμό των Χανίων και του Ηρακλείου.

Δειγματοληψία	DOC (ppm)	pH	NH_4^+ (ppm)	Υπολειμματικό Χλώριο (ppm)	TSS (ppm)
26-8-2005 ⁽¹⁾	9.3	7.1	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ
9-11-2005 ⁽¹⁾	9.0	ΔΜ	0.6	ΔΜ	ΔΜ
13-12-2005 ⁽¹⁾	9.4	7.0	1.6	ΔΜ	42.0
11-1-2006 ⁽¹⁾	8.7	7.0	0.3	ΔΜ	9.7
15-2-2006 ⁽¹⁾	7.5	7.0	0.3	ΔΜ	35.0
9-3-2006 ⁽¹⁾	8.6	7.2	0.5	ΔΜ	10.0
10-5-2006 ⁽¹⁾	9.3	7.3	1.5	ΔΜ	25.3
11-7-2006 ⁽¹⁾	9.0	7.2	0.9	ΔΜ	18.9
23-10-2006 ⁽¹⁾	11.3	7.2	0.2	ΔΜ	18.3
1-12-2006 ⁽¹⁾	10.1	7.2	0.4	1.4	15.0
17-12-2006 ⁽²⁾	10.2	7.7	25.6	ΔΜ	25.0

(1): Η δειγματοληψία έγινε από τον βιολογικό καθαρισμό των Χανίων

(2): Η δειγματοληψία έγινε από τον βιολογικό καθαρισμό του Ηρακλείου

ΔΜ: Δεν Μετρήθηκε

Πίνακας 4: Μετρήσεις ανιόντων με Ιοντική Χρωματογραφία σε δείγματα χλωριωμένης δευτεροβάθμιας εκροής από τον βιολογικό καθαρισμό των Χανίων και του Ηρακλείου.

Δειγματοληψία	F^- (ppm)	Cl^- (ppm)	Br^- (ppm)	NO_3^- (ppm)	PO_4^{3-} (ppm)	SO_4^{2-} (ppm)
26-8-2005 ⁽¹⁾	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ
9-11-2005 ⁽¹⁾	0.3	91.2	ΔΑ	33.9	12.4	65.2
13-12-2005 ⁽¹⁾	0.4	98.0	ΔΑ	35.4	8.2	61.2
11-1-2006 ⁽¹⁾	0.3	96.4	ΔΑ	55.4	8.0	60.1
15-2-2006 ⁽¹⁾	0.2	94.3	ΔΑ	13.0	1.4	72.7
9-3-2006 ⁽¹⁾	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ
10-5-2006 ⁽¹⁾	0.2	94.9	0.1	22.5	14.1	64.5
11-7-2006 ⁽¹⁾	0.3	88.1	0.5	25.5	14.8	56.8
23-10-2006 ⁽¹⁾	0.5	111.4	0.2	25.3	7.2	80.8
1-12-2006 ⁽¹⁾	0.3	101.8	0.1	44.8	6.6	67.5
17-12-2006 ⁽²⁾	0.3	265.1	0.8	8.7	4.9	152.0

(1): Η δειγματοληψία έγινε από τον βιολογικό καθαρισμό των Χανίων

(2): Η δειγματοληψία έγινε από τον βιολογικό καθαρισμό του Ηρακλείου

ΔΜ: Δεν Μετρήθηκε

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύθηκε

2. Ανάλυση πτητικών και ημι-πτητικών οργανικών ουσιών σε αστικά λύματα με χρήση HS-SPME

Πίνακας 5: Μετρήσεις του COD (ppm) των δειγμάτων

Ημερομηνία Δειγματοληψίας	Ανεπεξέργαστο απόβλητο	Πρωτοβάθμια εκροή	Δευτεροβάθμια εκροή	Χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή	Στραγγίσματα
28-6-2005	-	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ
5-7-2005	466.44	387	<10	40.4	1728.68
25-7-2006 Βιολογικός Πολυτεχνείου	2122	-	103	-	-
26-7-2005	384	405	25	<10	-
26-8-2005	653	308	11	20	1476
21-9-2005	558	392	22	42	1560
30-11-2005	583	338	59	64	1812
9-3-2006	400	428	25	33	163.5
3-4-2006	-	Εισοδος MBR <10	Έξοδος MBR <10	-	-

ΔΜ: Δεν Μετρήθηκε

Πίνακας 6: Μετρήσεις pH των δειγμάτων

Ημερομηνία Δειγματοληψίας	Ανεπεξέργαστο απόβλητο	Πρωτοβάθμια εκροή	Δευτεροβάθμια εκροή	Χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή	Στραγγίσματα
28-6-2005	-	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ
5-7-2005	6.9	3.4	5.4	6.0	1.9
25-7-2006 Βιολογικός Πολυτεχνείου	6.5	-	7.2	-	-
26-7-2005	7.4	7.2	7.8	7.2	-
26-8-2005	7.2	6.8	7.3	7.1	7.3
21-9-2005	7.6	7.0	7.4	7.5	7.0
30-11-2005	7.4	7.0 Σύνθετο 7.3	6.7	7.0	6.7
9-3-2006	7.9	7.3	7.4	7.2	7.3
3-4-2006	-	Εισοδος MBR 7.6	Έξοδος MBR 7.3	-	-

ΔΜ: Δεν Μετρήθηκε

Πίνακας 7: Μέτρηση των TSS (mg/L) των δειγμάτων

Ημερομηνία Δειγματοληψίας	Ανεπεξέργαστο απόβλητο	Πρωτοβάθμια εκροή	Δευτεροβάθμια εκροή	Χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή	Στραγγίσματα
28-6-2005	-	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ
5-7-2005	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ
25-7-2006 Βιολογικός Πολυτεχνείου	ΔΜ	-	ΔΜ	-	-
26-7-2005	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ	ΔΜ	-
26-8-2005	290	175	7.1	6.4	240
21-9-2005	260	160	7.14	10.2	224
30-11-2005	374	219	25	23	
9-3-2006	225	105	4	10	190.9
3-4-2006	-	Εισοδος MBR 8	Eksodos MBR 5	-	-

ΔΜ: Δεν Μετρήθηκε

Πίνακας 8: Μέτρηση των NH_4^+ (ppm) σε δείγματα από χλωριωμένη
δευτεροβάθμια εκροή

Ημερομηνία Δειγματοληψίας	Χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή
28-6-2005	ΔΜ
5-7-2005	ΔΜ
26-7-2005	ΔΜ
26-8-2005	ΔΜ
21-9-2005	ΔΜ
30-11-2005	0.8
9-3-2006	0.5

ΔΜ: Δεν Μετρήθηκε

Πίνακας 9: Ανάλυση δειγμάτων ανεπεξέργαστο απόβλητο, στραγγίσματα από τις ταινιοφιλτρόπρεσες, πρωτοβάθμια εκροή, δευτεροβάθμια εκροή και χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή από τον βιολογικό καθαρισμό της πόλης των Χανίων (Δειγματοληψία: 5-7-2005)

Ένωση	Ανεπεξέργαστο απόβλητο (μg/L)	Στραγγίσματα (μg/L)	Πρωτοβάθμια εκροή (μg/L)	Δευτεροβάθμια εκροή (μg/L)	Χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή (μg/L)
dimethyl sulfide	0.0044	ΔΑ	0.0049	0.0039	ΔΑ
carbon disulfide	1.3	ΔΑ	1.7	ΔΑ	ΔΑ
benzene	ΔΑ	ΔΑ	ΔΠ	ΔΠ	ΔΑ
trichloroethene	3.2	0.34	1.3	0.27	ΔΠ
dimethyl disulfide	0.0004	ΔΑ	0.00025	ΔΑ	ΔΑ
toluene	6.8	68	15.7	0.1	0.42
tetrachloroethene	9.6	0.32	4.2	1.0	0.62
ethylbenzene	0.35	ΔΠ	0.58	ΔΑ	ΔΑ
p-xylene	1.4	0.47	1.6	ΔΑ	ΔΑ
m-xylene	0.13	ΔΑ	0.65	ΔΑ	ΔΑ
styrene+o-xylene	ΔΠ	0.1	0.19	ΔΑ	ΔΑ
isopropyl benzene	ΔΠ	ΔΠ	ΔΠ	ΔΑ	ΔΑ
n-propylbenzene	ΔΠ	ΔΑ	0.14	ΔΑ	ΔΑ
1,3,5-trimethylbenzene	0.21	0.2	0.36	ΔΑ	ΔΑ
1,2,4-trimethylbenzene	ΔΑ	0.9	1.7	ΔΑ	ΔΑ
sec-butyl benzene	0.05	ΔΑ	0.07	ΔΑ	ΔΑ
p-isopropyltoluene	6.8	20	30	0.35	ΔΑ
n-butylbenzene	ΔΑ	0.22	0.33	0.12	ΔΑ
4-methylphenol	100	3590	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
naphthalene	0.48	0.076	0.54	ΔΑ	ΔΑ

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύθηκε

ΔΠ: Δεν Ποσοτικοποιήθηκε

Πίνακας 10: Ανάλυση δειγμάτων ανεπεξέργαστο απόβλητο, πρωτοβάθμια εκροή, δευτεροβάθμια εκροή και χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή από τον βιολογικό καθαρισμό της πόλης των Χανίων (Δειγματοληψία: 26-7-2005)

Ένωση	Ανεπεξέργαστο απόβλητο (μg/L)	Πρωτοβάθμια εκροή (μg/L)	Δευτεροβάθμια εκροή (μg/L)	Χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή (μg/L)
dimethyl sulfide	0.0045	0.0048	ΔΑ	ΔΑ
carbon disulfide	ΔΑ	1.86	ΔΑ	ΔΑ
trichloroethene	0.48	0.13	ΔΑ	ΔΑ
dimethyl disulfide	0.001	0.0005	ΔΑ	ΔΑ
toluene	2.08	3.57	ΔΠ	0.09
tetrachloroethene	0.73	0.24	ΔΑ	ΔΑ
ethylbenzene	0.09	0.1	ΔΑ	ΔΑ
p-xylene	0.33	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
m-xylene	0.08	0.94	ΔΑ	ΔΑ
styrene+o-xylene	0.1	0.1	0.04	0.04
n-propylbenzene	ΔΠ	ΔΠ	ΔΑ	ΔΑ
1,3,5-trimethylbenzene	ΔΑ	0.17	ΔΑ	ΔΑ
1,2,4-trimethylbenzene	0.21	0.48	ΔΠ	ΔΑ
sec-butyl benzene	ΔΑ	0.03	ΔΑ	ΔΑ
n-butylbenzene	ΔΠ	0.18	ΔΑ	ΔΑ
4-methylphenol	15.7	290	ΔΑ	ΔΑ
naphthalene	0.27	0.49	ΔΑ	ΔΑ

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύθηκε

ΔΠ: Δεν Ποσοτικοποιήθηκε

Πίνακας 11: Ανάλυση δειγμάτων ανεπεξέργαστο απόβλητο, στραγγίσματα από τις ταινιοφιλτρόπρεσες, πρωτοβάθμια εκροή, δευτεροβάθμια εκροή και χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή από τον βιολογικό καθαρισμό της πόλης των Χανίων (Δειγματοληψία: 26-8-2005)

Ένωση	Ανεπεξέργαστο απόβλητο (μg/L)	Στραγγίσματα (μg/L)	Πρωτοβάθμια εκροή (μg/L)	Δευτεροβάθμια εκροή (μg/L)	Χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή (μg/L)
dimethyl sulfide	0.0039	0.0084	0.0067	ΔΑ	ΔΑ
carbon disulfide	1.37	1.3	1.6	ΔΑ	ΔΑ
trichloroethene	0.8	ΔΑ	1.5	ΔΑ	0.32
dimethyl disulfide	0.0007	ΔΠ	0.0004	ΔΑ	ΔΑ
toluene	1.6	89.9	8.8	ΔΠ	0.2
tetrachloroethene	1.6	ΔΑ	0.6	0.06	0.2
ethylbenzene	0.1	ΔΑ	0.07	ΔΠ	ΔΑ
p-xylene	0.6	ΔΑ	0.7	ΔΠ	ΔΠ
styrene+o-xylene	ΔΠ	ΔΠ	ΔΠ	ΔΠ	ΔΠ
1,2,4-trimethylbenzene	0.3	0.08	0.33	ΔΠ	ΔΠ
sec-butyl benzene	0.05	ΔΑ	0.07	ΔΑ	ΔΑ
1,4-dichlorobenzene	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
p-isopropyltoluene	20.2	3.5	77	0.21	ΔΑ
2-methylphenol	13	ΔΑ	20	ΔΑ	ΔΑ
n-butylbenzene	ΔΑ	ΔΑ	0.36	ΔΑ	ΔΑ
4-methylphenol	ΔΑ	4000	400	ΔΑ	ΔΑ
naphthalene	0.15	0.05	0.4	ΔΑ	ΔΑ

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύθηκε

ΔΠ: Δεν Ποσοτικοποιήθηκε

Πίνακας 12: Ανάλυση δειγμάτων ανεπεξέργαστο απόβλητο, στραγγίσματα από τις ταινιοφιλτρόπρεσες, πρωτοβάθμια εκροή, δευτεροβάθμια εκροή και χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή από τον βιολογικό καθαρισμό της πόλης των Χανίων (Δειγματοληψία: 21-9-2005)

Ένωση	Ανεπεξέργαστο απόβλητο (μg/L)	Στραγγίσματα (μg/L)	Πρωτοβάθμια εκροή (μg/L)	Δευτεροβάθμια εκροή (μg/L)	Χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή (μg/L)
dimethyl sulfide	0.0046	0.0048	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
carbon disulfide	ΔΠ	ΔΑ	0.28	ΔΑ	ΔΑ
benzene	0.33	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
trichloroethene	1.01	ΔΑ	0.28	ΔΑ	ΔΑ
dimethyl disulfide	0.0085	ΔΑ	0.001	ΔΑ	ΔΑ
toluene	7.17	44.6	6.58	ΔΠ	ΔΠ
tetrachloroethene	2.26	ΔΠ	0.58	0.18	0.14
ethylbenzene	0.79	ΔΠ	0.08	ΔΠ	ΔΠ
p-xylene	3.04	ΔΠ	ΔΑ	ΔΠ	ΔΑ
styrene+o-xylene	0.78	0.03	0.06	0.03	0.06
isopropyl benzene	0.06	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
n-propylbenzene	0.15	ΔΑ	ΔΠ	ΔΑ	ΔΑ
1,3,5-trimethylbenzene	0.42	ΔΠ	ΔΠ	ΔΠ	ΔΑ
1,2,4-trimethylbenzene	1.88	ΔΑ	ΔΑ	ΔΠ	ΔΠ
p-isopropyltoluene	21.5	1.39	ΔΠ	0.26	ΔΑ
n-butylbenzene	0.2	0.1	0.29	ΔΑ	ΔΑ
naphthalene	0.44	ΔΠ	0.44	ΔΠ	ΔΠ

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύθηκε

ΔΠ: Δεν Ποσοτικοποιήθηκε

Πίνακας 13: Ανάλυση δειγμάτων ανεπεξέργαστο απόβλητο, στραγγίσματα από τις ταινιοφιλτρόπρεσες, πρωτοβάθμια εκροή, δευτεροβάθμια εκροή και χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή από τον βιολογικό καθαρισμό της πόλης των Χανίων (Δειγματοληψία: 30-11-2005)

Ένωση	Ανεπεξέργαστο απόβλητο (μg/L)	Στραγγίσματα (μg/L)	Πρωτοβάθμια εκροή (μg/L)	Δευτεροβάθμια εκροή (μg/L)	Χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή (μg/L)
dimethyl sulfide	0.064	0.041	ΔΑ	0.0066	ΔΑ
carbon disulfide	ΔΑ	9.9	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
benzene	ΔΠ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ
trichloroethene	2.78	ΔΑ	ΔΠ	ΔΠ	ΔΑ
dimethyl disulfide	0.0006	ΔΑ	0.0026	ΔΑ	ΔΑ
toluene	3.19	413.4	19.2	ΔΠ	ΔΑ
tetrachloroethene	3.42	0.7	0.5	0.45	0.1
ethylbenzene	0.25	0.13	1.13	0.026	ΔΠ
p-xylene	1.39	0.26	2.85	ΔΑ	ΔΠ
m-xylene	3.85	ΔΑ	4.6	ΔΑ	ΔΑ
styrene+o-xylene	0.22	0.35	2.5	ΔΑ	0.067
isopropyl benzene	0.19	0.36	0.3	ΔΑ	ΔΑ
n-propylbenzene	ΔΠ	ΔΠ	1.07	ΔΑ	ΔΑ
1,3,5-trimethylbenzene	ΔΑ	ΔΠ	6.7	ΔΑ	ΔΠ
1,2,4-trimethylbenzene	1.33	ΔΠ	32.2	ΔΠ	ΔΠ
sec-butyl benzene	0.08	ΔΠ	0.38	ΔΑ	ΔΑ
p-isopropyltoluene	0.98	0.07	3.4	ΔΑ	ΔΑ
n-butylbenzene	0.62	ΔΑ	4.87	0.12	ΔΑ
4-methylphenol	150	860		ΔΑ	ΔΑ
1,2,4-trichlorobenzene	1.38	ΔΑ	1.7	ΔΑ	ΔΑ
naphthalene	1	ΔΠ	25.8	ΔΑ	ΔΑ
2,6-dichlorophenol	ΔΑ	ΔΑ	60	ΔΑ	ΔΑ
1,2,3-trichlorobenzene	0.65	ΔΑ	1.74	ΔΑ	ΔΑ
2,4,5-trichlorophenol	40	ΔΑ	63	ΔΑ	ΔΑ

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύθηκε

ΔΠ: Δεν Ποσοτικοποιήθηκε

Πίνακας 14: Ανάλυση δειγμάτων ανεπεξέργαστο απόβλητο, στραγγίσματα από τις ταινιοφιλτρώπρες, πρωτοβάθμια εκροή, δευτεροβάθμια εκροή και χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή από τον βιολογικό καθαρισμό της πόλης των Χανίων (Δειγματοληψία: 9-3-2006)

Ένωση	Ανεπεξέργαστο απόβλητο (μg/L)	Στραγγίσματα (μg/L)	Πρωτοβάθμια εκροή (μg/L)	Δευτεροβάθμια εκροή (μg/L)	Χλωριωμένη δευτεροβάθμια εκροή (μg/L)
dimethyl sulfide	ΔΑ	0.0083	0.0095	ΔΑ	ΔΑ
dimethyl disulfide	ΔΑ	0.0034	ΔΠ	ΔΑ	ΔΑ
toluene	2.63	71.63	4.14	0.49	0.65
tetrachloroethene	1.13	0.33	0.82	0.96	0.38
ethylbenzene	0.08	0.3	1.39	ΔΠ	ΔΑ
p-xylene	ΔΑ	1.34	4.59	ΔΠ	ΔΠ
m-xylene	ΔΑ	0.23	2.56	ΔΠ	ΔΠ
styrene+o-xylene	0.07	0.57	1.36	0.06	0.06
isopropyl benzene	ΔΑ	0.14	0.34	0.11	0.08
n-propylbenzene	ΔΑ	0.12	1.95	ΔΠ	ΔΑ
1,3,5-trimethylbenzene	ΔΑ	1.16	4.17	ΔΠ	ΔΠ
tert-butyl benzene	0.58	ΔΑ	0.28	ΔΑ	ΔΑ
1,2,4-trimethylbenzene	0.29	ΔΑ	13.9	ΔΠ	ΔΠ
sec-butyl benzene	ΔΑ	ΔΠ	0.75	ΔΑ	ΔΑ
2-methylphenol	ΔΑ	ΔΑ	420	ΔΑ	ΔΑ
p-isopropyltoluene	30.89	1.82	52.3	0.04	ΔΑ
n-butylbenzene	ΔΑ	1.36	5.87	0.09	ΔΑ
4-methylphenol	ΔΑ	56.7	838	ΔΑ	ΔΑ
naphthalene	0.39	0.9	5.12	ΔΠ	ΔΑ

ΔΑ: Δεν Ανιχνεύθηκε

ΔΠ: Δεν Ποσοτικοποιήθηκε

3. Ανάλυση ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ουσιών σε εκροές βιολογικών καθαρισμών χρησιμοποιώντας direct SPME

Πίνακας 15: Μετρήσεις του COD (ppm) των δειγμάτων

Ημερομηνία Δειγματοληψίας	Ανεπεξέργαστο απόβλητο	Πρωτοβάθμια εκροή	Δευτεροβάθμια εκροή
1-12-2006	574	382	57
11-12-2006	1310	442	<10
19-12-2006	1797	765	12
3-1-2007 (Λάρισα)	-	-	100
8-1-2007	-	-	48.7
27-3-2007	-	-	103
27-3-2007 (Εξοδος μετά από MBR)	-	-	<10
22-4-2007 ΕΥΔΑΠ	-	Αστικά : 250 Βοθρόλυμα : 432	140
28-4-2007 (Ηράκλειο)	-	-	158

Πίνακας 16: Μετρήσεις του pH των δειγμάτων

Ημερομηνία Δειγματοληψίας	Ανεπεξέργαστο απόβλητο	Πρωτοβάθμια εκροή	Δευτεροβάθμια εκροή
1-12-2006	7.3	7.5	7.2
11-12-2006	7.8	7.6	7.2
19-12-2006	7.8	7.6	7.3
3-1-2007 (Λάρισα)	-	-	7.6
8-1-2007	-	-	7.3
27-3-2007	-	-	7.1
27-3-2007 (Εξοδος μετά από MBR)	-	-	7.2
22-4-2007 ΕΥΔΑΠ	-	Αστικά : 7.3 Βοθρόλυμα : 7.4	7.4
28-4-2007 (Ηράκλειο)	-	-	8.2

Πίνακας 17: Μέτρηση των TSS (mg/L) των δειγμάτων

Ημερομηνία Δειγματοληψίας	Ανεπεξέργαστο απόβλητο	Πρωτοβάθμια εκροή	Δευτεροβάθμια εκροή
1-12-2006	240	80	51.8
11-12-2006	306	141.5	14
19-12-2006	288	1026	10
3-1-2007 (Λάρισα)	-	-	36.7
8-1-2007	-	-	21.7
27-3-2007	-	-	73.7
27-3-2007 (Έξοδος μετά από MBR)	-	-	<1
22-4-2007 ΕΥΔΑΠ	-	ΔΜ	ΔΜ
28-4-2007 (Ηράκλειο)	-	-	20

ΔΜ: Δεν Μετρήθηκε