



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΕΝΕΥΛΟΦΑΙΝΟΛΗΣ ΣΕ ΒΙΟΜΑΖΑ ΕΝΕΡΓΟΥ ΙΛΥΟΣ

ΜΠΟΥΚΗ ΧΡΥΣΟΥΛΑ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Διαμαντόπουλος Ευάγγελος (Επιβλέπων)
Καλογεράκης Νικόλαος
Ψυλλάκη Ελευθερία

ΧΑΝΙΑ ΜΑΡΤΙΟΣ 2008

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

- ✦ Για την ανάθεση και πραγματοποίηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, θεωρώ υποχρέωσή μου να ευχαριστήσω βαθύτατα τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο, για την εμπιστοσύνη, τη στήριξη και την καθοδήγησή του σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας.
- ✦ Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμότατα την υπεύθυνη του εργαστηρίου «Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος» κ. Ελισάβετ Κουκουράκη, χωρίς την πολύτιμη συμβολή, τη φιλική διάθεση και υπομονή της οποίας δε θα ήταν δυνατή η πραγμάτωση της παρούσας εργασίας.
- ✦ Επίσης, θερμές ευχαριστίες οφείλω να εκφράσω στην υποψήφια διδάκτορα του εργαστηρίου Ελευθερία Κλώντζα για την αμέριστη βοήθειά της.
- ✦ Στα αξιότιμα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, καθηγητές κ. Νικόλαο Καλογεράκη και κ. Ελευθερία Ψυλλάκη, για την συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.
- ✦ Τέλος, θα ήταν παράλειψή μου να μην ευχαριστήσω τους υποψήφιους διδάκτορες του εργαστηρίου Ελευθερία Λουπασάκη, Έφη Τσολάκη, Μανόλη Διαλυνά και τους υποψήφιους μεταπτυχιακούς Νίκο Βακόνδιο και Δημήτρη Κουτουλάκη για την άψογη συνεργασία και συνύπαρξή μας στο χώρο του εργαστηρίου καθώς και για τη βοήθεια που μου προσέφεραν.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ουσίες που μπορεί να βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (επίπεδα ng/L) στα νερά, ή στις εκροές αποβλήτων, μπορεί να επιφέρουν πλήθος αρνητικών επιπτώσεων στην υγεία του ανθρώπου. Στις ουσίες αυτές ανήκουν διάφοροι ορμονικοί μεταβολίτες (οιστρογόνων), φαρμακευτικά προϊόντα καθώς και προϊόντα προσωπικής υγιεινής. Η Αμερικανική 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. Ανάμεσα στις ουσίες που μπορεί να αποτελέσουν κίνδυνο για την υγεία και το περιβάλλον συγκαταλέγεται και η ενεϋλοφαινόλη.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας, ήταν να προσδιορισθεί η συμπεριφορά της ενεϋλοφαινόλης σε σύστημα ενεργού ιλύος και να διερευνηθεί το κατά πόσο η συγκεκριμένη ουσία προσροφάται στη βιομάζα της ενεργού ιλύος και αν η προσρόφηση αποτελεί μηχανισμό απομάκρυνσής της. Για να διερευνηθεί η συμπεριφορά της ενεϋλοφαινόλης στο σύστημα της ενεργού ιλύος πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων. Αρχικά κατασκευάστηκε αερόβιος αντιδραστήρας μέσα στον οποίο αναπτύχθηκε η βιομάζα της ενεργού ιλύος. Ακολούθησαν τα πειράματα της προσρόφησης και ο προσδιορισμός της ουσίας σε υγρό χρωματογράφο με τη μέθοδο της μικροεκχύλισης στερεάς φάσης. Το σύνολο των πειραμάτων έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	4
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	6
2.1 Ενεύλοφαινόλη.....	6
2.1.1 Ιδιότητες	6
2.1.2 Πηγές.....	7
2.1.3 Συγκεντρώσεις στο περιβάλλον	8
2.1.4 Συμπεριφορά και συγκεντρώσεις στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων	9
2.2 Προσρόφηση.....	11
2.3 Ενεργός ιλύς.....	20
2.3.1 Μικροβιολογία της ενεργού ιλύος.....	20
2.3.2 Παρουσία οργανικών τοξικών ενώσεων στην ενεργό ιλύ	21
2.4 Μικροεκχύλιση Στερεάς Φάσης (SPME)	23
2.4.2 Βασικές αρχές της SPME	23
2.4.3 Εμπορική συσκευή SPME	24
2.4.4 Τρόποι εκχύλισης	25
2.4.5 Παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της SPME	26
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	30
3.1 Ανάπτυξη μεθόδου προσδιορισμού της ενευλοφαινόλης.....	30
3.1.1 Αντιδραστήρια	30
3.1.2 Χρωματογραφικές συνθήκες	30
3.1.3 Περιγραφή πειραμάτων Headspace SPME.....	33
3.2 Παραγωγή βιομάζας ενεργού ιλύος.....	35
3.3 Εκτέλεση πειραμάτων προσρόφησης	38
3.3.1 Κινητικό πείραμα προσρόφησης.....	38
3.3.2 Πείραμα ισόθερμης προσρόφησης	39
3.4 Εκτέλεση πειράματος εκρόφησης.....	40
3.5 Αναλυτικές μέθοδοι	41
3.5.1 DOC	41
3.5.2 MLSS.....	41
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	42
4.1 Αποτελέσματα ανάπτυξης μεθόδου.....	42
4.2 Ανάπτυξη μικροοργανισμών	46
4.3 Αποτελέσματα προσρόφησης.....	49
4.3.1 Κινητικά προσρόφησης.....	49
4.3.2 Ισόθερμη προσρόφησης.....	50
4.3.3 Ισόθερμη Langmuir	54
4.3.4 Ισόθερμη Freundlich.....	55
4.4 Αποτελέσματα εκρόφησης	57
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	59
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	57
7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	62

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ένας μεγάλος αριθμός οργανικών ενώσεων που υπάρχουν στα απόβλητα εγκυμονεί κινδύνους τόσο για τον άνθρωπο όσο και για τους οργανισμούς που υπάρχουν στους αποδέκτες αυτών των αποβλήτων. Είναι γνωστό ότι, χημικές ενώσεις προσβάλλουν το ενδοκρινικό σύστημα με ποικίλους τρόπους, είτε τροποποιώντας την ορμονική σύνθεση και έκκριση είτε τη δράση των ορμονών στα κύτταρα στόχους.

Ουσίες που προκαλούν ενδοκρινικές διαταραχές (Ενδοκρινικοί Διαταράκτες, EDCs) ανιχνεύονται συχνά στα αστικά λύματα και η δράση τους ενδέχεται να επιφέρει αρνητικές συνέπειες στην υγεία διαφόρων έμβιων οργανισμών καθώς και στον άνθρωπο, τόσο στην ενδομήτρια όσο και στην εξωμήτρια ζωή. Οι επιβλαβείς ιδιότητες των EDCs για την υγεία του οικοσυστήματος είχαν περιγραφεί για πρώτη φορά το 1962 στο βιβλίο της Rachel Carson «Silent Spring». Εκεί παρουσιάστηκαν παραδείγματα αναπαραγωγικής ανεπάρκειας σε πτηνά, γοναδικής δυσλειτουργίας σε θηλαστικά και ογκογένεσης σε ανθρώπους. Πρόσφατα το φαινόμενο αυτό έχει μετατραπεί σε ένα σημαντικό περιβαλλοντικό και ιατρικό ζήτημα δημιουργώντας τεράστιο ενδιαφέρον μέσα στην παγκόσμια επιστημονική κοινότητα. Τα φαινόμενα της διαταραχής του ενδοκρινικού συστήματος υπό την επίδραση των EDCs αποτελούν ένα νέο πεδίο ενδιαφέροντος που πρωτοήλθε στην επικαιρότητα κατά το 1980 όταν παρατηρήθηκαν παραμορφώσεις σε ψάρια σε συγκεκριμένες περιοχές σε ποτάμια της Μ. Βρετανίας. Ο τρόπος δράσης μπορεί να είναι αντι-οιστρογονικός όπως των PCBs και κάποιων φυτοφαρμάκων ή οιστρογονομιμητικός. Η προσοχή εστιάζεται κυρίως σε φυσικές και ανθρωπογενείς ουσίες οι οποίες μιμούνται την οιστραδιόλη (E2) προκαλώντας οιστρογονικές δράσεις και ανάλογη συμπεριφορά. Αυτή η προσέγγιση σχετίζεται με παρατηρήσεις σε θηλαστικά, πουλιά και ψάρια και επιδημιολογικές μελέτες έχουν καταδείξει αυξημένα

περιστατικά καρκίνου του γεννητικού συστήματος και ανωμαλιών στην αναπαραγωγή. Τα παρατηρούμενα περιστατικά θηλυπρεπούς συμπεριφοράς στην πανίδα των υδατικών οικοσυστημάτων που δέχονται εκροές λυμάτων είναι αναμφισβήτητα. Οι εκροές τόσο των βιομηχανικών όσο και των αστικών λυμάτων, έχουν αναγνωριστεί ως πηγές μέσω των οποίων οι ενδοκρινικοί διαταράκτες καταλήγουν στο υδατικό περιβάλλον η τύχη και η συμπεριφορά των οποίων επηρεάζεται από τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες.

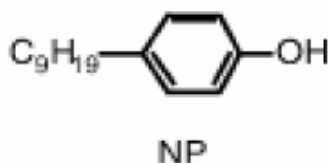
Στην κατηγορία αυτών των ουσιών ανήκει και η ενεϋλοφαινόλη, η οποία παρουσιάζει σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω της εκτεταμένης χρήσης της και των φυσικοχημικών και τοξικών ιδιοτήτων της.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Ενεϋλοφαινόλη

2.1.1 Ιδιότητες

Η ενεϋλοφαινόλη ($C_{15}H_{24}O$, CAS Registry Number: 25154-52-3, Εικόνα 2.1)^[1] ανήκει στην ομάδα των αλκυλοφαινολών και αποτελεί το εμπορικά πιο σημαντικό μέλος της. Οι αλκυλοφαινόλες είναι αλκύλια συνδεδεμένα με φαινολικούς δακτυλίους. Η ενεϋλοφαινόλη αντιπροσωπεύει ένα μεγάλο αριθμό ισομερών ενώσεων, οι οποίες διαφέρουν ως προς τη θέση σύνδεσης της νονυλ-ομάδας με τον φαινολικό δακτύλιο και στον βαθμό διακλάδωσης που περιέχει η νονυλ-ομάδα. Εμπορικά διαθέσιμη είναι κυρίως η 4-NP (παρα-NP) με ποικίλο και αδιευκρίνιστο βαθμό διακλάδωσης στην αλκυλ-ομάδα, καθώς πολύ λίγες NP ευθείας αλυσίδας είναι παρούσες ^[2] (Εικόνα 2.1).



Εικόνα 2.1 : Χημική δομή ενεϋλοφαινόλης^[3].

Η ενεϋλοφαινόλη έχει μια ελαφρά φαινολική οσμή και πρόκειται για ένα κίτρινο παχύρευστο υγρό^[4]. Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται ορισμένα από τα χαρακτηριστικά της.

Πίνακας 2.1 : Χαρακτηριστικά ενεϋλοφαινόλης^{[2][3][5]}.

Μοριακό βάρος	215.0-220.4 gr/mol
Πυκνότητα	0,94kg/m ³
Ειδική βαρύτητα (στους 20 °C)	0.953 gr/ml
Τάση ατμών	4.55*10 ⁻³ Pa
Σημείο βρασμού	290-310 °C
Σημείο τήξης	43-45 °C
Σημείο ψύξης	-10 °C
Σταθερά διάστασης (pKa)	10.7

Η τιμή του συντελεστή οκτανόλης/νερού $\log K_{ow}$ κυμαίνεται από 4,17 έως 4,48 και οι ουσίες αυτές εμφανίζουν λιποφιλική συμπεριφορά και έχουν την τάση σε υδατικό περιβάλλον να δεσμεύονται στη στερεή φάση. Επιπλέον, η ενεϋλοφαινόλη έχει οιστρογόνο δράση και η δράση της αυτή εξαρτάται από τη φύση του υποκαταστάτη στο αλκύλιο^[6].

Όσον αφορά στην τοξικότητα της ενεϋλοφαινόλης, οι πληροφορίες οι οποίες είναι διαθέσιμες σχετίζονται με την οξεία τοξικότητα που προκαλεί η συγκεκριμένη ουσία σε οργανισμούς του γλυκού και του αλμυρού νερού. Συγκεκριμένα το υψηλότερο όριο τοξικότητας για τα ψάρια είναι τα 0,13mg/L.

2.1.2 Πηγές

Καθώς δεν υπάρχουν γνωστές φυσικές πηγές της ενεϋλοφαινόλης, η διαδεδομένη παρουσία της στο περιβάλλον είναι αποτέλεσμα της ανθρώπινης δραστηριότητας. Οι αλκυλοφαινόλες και τα παράγωγά τους (alkylphenol ethoxylates) αποβάλλονται μέσω του αποχετευτικού δικτύου και καταλήγουν στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Κατά την αποδόμηση πολλά από τα

παράγωγα μεταβολίζονται προς την ενεϋλοφαινόλη, η οποία θεωρείται πιο ανθεκτική και τοξική από τα παράγωγα (alkylphenol ethoxylates).

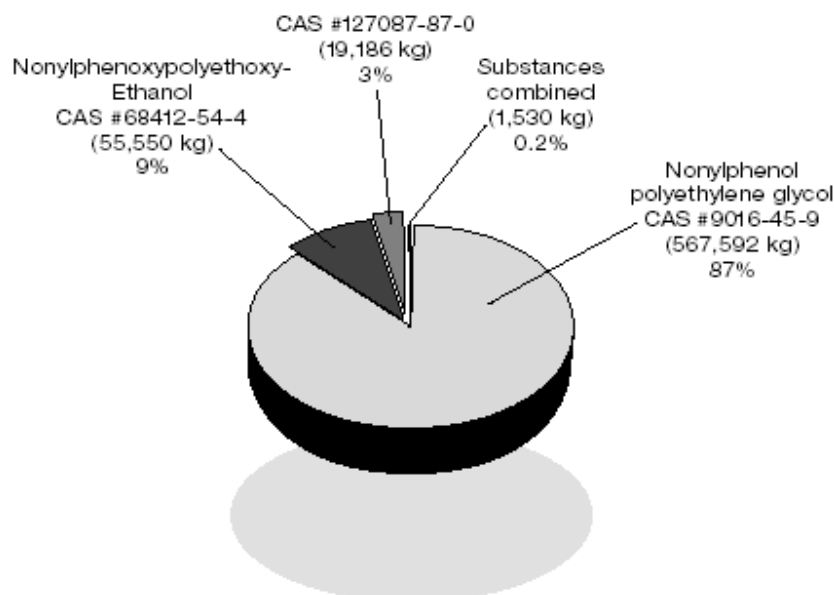
Οι επιφανειοενεργές ενώσεις έχουν κυρίαρχη χρήση στα απορρυπαντικά. Οι επιφανειοενεργές ενώσεις με το σημαντικότερο ενδιαφέρον, όσον αφορά στην διαταραχή του ενδοκρινικού, είναι οι αλκυλοφαινόλες και κυρίως οι ενώσεις της ενεϋλοφαινόλης. Οι κύριες χρήσεις τους αφορούν στη βιομηχανία, το εμπόριο και το νοικοκυριό και περιλαμβάνουν καθαριστικά, λίπανση, γαλακτωματοποιητές, καθαριστικά για μηχανικά μέρη και υλικά, χρώματα, μικροβιοκτόνα, υφαντουργία, μεταλλουργία καθώς και προϊόντα προσωπικής χρήσης.

Οι πιθανές δίοδοι εισόδου της ενεϋλοφαινόλης στο περιβάλλον είναι πολλές μέσω της παραγωγής, χρήσης και απόρριψης των προϊόντων της. Ακόμη το εύρος των εφαρμογών της σε όλα αυτά τα προϊόντα πιθανώς να υποδεικνύει την άμεση έκθεση του ανθρώπου σε αυτή. Η χρήση μικροβιοκτόνων, καθαριστικών και απολυμαντικών που χρησιμοποιούνται στη συσκευασία των τροφίμων αφήνουν υπολείμματα της στα τρόφιμα. Πρόσφατη έρευνα σε σειρά τροφίμων όπως το μητρικό γάλα κατέδειξε υπολείμματα της ενεϋλοφαινόλης. Η παρουσία τόσο της ίδιας όσο και άλλων ξenoιστρογόνων σε τρόφιμα, δημιουργεί αυξημένη ανησυχία καθώς αυτές οι χημικές ενώσεις έχουν την τάση να βιοσυσσωρεύονται^[6].

2.1.3 Συγκεντρώσεις στο περιβάλλον

Τα επίπεδα της ενεϋλοφαινόλης στο περιβάλλον ποικίλουν. Στα απόβλητα που εκρέουν από την υφαντουργία και τη βιομηχανία χαρτοπολτού, κορμίνεται από 2,68 έως 13,3 $\mu\text{g/L}$ και από λιγότερο από 0,02 έως 26,2 $\mu\text{g/L}$ αντίστοιχα^[6]. Επιπλέον, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις της ενεϋλοφαινόλης σε φυσικά νερά, παρατηρούνται κοντά στις εκροές μονάδων επεξεργασίας λυμάτων, βιομηχανίας χαρτοπολτού και περιοχές βαριάς βιομηχανίας.

Στο Ηνωμένο Βασίλειο οι συγκεντρώσεις της στην εκροή των μονάδων επεξεργασίας λυμάτων κυμαίνονται από μικρότερες του 0,02 έως 330 $\mu\text{g/L}$. Οι συγκεντρώσεις σε επιφανειακά νερά στο Ηνωμένο Βασίλειο ποικίλουν από μικρότερες του 0,02 έως 59 $\mu\text{g/L}$ ^[6]. Στις Ηνωμένες Πολιτείες σε ιζήματα ποταμών από 30 περιοχές κατάντη εκροών βιομηχανικών και αστικών λυμάτων, βρέθηκαν συγκεντρώσεις από μη ανιχνεύσιμες έως 2,96 mg/Kg . Σημαντικές συγκεντρώσεις της ενεϋλοφαινόλης ανιχνεύονται και στην ιλύ των μονάδων επεξεργασίας λυμάτων.



Εικόνα 2.2: Οι τρεις ουσίες που αποτελούν το 99,8% των συνολικών NPEs^[7].

2.1.4 Συμπεριφορά και συγκεντρώσεις στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων

Η ενεϋλοφαινόλη πολλές φορές ανιχνεύεται στα υγρά απόβλητα χωρίς να ανιχνεύεται στα εμπορικά προϊόντα. Αυτό υποδεικνύει πως λαμβάνει χώρα μερική αποδόμηση των αιθοξυλιωμένων φαινολών (NPEOs) πριν τα απόβλητα φθάσουν στη μονάδα επεξεργασίας λυμάτων. Η θερμοκρασία έχει μεγάλη

επίδραση στην απομάκρυνση των NPEOs γενικότερα στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Η αυξημένη θερμοκρασία το καλοκαίρι αυξάνει την απόδοση της απομάκρυνσης σε σχέση με το χειμώνα. Ο ρυθμός μεταβολισμού των μικροοργανισμών μειώνεται σε ψυχρότερες θερμοκρασίες και επομένως η βιοαποδόμηση ελαττώνεται. Ο χρόνος εγκλιματισμού αντίστοιχα αυξάνει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και σε υψηλότερες συγκεντρώσεις της ενεϋλοφαινόλης^[6]. Γενικά σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων μεγάλης κλίμακας αναμένεται μεγαλύτερη απόδοση στην απομάκρυνση λόγω της μεγαλύτερης ποικιλότητας του πληθυσμού των μικροοργανισμών και της μεγαλύτερης διαθεσιμότητας θρεπτικών.

Όσον αφορά στην απομάκρυνση της ενεϋλοφαινόλης σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, οι Nakada et al. (2006) ανέφεραν συγκεντρώσεις της, μεταξύ 300-10000 ng/L στα εισερχόμενα απόβλητα, ενώ η απομάκρυνση της κυμάνθηκε μεταξύ 61-75%. Τα συγκεκριμένα ποσοστά απομάκρυνσης είναι χαμηλότερα από αυτά που έχουν αναφερθεί σε προηγούμενες μελέτες^[8], γεγονός που αποδίδεται στην πιθανή αυξημένη παραγωγή της ενεϋλοφαινόλης κατά την βιοαποδόμηση των NPEOs εντός της μονάδας.

2.2 Προσρόφηση

Όταν τα μόρια μιας ρευστής φάσης (υγρής ή αέριας δηλαδή), έρθουν σε επαφή με στερεές επιφάνειες, υφίστανται αλληλεπίδραση με αυτές που έχει σαν αποτέλεσμα την συγκράτηση (ενίοτε πολύ ισχυρή) μορίων ή ιόντων της ρευστής φάσης στην επιφάνεια του στερεού. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται προσρόφηση.

Η προσρόφηση είναι συνήθως φαινόμενο εκλεκτικό, κάτι που σημαίνει πως οι στερεές επιφάνειες δείχνουν προτίμηση στην προσρόφηση κάποιων ουσιών (μοριακής, ατομικής ή ιοντικής φύσης) σε σχέση με κάποιες άλλες. Οφείλεται δε, σε ελκτικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του ρευστού με τις δομικές μονάδες της στερεής επιφάνειας. Το γεγονός αυτό, δίνει μια ιδιαίτερη δυναμική στο εν λόγω φαινόμενο για διάφορες εφαρμογές στον τομέα της μηχανικής των διεργασιών διαχωρισμού, στην ανάπτυξη μεθόδων ανάλυσης (π.χ. χρωματογραφία), και στην κατάλυση. Όσον αφορά στις διάφορες διεργασίες διαχωρισμού, ένα παράδειγμα που βρίσκει εφαρμογή σε παρόμοιες καταστάσεις, είναι η εκλεκτική προσρόφηση κάποιων από τα συστατικά του μίγματος, με αποτέλεσμα να επέλθει διαχωρισμός του μίγματος (τεχνική φυσικού διαχωρισμού μέσω ρόφησης). Ένα μίγμα αερίων με διαφορετική τάση ρόφησης των συστατικών του από ένα στερεό προσροφητή, αποτελεί τη βάση της τεχνικής της αέριας χρωματογραφίας. Κατά την κατάλυση τουλάχιστον ένα από τα αντιδρώντα μιας καταλυτικής αντίδρασης, ροφάται στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη, γεγονός που οδηγεί στην ελάττωση της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης και τελικά στην αύξηση του ρυθμού της. Είναι ευνόητο, πως όσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια του στερεού υλικού (προσροφητή), τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η ποσότητα της ροφημένης ουσίας που μπορεί να προσροφηθεί.

Διακρίνεται σε φυσική προσρόφηση (physical adsorption) και χημική προσρόφηση (chemical adsorption), ανάλογα με το είδος των δεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ της ροφημένης ουσίας και της στερεής επιφάνειας.

Στη φυσική προσρόφηση, τα μόρια του ροφημένου είδους αναπτύσσουν με την επιφάνεια ασθενείς δυνάμεις συγκράτησης τύπου van der Waals. Στη χημική προσρόφηση, οι δυνάμεις που συγκρατούν τα προσροφημένα είδη στην επιφάνεια του στερεού έχουν σχέση με δυνάμεις χημικού δεσμού, υφίστανται δηλαδή συνεισφορά ηλεκτρονίων ή ανάπτυξη ιοντικών δεσμών μεταξύ της προσροφημένης ουσίας και της στερεής επιφάνειας.

Το φαινόμενο της προσρόφησης (χημικής ή φυσικής), συνοδεύεται από έκλυση θερμότητας (εξώθερμη διαδικασία) που ονομάζεται θερμότητα προσρόφησης. Στη φυσική προσρόφηση η θερμότητα ρόφησης είναι μικρή ($<10\text{kcal/mol}$) και σχεδόν ίση με την θερμότητα υγροποίησης της προσροφούμενης ουσίας. Ως αποτέλεσμα, η φυσική ρόφηση είναι άμεσα συνδεδεμένη με το φαινόμενο υγροποίησης μιας αέριας ουσίας και σχετίζεται με το σχηματισμό πολλαπλών στοιβάδων της ροφούμενης ουσίας στην επιφάνεια του στερεού (πολυστοιβαδική ρόφηση).

Είναι επίσης σημαντικό να γραφεί πως οποιοδήποτε αέριο, είναι δυνατόν να ροφηθεί με φυσικό τρόπο πάνω σε οποιαδήποτε στερεή επιφάνεια, αφού η φυσική ρόφηση είναι μία μη ειδική διεργασία. Αντίθετα, κατά την χημική προσρόφηση η θερμότητα ρόφησης κυμαίνεται από 10 έως 100 kcal/mol , μπορεί να είναι δηλαδή αρκετά μεγαλύτερη από την θερμότητα που εκλύεται κατά την φυσική ρόφηση.

Η χημική προσρόφηση είναι αυστηρά μονοστοιβαδική και ειδική, κάτι που σημαίνει πως μια ουσία της ρευστής φάσης (αέριας ή υγρής) μπορεί να προσροφηθεί χημικά μόνο από συγκεκριμένες στερεές επιφάνειες. Αυτός ο εκλεκτικός χαρακτήρας είναι που καθιστά την χημική ρόφηση ένα ιδιαίτερα χρήσιμο εργαλείο, με μία πληθώρα εφαρμογών στις τεχνικές διαχωρισμού, ανάλυσης και στην ετερογενή κατάλυση. Ένα αποτέλεσμα του εξώθερμου χαρακτήρα της προσρόφησης, είναι το γεγονός του ότι η ποσότητα της ροφημένης ουσίας στην επιφάνεια του στερεού αυξάνεται καθώς μειώνεται η θερμοκρασία, φαινόμενο το οποίο ισχύει και κατ' αντιστροφή.

Η φυσική προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες (κοντά σε αυτή της υγροποίησης του ροφούμενου αερίου) ενώ η χημική ρόφηση γίνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, οι οποίες κυμαίνονται από 100 έως και 350°C. Αξίζει να σημειωθεί πως ενώ η φυσική προσρόφηση χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της ολικής επιφάνειας ενός στερεού προσροφητή, η χημική προσρόφηση χρησιμοποιείται για την μέτρηση μόνο της χημικής επιφάνειας, της επιφάνειας δηλαδή στην οποία το είδος που εξετάζεται έχει την προτίμηση να ροφάται χημικά^[9].

Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 2.2), παρατίθενται μερικά πορώδη υλικά με εξαιρετικά υψηλές τιμές ειδικής επιφάνειας που χρησιμοποιούνται συχνά ως προσροφητές.

Πίνακας 2.2: Στερεά είδη προσροφητών

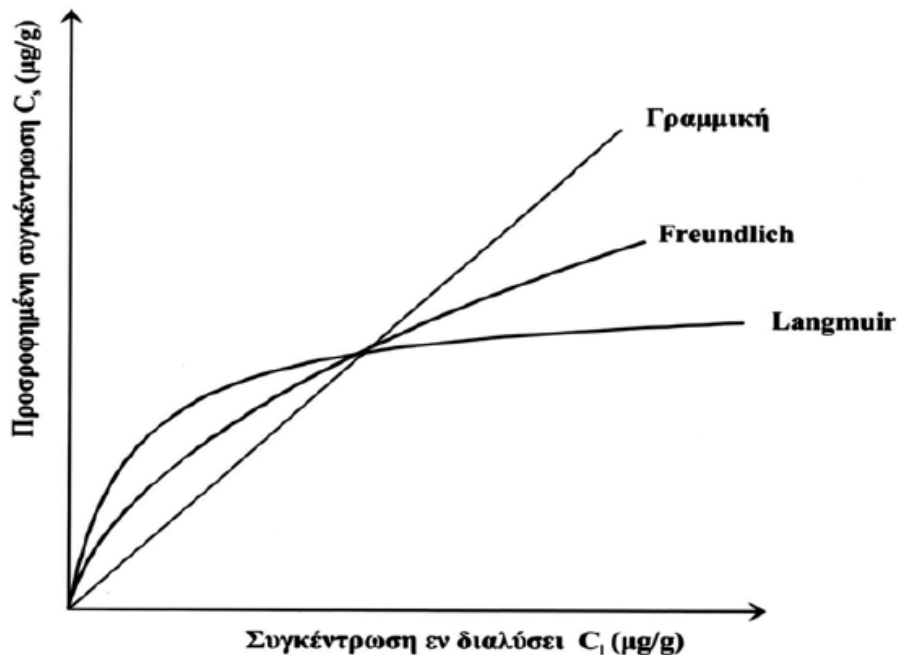
Στερεό (προσροφητής)	Ειδική επιφάνεια (m ² /g)	Όγκος πόρων (cm ³ /g)	Μέση διάμετρος πόρων (Å)
Ενεργοί άνθρακες	500-2000	0.6-0.8	10-20
SiO ₂ (silica gel)	200-600	0.4	15-100
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	200-500	0.2-0.7	30-150
γ-Al ₂ O ₃	150-200	0.4-0.5	~ 100

Όταν μία προσροφούμενη ουσία μιας ρευστής φάσης έλθει σε επαφή με μια στερεή επιφάνεια, επέρχεται μεταξύ τους θερμοδυναμική ισορροπία βάσει της οποίας μπορεί να ποσοτικοποιηθεί το φαινόμενο της ρόφησης, και η θερμοδυναμική ισορροπία να εκφραστεί μέσω των 'ισοθέρμων' καμπυλών.

Ισόθερμη ονομάζεται η καμπύλη η οποία υπό σταθερή θερμοκρασία συσχετίζει την συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στη ρευστή φάση, με τη συγκέντρωσή της πάνω στην επιφάνεια του στερεού (προσροφημένη ουσία) σε κατάσταση ισορροπίας^[9].

Κατά καιρούς έχουν αναπτυχθεί διάφορες ισόθερμες προσρόφησης πιο σημαντικές από τις οποίες είναι :

- Η γραμμική ισόθερμη
- Η ισόθερμη Freundlich
- Η ισόθερμη Langmuir



Σχήμα 2.1:Γραμμική ισόθερμη και ισόθερμες Freundlich και Langmuir^[10].

Γραμμική ισόθερμη

Η μαθηματική έκφραση της γραμμικής ισόθερμης είναι η ακόλουθη^[10]:

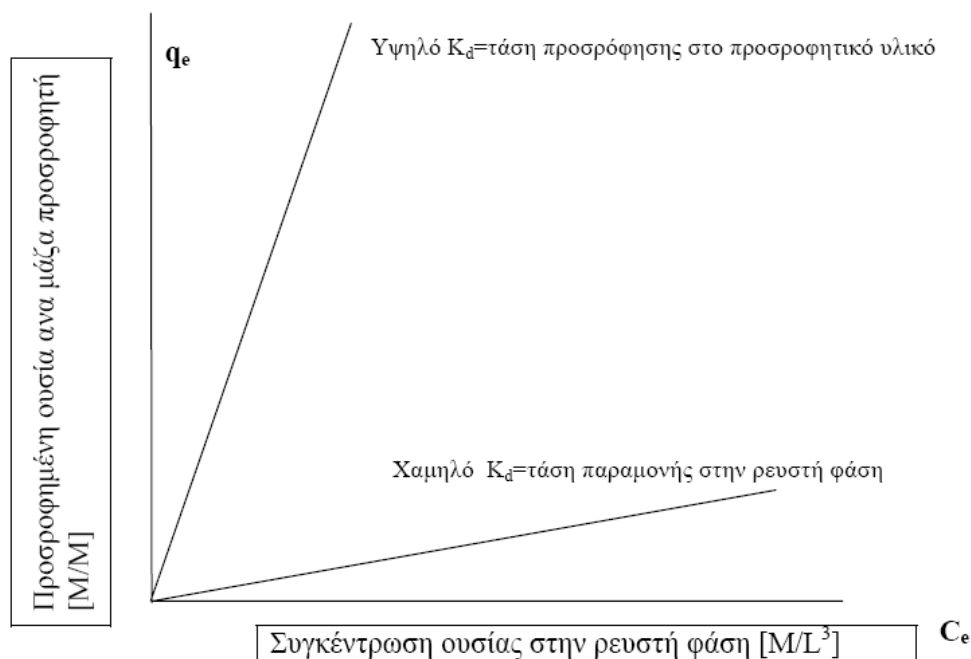
$$qe = K_d * Ce \quad \text{Σχέση 2.1}$$

όπου :

qe =η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μάζα προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/M]

K_d =ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης [M/L³]

C_e =η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/L³]



Σχήμα 2.2: Φυσική σημασία συντελεστή προσρόφησης.

Ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης K_d , αντιστοιχεί στην κλίση της ευθείας που αποτελεί την γραφική παράσταση της γραμμικής ισόθερμης προσρόφησης. Γραμμική ισόθερμη με έντονη κλίση, υποδηλώνει πως η εξεταζόμενη ουσία παρουσιάζει μεγάλη τάση προσρόφησης στο χρησιμοποιούμενο προσροφητικό υλικό και έχει μεγάλη τιμή K_d . Αντίθετα μικρή κλίση της γραμμικής ισόθερμης προσρόφησης, αντιστοιχεί σε χαμηλή τιμή K_d , υποδηλώνοντας ότι η εξεταζόμενη ουσία παρουσιάζει την τάση να παραμείνει στη ρευστή φάση (αέρια ή υγρή). Ο συντελεστής K_d , μπορεί να υπολογιστεί είτε πειραματικά, είτε από βιβλιογραφικές πηγές.

Ισόθερμη Freundlich

Η ισόθερμη Freundlich είναι η συχνότερα χρησιμοποιούμενη ισόθερμη σε εφαρμογές μηχανικής περιβάλλοντος αφού είναι δυνατόν να ισχύει και σε προσροφητές με ετερογενή επιφάνεια όπως ο ενεργός άνθρακας^[11].

Παρουσιάζει την ακόλουθη μορφή :

$$q_e = K * C_e^{1/n} \quad \text{Σχέση 2.2}$$

όπου:

q_e = η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μάζα προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/M]

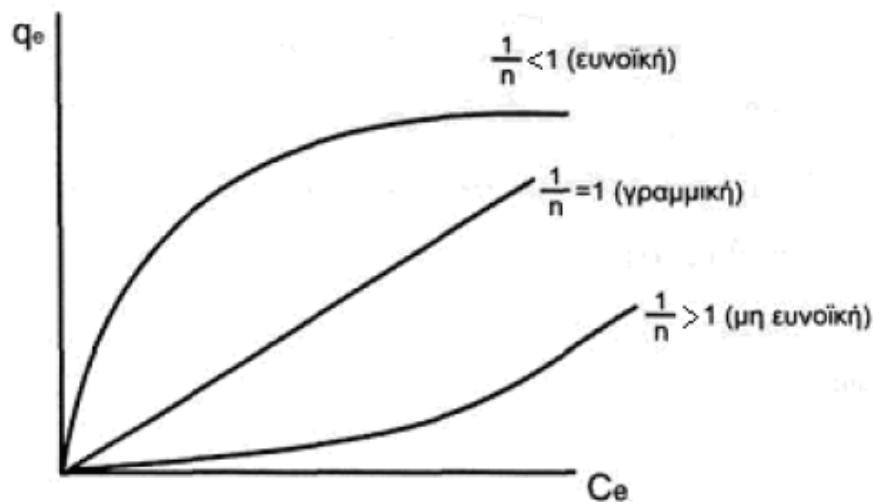
K = ο συντελεστής κατανομής της ισόθερμης Freundlich [(M/M)(M/L³)-1/n]
Σχετίζεται με την μέγιστη ποσότητα της ουσίας που μπορεί να προσροφηθεί.

C_e = η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/L³]

$1/n$ = η αδιάστατη παράμετρος της ισόθερμης Freundlich (αποτελεί ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης)

Με βάση την τιμή του $1/n$,διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις προσρόφησης :

- Αν $1/n \rightarrow 0$, η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή
- Αν $1/n=1$, η ισόθερμη είναι γραμμική ($K=K_d$)
- Αν $1/n < 1$, η ισόθερμη είναι ευνοϊκή
- Αν $1/n > 1$, η ισόθερμη είναι μη ευνοϊκή



Γραφική παράσταση της ισόθερμης Freundlich

Σχήμα 2.3 : Γραφική παράσταση της ισόθερμης Freundlich^[11].

Η γραμμική μορφή της ισόθερμης Freundlich, παράγεται με λογαρίθμηση της σχέσης:

$q_e = K^* (C_e)^{1/n}$ η οποία δίνει :

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \cdot \log C_e \quad \text{Σχέση 2.3}$$

Οι όροι K και $1/n$ μπορούν να προσδιοριστούν από την κλίση και την τεταγμένη επί την αρχή της ευθείας των ελαχίστων τετραγώνων που προκύπτει από πειραματικά δεδομένα προσρόφησης σε συνδυασμό με την παραπάνω εξίσωση^[10]. Στις περισσότερες περιπτώσεις εφαρμογών μηχανικής περιβάλλοντος η ισόθερμη είναι ευνοϊκή, γιατί πρόκειται για προσρόφηση υδρόφοβων οργανικών ουσιών^[11].

Ισόθερμη Langmuir

Η ισόθερμη Langmuir είναι η πιο κοινή από όλες τις ισόθερμες που χρησιμοποιούν δύο παραμέτρους και έχει την ακόλουθη μορφή :

$$q_e = \frac{Q \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad \text{Σχέση 2.4}$$

όπου:

q_e = η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μάζα προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/M]

C_e = η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/L³]

Q = παράμετρος της ισόθερμης Langmuir [M/M]

b = παράμετρος της ισόθερμης Langmuir [L³/M]

Η γραμμική μορφή της ισόθερμης Langmuir, παράγεται με λογαρίθμηση της σχέσης:

$$q_e = \frac{Q \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}, \text{ η οποία δίνει:}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot Q} + \frac{C_e}{Q} \quad \text{Σχέση 2.5}$$

Ο υπολογισμός των παραμέτρων b και Q , επιτυγχάνεται με γραμμική παλινδρόμηση. Ο όρος $1/Q$, είναι η κλίση της ευθείας που προκύπτει ενώ ο όρος $1/b \cdot Q$, είναι η τομή της ευθείας με τον άξονα y [10][11].

Στην ισόθερμη Langmuir, λαμβάνεται υπόψη ότι:

- Η συγκέντρωση στο προσροφητικό υλικό αυξάνεται μέχρι ένα συγκεκριμένο επίπεδο, όπου και επέρχεται ο κορεσμός του [10].

- Στην κατάσταση ισορροπίας σχηματίζεται μόνο μια στοιβάδα προσροφήματος (μονοστρωματική κάλυψη της επιφανείας).
- Δεν υφίσταται αλληλεπίδραση ανάμεσα στα προσροφημένα μόρια
- Η επιφάνεια του προσροφητικού υλικού θεωρείται ομογενής^[11].

Ελάττωση της θερμοκρασίας συνεπάγεται αύξηση της ποσότητας της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μάζα προσροφητικού υλικού q_e , σύμφωνα με την εξίσωση van't Hoff :

$$\ln \frac{b_1}{b_2} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{Σχέση 2.6}$$

όπου :

T = Θερμοκρασία σε K

ΔH^0 = Μεταβολή ενθαλπίας κατά την προσρόφηση σε ιδανικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, cal/mol.

R = Παγκόσμια σταθερά αερίων^[11].

Κινητική της προσρόφησης

Η ισορροπία που περιγράφουν οι ισόθερμες δεν επιτυγχάνονται πάντα στις συσκευές προσρόφησης. Αυτό συμβαίνει γιατί οι ισόθερμες αντιπροσωπεύουν το μέγιστο βαθμό της προσροφητικής ικανότητας του ενεργού άνθρακα. Η επίτευξη όμως της ισορροπίας απαιτεί ένα μεγάλο χρονικό διάστημα. Έτσι, για έναν πλήρη σχεδιασμό ενός συστήματος προσρόφησης απαιτείται η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης. Η προσρόφηση στα αρχικά στάδια προχωρά γρήγορα, ενώ στα τελικά στάδια λόγω της παρεμποδισμένης διάχυσης στους μικροπόρους προχωρεί αργά^[11].

2.3 Ενεργός ιλύς

Η μέθοδος της ενεργού ιλύος είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος βιολογικής επεξεργασίας των αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Από την πρώτη εφαρμογή της μεθόδου σε μονάδα συνεχούς ροής (1913) μέχρι σήμερα, έχει αναπτυχθεί ένας σημαντικός αριθμός παραλλαγών της προσδίδοντας ιδιαίτερη ευελιξία στην εφαρμογή της ανάλογα με τις εκάστοτε απαιτήσεις.

Για την επεξεργασία των αποβλήτων η διεργασία της ενεργού ιλύος χρησιμοποιεί τα αιωρούμενα βακτήρια και τους ζώντες ελεύθερους μικροοργανισμούς. Στηρίζεται σε ένα βακτηριακό πληθυσμό που βρίσκεται ανάμεικτος σε αιώρηση με τα απόβλητα κάτω από αερόβιες συνθήκες. Με απεριόριστη τροφή και οξυγόνο, επιτυγχάνονται εξαιρετικά υψηλοί ρυθμοί μικροβιακής ανάπτυξης και αναπνοής καταλήγοντας στη χρήση του υπάρχοντος οργανικού υλικού είτε προς οξειδωμένα τελικά προϊόντα (CO_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} και PO_4^{3-}), είτε προς τη βιοσύνθεση νέων μικροοργανισμών. Πρωταρχικοί στόχοι ενός συστήματος ενεργού ιλύος ήταν η απομάκρυνση των οργανικών ουσιών από τα λύματα και η μείωση της παθογένειας τους. Η διαπίστωση της συνεισφοράς των ενώσεων του αζώτου και φωσφόρου στο φαινόμενο του ευτροφισμού, οδήγησε στη χρήση συστημάτων που απομακρύνουν τους συγκεκριμένους ρύπους κατά τη διεργασία.

Η σημερινή τάση για ταυτόχρονη επεξεργασία των αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων και η αυξημένη χρήση και απόρριψη στο αποχετευτικό δίκτυο διάφορων καταναλωτικών προϊόντων έχουν ως αποτέλεσμα τη συχνή παρουσία βαρέων μετάλλων και άλλων τοξικών οργανικών ουσιών σε μονάδες ενεργού ιλύος^[12].

2.3.1 Μικροβιολογία της ενεργού ιλύος

Η ενεργός ιλύς είναι ένα σύνθετο οικολογικό σύστημα, που αποτελείται από διάφορα είδη μικροοργανισμών, όπως βακτήρια (bacteria), μύκητες (fungi),

πρωτόζωα (protozoa), τροχόζωα (rotifers) και νηματώδεις (nematodes). Η επιλογή των μικροοργανισμών που θα επικρατήσουν σε ένα σύστημα ενεργού ιλύος βασίζεται σε τρία κύρια κριτήρια. Το πρώτο αφορά στην ικανότητα των μικροοργανισμών να σχηματίζουν βιοκροκίδες. Με τον τρόπο αυτό οι μικροοργανισμοί παραμένουν στο σύστημα μέσω της ανακυκλοφορούσας ιλύος. Το δεύτερο αφορά στην εμφάνιση ρυθμού ανάπτυξης μεγαλύτερου από τον ρυθμό απομάκρυνσης στερεών από τη μονάδα, ενώ το τρίτο στην προσαρμογή τους στις εκάστοτε περιβαλλοντικές συνθήκες^[13].

Τα κυριότερα είδη βακτηρίων που παρατηρούνται στην ενεργό ιλύ είναι αερόβια, ετερότροφα, ανήκουν στα γένη *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Arthrobacter*, *Achromobacter*, *Alcaligenes*, *Zooglea* και χαρακτηρίζονται ως βακτήρια που παρουσιάζουν την τάση σχηματισμού βιοκροκίδων (floc-forming bacteria). Τα βακτήρια της ενεργού ιλύος παρουσιάζονται ως ελεύθερα, διεσπαρμένα βακτήρια (free swimming bacteria) και ως νηματοειδή βακτήρια (filamentous bacteria) ^[14].

Η επικράτηση ενός είδους βακτηρίων εξαρτάται από τη φύση των αποβλήτων, το pH, τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου και θρεπτικών, καθώς και από το φορτίο και την ηλικία της ιλύος. Η ύπαρξη συνθηκών αφθονίας υποστρώματος ευνοεί την ανάπτυξη βακτηρίων με υψηλότερους ρυθμούς αύξησης (fast-growing bacteria), ενώ εμποδίζει την επικράτηση μικροοργανισμών ανώτερων τροφικών επιπέδων (πρωτόζωα, τροχόζωα) ή βακτηρίων με μικρότερους ρυθμούς αύξησης (slow-growing bacteria), όπως είναι τα νιτροποιά βακτήρια *Nitrosomonas* spp. και *Nitrobacter* spp.

2.3.2 Παρουσία οργανικών τοξικών ενώσεων στην ενεργό ιλύ

Οι περισσότερες οργανικές ουσίες που ανιχνεύονται στα οικιακά λύματα προέρχονται από φυσικές πηγές και αποδομούνται από κοινά βακτήρια με αερόβιες ή αναερόβιες διεργασίες^[15]. Ωστόσο, σήμερα υπάρχουν σε γενική χρήση

πάνω από 70.000 συνθετικές οργανικές ενώσεις ονομαζόμενες ως ξενοβιοτικές ενώσεις, πολλές από τις οποίες έχουν ανιχνευτεί σε συστήματα επεξεργασίας αποβλήτων. Σε αυτή την κατηγορία ουσιών ανήκουν ενώσεις όπως φαινόλες, αλειφατικοί, πολυκυκλικοί και χλωριωμένοι αρωματικοί υδρογονάνθρακες, οι οποίες προέρχονται κυρίως από βιομηχανικές δραστηριότητες, όπως διυλιστήρια, φαρμακευτικές και χημικές βιομηχανίες. Παράλληλα με τις παραπάνω ουσίες, στα υγρά απόβλητα ανιχνεύεται επίσης σειρά συνθετικών οργανικών ενώσεων που περιέχονται σε καταναλωτικά προϊόντα καθημερινής χρήσης όπως προϊόντα υγιεινής προσώπου, καλλυντικά και φάρμακα.

Εξαιτίας του μεγάλου αριθμού τους, οι συνθετικές οργανικές ενώσεις που ανιχνεύονται σε συστήματα επεξεργασίας αποβλήτων παρουσιάζουν μεγάλο εύρος φυσικοχημικών ιδιοτήτων, ενώ οι συγκεντρώσεις τους κυμαίνονται μεταξύ μερικών $\mu\text{g/L}$ έως μερικών mg/L . Από το 1970 οι γνώσεις και τα δεδομένα για τη βιοαποδόμηση των συγκεκριμένων ουσιών έχουν αυξηθεί σημαντικά λόγω της έρευνας που έχει γίνει με ειδικά βιομηχανικά απόβλητα (πετροχημικά, υφαντουργία, φυτοφάρμακα, χαρτοπολτός και φαρμακευτικά). Επιπρόσθετα, σημαντική πρόοδος έχει γίνει από το 1980 όσον αφορά στη βιοαποδόμηση των οργανικών ουσιών που απαντώνται σε χώρους με επικίνδυνα απόβλητα. Με λίγες εξαιρέσεις οι περισσότερες οργανικές ενώσεις φαίνεται ότι μπορούν να βιοαποδομηθούν, σε μερικές όμως περιπτώσεις είτε οι ρυθμοί βιοαποδόμησης τους είναι αργοί, είτε απαιτούνται ειδικές περιβαλλοντικές συνθήκες^[15]. Συχνή είναι επίσης η βιομετατροπή των συνθετικών οργανικών ενώσεων, η αλλαγή δηλαδή της μοριακής δομής της ένωσης. Τα προϊόντα της εν λόγω μετατροπής (μεταβολίτες), σε ορισμένες περιπτώσεις αποδομούνται μέσω διαφορετικών μεταβολικών οδών, ενώ σε άλλες παραμένουν αδιάσπαστα κατά τη διεργασία. Οι κύριοι μηχανισμοί απομάκρυνσης των οργανικών ενώσεων στο σύστημα της ενεργού ιλύος αφορούν τη βιοαποδόμηση, την προσρόφηση, την πτητικοποίηση και τη φωτοδιάσπαση.

2.4 Μικροεκχύλιση Στερεάς Φάσης (SPME)

Οι μικρορρύποι οι οποίοι εγκυμονούν κινδύνους τόσο για την υγεία όσο και για το περιβάλλον, βρίσκονται συνήθως σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (mg/L ή µg/L). Κρίνεται έτσι αναγκαίο, να υπάρχουν ταχεία αναλυτικά πρωτόκολλα για τον προσδιορισμό και την παρακολούθηση αυτών των ουσιών.

Οι συνηθέστερες μέθοδοι εκχύλισης που χρησιμοποιούνται για την ανάλυση των μικρορρύπων έχουν κάποια μειονεκτήματα, μπορεί να είναι χρονοβόρες και να απαιτούν δαπανηρό εξοπλισμό, όπως είναι η χρήση επιβλαβών διαλυτών. Για την αποφυγή αυτών των μειονεκτημάτων κατά την ανάπτυξη των αναλυτικών πρωτοκόλλων, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της μικροεκχύλισης στερεάς φάσης (Solid Phase Microextraction, SPME) προκειμένου να προσδιοριστούν οι μικρορρύποι σε νερά και υγρά απόβλητα.

Η SPME είναι μια γρήγορη διαδικασία, η οποία 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 ενδιαφέρουν προσροφώνται στο υλικό της ίνας και στη συνέχεια, αφού έχει επέλθει ισορροπία, η ίνα επανατραβάται στη σύριγγα και η σύριγγα απομακρύνεται από το δείγμα. Ακολουθεί η εισαγωγή της σύριγγας στον εισαγωγέα του υγρού χρωματογράφου όπου και γίνεται η ανάλυσή τους^[16].

2.4.2 Βασικές αρχές της SPME

Η μεταφορά των προς ανάλυση ουσιών από τη μήτρα του δείγματος στο υλικό επικάλυψης, ξεκινά 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 ομογενής μήτρα, όπως καθαρό νερό. Κατά την εκχύλιση οι προς ανάλυση ουσίες μεταναστεύουν μεταξύ των τριών φάσεων μέχρι να επέλθει ισορροπία^[16].

2.4.3 Εμπορική συσκευή SPME

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

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. Κατά τη διάρκεια της εκχύλισης ή της εκρόφησης, η ίνα εκτίθεται πιέζοντας το έμβολο, το οποίο μπορεί να κλειδωθεί στη μεσαία θέση,

στρίβοντάς 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.



Εικόνα 2.3: Βελόνα όπου είναι τοποθετημένη η ίνα.

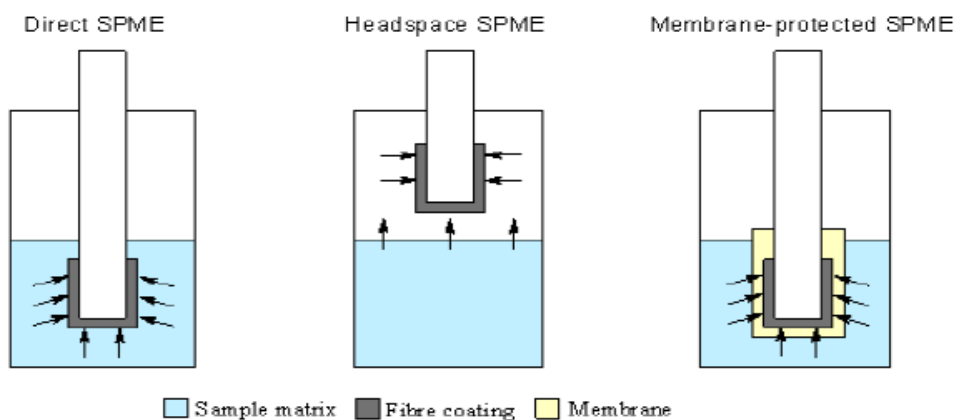
2.4.4 Τρόποι εκχύλισης

Η SPME μπορεί να πραγματοποιηθεί 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 2.3).

Πίνακας 2.3: Κριτήρια επιλογής τρόπου εκχύλισης

Τρόπος εκχύλισης	Ιδιότητες ένωσης	Υπόστρωμα
Απευθείας (Direct)	Μέτρια με χαμηλή πτητικότητα	Αέρια δείγματα, υγρά (απλά)
Στον υπερκείμενο χώρο του δείγματος (Headspace)	Υψηλή με μέτρια πτητικότητα	Υγρά (πολύπλοκα υποστρώματα), στερεά
Με τη χρήση προστατευτικής μεμβράνης (Membrane-protective)	Χαμηλή πτητικότητα	Πολύπλοκα δείγματα

Οι τρεις διαφορετικοί τρόποι εκχύλισης παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.4.



Εικόνα 2.4: Τρόποι εκχύλισης στην SPME^[16].

2.4.5 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
- ανάδευση δείγματος
- το pH του δείγματος
- η προσθήκη άλατος
- ο όγκος της οργανικής φάσης
- ο χρόνος εκρόφησης

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».

Οι εμπορικά διαθέσιμες επικαλύψεις ίνας είναι Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene (PDMS/DVB), το Carbowax/Divinylbenzene (CW/DVB), το Divinylbenzene/Carboxen/Polydimethylsiloxane (DVB/CAR/PDMS), το Carboxen/Polydimethylsiloxane (Carboxen/PDMS), το Polyacrylate, το Polyethylene Glycol (PEG) και το Polycrate (PA).

Θερμοκρασία εκχύλισης

Η θερμοκρασία αποτελεί μια πολύ σημαντική παράμετρο η οποία πρέπει να βελτιστοποιείται, καθώς επηρεάζει την ευαισθησία και την κινητική της εκχύλισης. Ενδεχόμενη αύξηση της θερμοκρασίας εκχύλισης προκαλεί αύξηση στον ρυθμό εκχύλισης και ταυτόχρονα μείωση του 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. Επιπλέον, στην SPME στην υπερκείμενη φάση, αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης των προς ανάλυση ουσιών στην υπερκείμενη φάση, το οποίο βοηθάει στην επίτευξη πιο γρήγορης εκχύλισης.

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 στη 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 και είναι σημαντικό να χρησιμοποιείται η λεπτότερη επικάλυψη η οποία δίνει αποδεκτή ευαισθησία.

Ανάδευση δείγματος

Οι συνθήκες ανάδευσης καθορίζουν τον ρυθμό εκχύλισης και τον χρόνο που θα επέλθει ισορροπία για εκχύλιση από υδατικά δείγματα. 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.

pH του 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.

Προσθήκη άλατος

Πρόκειται για συνηθισμένη μέθοδο προκειμένου να βελτιωθεί η εκχύλιση οργανικών ουσιών από υδατικά διαλύματα. Η προσθήκη άλατος σε υδατικά δείγματα αυξάνει τη σταθερά κατανομής ίνας/μήτρας των ουδέτερων οργανικών μορίων.

Γενικότερα η επίδραση του άλατος αυξάνει το βαθμό εκχύλισης, με αύξηση της πολικότητας της ουσίας. Ο κορεσμός με άλας μπορεί όχι μόνο να μειώσει τα όρια ανίχνευσης, αλλά και να κανονικοποιήσει τις τυχαίες συγκεντρώσεις άλατος των φυσικών υποστρωμάτων.

Όγκος της οργανικής φάσης

Η παρουσία ενός οργανικού διαλύτη στο νερό μπορεί να αλλάξει το K σύμφωνα με την εξίσωση^[16]:

$$K_{fs} = 2.303 \cdot K_{fw} \exp(P_1 - P_2) / 2 \quad \text{Σχέση 2.7}$$

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

P1: $P_1=10.2$ είναι η παράμετρος πολικότητας του νερού

P2: $P_2 = cP_s + (1+c)P_1$ είναι η παράμετρος πολικότητας νερού/διαλύτη για ένα 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.

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.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Ανάπτυξη μεθόδου προσδιορισμού της ενευλοφαινόλης

Για τον προσδιορισμό της ενευλοφαινόλης αναπτύσσεται η μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (SPME) για την προεπεξεργασία του δείγματος, ενώ για το διαχωρισμό και την ποσοτικοποίηση των ουσιών προτείνεται η Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC) κανονικής φάσης με ανιχνευτή φθορισμού. Η μέθοδος στηρίχθηκε σε αντίστοιχη για τη μέτρηση των μη ιοντικών απορρυπαντικών (nonylphenol ethoxylates) που έχει ήδη χρησιμοποιηθεί στο εργαστήριο^{[17] [18]}.

3.1.1 Αντιδραστήρια

- Εξάνιο
- 2-Προπανάλη
- Υπερκάθαρο νερό
- Χλωριούχο νάτριο το οποίο αφού είχε υποστεί καθαρισμό σε λουτρό υπερήχων, είχε τοποθετηθεί ολονόκτια στους 180 °C προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν ακαθαρσίες.
- Ενευλοφαινόλη υψηλής καθαρότητας (Fluka).

3.1.2 Χρωματογραφικές συνθήκες

Η ανάλυση έγινε σε υγρό χρωματογράφο (Εικόνα 3.1) της εταιρείας Hewlett Packard μοντέλο 1100 series. Χρησιμοποιήθηκαν από την εταιρεία Supelco, στήλη τύπου Supelcosil LC-NH₂ (25 x 4.6mm x 5μm) και προστήλη τύπου

Supelgaurd LC-NH₂, οι οποίες παρέμεναν στους 40°C σε όλη τη διάρκεια της ανάλυσης.



Εικόνα 3.1: Υγρός Χρωματογράφος

Ο ανιχνευτής φθορισμού ήταν της εταιρείας Hewlett Packard μοντέλο 1046A και η λάμπα φθορισμού λειτουργούσε στα 55Hz. Τα μήκη κύματος εκπομπής και διέγερσης είχαν προγραμματιστεί στα 233nm και 302nm αντίστοιχα.

Για την εισαγωγή του δείγματος, απαιτήθηκε τροποποίηση του συστήματος εισαγωγής και αυτό έγινε με τη χρήση του SPME-HPLC interface, το οποίο προμηθεύτηκε από τη Supelco (Εικόνα 3.2). Το SPME-HPLC interface αποτελείται από μια βαλβίδα εισαγωγής (Rheodyne) και ένα θάλαμο εκρόφησης των ουσιών (fiber desorption chamber), ο οποίος αντικαθιστά το βρόγχο εισαγωγής. Μετά από την εκχύλιση, η ίνα τοποθετείται στο interface, όπου η εκρόφηση των ουσιών μπορεί να γίνει με δυο τρόπους, δυναμική εκρόφηση (dynamic mode) ή στατική εκρόφηση (static mode). Κατά τη δυναμική εκρόφηση η κινητή φάση παρασύρει τις ουσίες καθώς διέρχεται από το θάλαμο εκρόφησης βάσει του προγράμματος έκλουσης. Κατά τη στατική εκρόφηση, η οποία χρησιμοποιείται στη μέθοδο, αρχικά πληρούται ο βρόγχος εισαγωγής με κινητή φάση και στη συνέχεια γίνεται εμβάπτιση της ίνας για ορισμένο χρονικό

διάστημα. Όταν η βαλβίδα εισαγωγής είναι στη θέση 'load', η ινα βρίσκεται στο θάλαμο εκρόφησης σε πίεση ίση με την ατμοσφαιρική. Γυρνώντας τη βαλβίδα στο 'inject', η πίεση αυξάνεται και οι ουσίες μεταφέρονται στη στήλη για διαχωρισμό.



Εικόνα 3.2: SPME-HPLC interface

Ως κινητή φάση χρησιμοποιήθηκε μίγμα διαλυτών, το οποίο αποτελείται από A:90/10 εξάνιο / ισοπροπανόλη και B:90/10 ισοπροπανόλη / νερό και περνάει από σύστημα απαέρωσης κενού (Vacuum degasser) πριν φτάσει στη στήλη. Το πρόγραμμα της βαθμωτής έκλουσης της κινητής φάσης παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.1^[17].

Η επεξεργασία των χρωματογραφημάτων για τον ποσοτικό προσδιορισμό της ενεϋλοφαινόλης έγινε με το λογισμικό HP CHEMSTATION.

Πίνακας 3.1: Πρόγραμμα βαθμωτής έκλουσης^[17].

Χρόνος (min)	Ποσοστό διαλύτη B (%)	Ροή (ml/min)
0	3	0.5
2	3	1.5
53	53	1.5

3.1.3 Περιγραφή πειραμάτων Headspace SPME

Η συσκευή SPME (SPME holder) καθώς και τα εξαρτήματα των ινών SPME προμηθεύτηκαν από τη Supelco. Στην ίνα πριν την πρώτη της χρήση (ή έπειτα από αρκετό διάστημα που είχε να χρησιμοποιηθεί) γινόταν conditioning σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή, προκειμένου να ενεργοποιηθούν οι πόροι της.

Τα stock διαλύματα (5000mg/l και 1000mg/L) παρασκευάζονται με κατάλληλη ζύγιση του αντιδραστηρίου της ενεύλοφαινόλης σε εξάνιο/ισοπροπανόλη 90/10. Τα πρότυπα παρασκευάζονται με αραιώση στην κινητή φάση (εξάνιο/ισοπροπανόλη 90/100) , ημερησίως ή ανά εβδομάδα ανάλογα με τη συγκέντρωση. Όλα τα διαλύματα φυλάσσονται στους 4 °C.

Αναλυτικά η πειραματική διαδικασία έχει ως εξής :

- Ζυγίζεται στο φιαλίδιο εκχύλισης (χωρητικότητα 4ml) ποσότητα NaCl.
- Προστίθενται στο φιαλίδιο 4ml δείγματος και μαγνήτης για ανάδευση και σφραγίζεται με καπάκι Teflon.
- Το δείγμα ομογενοποιείται σε μηχανικό αναδευτήρα (Vortex) για 2 min.
- Το φιαλίδιο εκχύλισης τοποθετείται σε μαγνητικό αναδευτήρα και η ίνα για τη μικροεκχύλιση τοποθετείται στον κενό χώρο του φιαλιδίου (headspace SPME). Η θέση της ίνας ήταν πάντα στο ίδιο ύψος (Εικόνα 3.3).
- Γίνεται εκχύλιση των ουσιών από το δείγμα για 1h με έντονη συνεχή ανάδευση.
- Μόλις ολοκληρωθεί η εκχύλιση, η ίνα μεταφέρεται στο θάλαμο εκρόφησης (desorption chamber) ο οποίος έχει ήδη πληρωθεί με 60 μl κινητής φάσης (εξάνιο/ισοπροπανόλη:90/10), όπου παραμένει για 2 min με τη βαλβίδα εισαγωγής του δείγματος στη θέση 'load' (static mode).
- Μόλις ολοκληρωθεί η εκρόφηση η βαλβίδα εισαγωγής του δείγματος γυρνάει στη θέση 'inject' και ξεκινάει η ανάλυση.



Εικόνα 3.3: Πειραματική διάταξη για Headspace SPME

Για την ανάπτυξη της μεθόδου της ενεüλοφαινόλης μελετήθηκαν κάποιες από τις παραμέτρους που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της SPME. Πιο συγκεκριμένα επανεξετάσθηκαν οι παράμετροι που αφορούν στην ίνα και στη συγκέντρωση άλατος, καθώς στις ήδη αναπτυγμένες μεθόδους^{[14][15]}, προσδιορίζονται τα μη ιοντικά απορρυπαντικά.

Τα υλικά επικάλυψης της ίνας για την ανάλυση της ουσίας που δοκιμάσθηκαν ήταν το Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene (PDMS/DVB) και το Carbowax/Templated Resin (CW/TR) καθώς και οι συγκεντρώσεις άλατος, 13 και 25% w/v. Οι χρόνοι εκχύλισης και εκρόφησης ήταν 60 και 2 min αντίστοιχα, όπως προέκυπτε από τις ήδη αναπτυγμένες μεθόδους για τα μη ιοντικά απορρυπαντικά^{[17][18]}.

3.2 Παραγωγή βιομάζας ενεργού ιλύος

Η παραγωγή της βιομάζας ενεργού ιλύος έγινε σε αερόβιο αντιδραστήρα ο οποίος κατασκευάστηκε στο εργαστήριο. Ο αερόβιος αντιδραστήρας, αποτελούνταν από ένα δοχείο PVC όγκου 15L στο οποίο είχε προστεθεί μια βάνα προκειμένου να γίνεται εύκολη η λήψη του δείγματος. Το δοχείο ήταν κλειστό με πλαστικό καπάκι από το οποίο μέσω μίας οπής περνούσε ο σωλήνας που έφερνε αέρα από αεροσυμπιεστή. Η ανάδευση των μικροοργανισμών γινόταν μέσω του συνεχούς αερισμού. Η διοχέτευση του αέρα στο σύστημα επιτεύχθηκε με έξι αερόπετρες (τύπου ενυδρείου) οι οποίες δημιουργούσαν φυσαλίδες μικρής διαμέτρου, με αποτέλεσμα την καλύτερη μεταφορά οξυγόνου στο σύστημα.



Εικόνα 3.4: Αερόβιος αντιδραστήρας

Η ανάπτυξη των μικροοργανισμών ενεργού ιλύος, ξεκίνησε στις 7 Νοεμβρίου 2007 όταν κατασκευάστηκε ο αερόβιος αντιδραστήρας. Στον αντιδραστήρα, όγκου 15L, τοποθετήθηκαν 500ml ιλύος από τη δεξαμενή αερισμού της Μονάδας Επεξεργασίας Λυμάτων της πόλης των Χανίων.

Ακολούθησε η προσθήκη του θρεπτικού υλικού (14,5L), το οποίο παρασκευάστηκε με βάση την παρακάτω σύσταση^[19] (Πίνακας 3.2) για συνθετικό αστικό λύμα με COD = 500mg/L :

Πίνακας 3.2: Σύσταση συνθετικού αστικού λύματος^[19].

A/a	Αντιδραστήρια	Συγκέντρωση (mg/L)
1	Peptone	320
2	Meat extract	220
3	Urea	60
4	K ₂ HPO ₄	56
5	NaCl	14
6	CaCl ₂ ·2H ₂ O	8
7	Mg ₂ SO ₄ ·7H ₂ O	2

Το θρεπτικό υλικό παρασκευαζόταν κάθε τρεις ημέρες και διατηρούνταν στο ψυγείο στους 4°C. Για την ταχύτερη ανάπτυξη των μικροοργανισμών κάποιες φορές χρειάστηκε η προσθήκη συνθετικού λύματος υψηλότερου COD ως θρεπτικό, μέχρι και 2000mg/L.

Κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης, γινόταν μία ή δυο φορές την ημέρα συλλογή 2L υπερκείμενου υγρού από τον αντιδραστήρα μέσω της βάνας εξόδου και στη συνέχεια εισαγόταν ο κατάλληλος όγκος θρεπτικού υλικού ώστε ο όγκος του αντιδραστήρα να παραμένει σταθερός (15L).

Η διαδικασία ήταν η εξής:

1. κλείσιμο αερισμού
2. καθίζηση μικροοργανισμών
3. άνοιγμα βάνας και συλλογή 2L υπερκείμενου υγρού με κύλινδρο
4. άνοιγμα αντιδραστήρα και εισαγωγή του θρεπτικού υλικού
5. άνοιγμα αερισμού

Μετά το πέρας της ανάπτυξης των μικροοργανισμών (διάρκειας ενός μήνα περίπου) ξεκίνησε η συλλογή της ενεργού ιλύος, η οποία γινόταν με τον ίδιο τρόπο όπως παραπάνω χωρίς τη μεσολάβηση του σταδίου της καθίζησης.

Η ενεργός ιλύς, συλλεγόταν μέσω της βάνας, σε ποτήρια ζέσεως και γινόταν ξήρανση της ιλύος στους 105 °C για έξι περίπου ώρες. Μετά την πάροδο των έξι ωρών, ακολουθούσε η συλλογή της ξηρής πλέον βιομάζας από τα ποτήρια και η φύλαξή της σε αποστειρωμένα δοχεία των 100ml.

Καθημερινά, γινόταν μέτρηση των αιωρούμενων σωματιδίων της ιλύος (MLSS (mg/L) και του Διαλυμένου Οργανικού Άνθρακα (DOC) σε δείγμα μέσα από τον αντιδραστήρα, τόσο κατά τη φάση της ανάπτυξης των μικροοργανισμών όσο και κατά τη συλλογή της βιομάζας.

3.3 Εκτέλεση πειραμάτων προσρόφησης

Ως προσροφητής χρησιμοποιήθηκε η ξηρή βιομάζα ενεργού ιλύος που παρασκευάστηκε στον αερόβιο αντιδραστήρα.

Το διάλυμα της ενεύλοφαινόλης (περίπου 5 ppm) παρασκευαζόταν προσθέτοντας 5ml από stock διάλυμα 1000 ppm σε 1 L περίπου αποστειρωμένου νερού. Πριν από κάθε πείραμα προσρόφησης μετριοταν επακριβώς η συγκέντρωση του διαλύματος με τη μέθοδο που αναφέρθηκε παραπάνω. Το αποστειρωμένο νερό θεωρήθηκε απαραίτητο προκειμένου να αποφευχθεί η οποιαδήποτε ανάπτυξη μικροοργανισμών κατά τη διάρκεια των πειραμάτων της προσρόφησης.

Λόγω του ότι δεν ήταν γνωστός ο χρόνος επίτευξης της ισορροπίας προηγήθηκαν τα κινητικά πειράματα προσρόφησης και ακολούθησε το πείραμα της ισόθερμης προσρόφησης ώστε να προσδιοριστεί ο βέλτιστος χρόνος στον οποίο επιτυγχάνεται ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα και της συγκέντρωσής της στην επιφάνεια του προσροφητή.

3.3.1 Κινητικό πείραμα προσρόφησης

Σε έξι κωνικές φιάλες οι οποίες είχαν αποστειρωθεί παραμένοντας για 24 ώρες στους 450°C, εισήχθησαν 150 ml διαλύματος της ενεύλοφαινόλης και 0,75g βιομάζας ενεργού ιλύος. Η συγκέντρωση του διαλύματος της ενεύλοφαινόλης σε αποστειρωμένο νερό που παρασκευάστηκε για το συγκεκριμένο πείραμα μετρήθηκε 4.15 ppm.

Οι φιάλες τοποθετήθηκαν στη συσκευή ανάδευσης και παρέμειναν υπό σταθερή ανάδευση (150 rpm) για έξι διαφορετικά χρονικά διαστήματα (30min, 1h, 2h, 6h, 20h και 42h). Από τα κινητικά πειράματα προσρόφησης επιλέχθηκαν οι 20 ώρες ως χρόνος ισορροπίας.

3.3.2 Πείραμα ισόθερμης προσρόφησης

Σε έξι αποστειρωμένες κωνικές φιάλες τοποθετήθηκαν 150 ml διαλύματος της ενευαλοφαινόλης και διαφορετικής ποσότητας βιομάζα ενεργού ιλύος. Η συγκέντρωση του διαλύματος της ενεϋλοφαινόλης σε αποστειρωμένο νερό που παρασκευάστηκε για το συγκεκριμένο πείραμα μετρήθηκε 5.58 ppm. Οι ποσότητες βιομάζας που προστέθηκαν ήταν 0.15, 0.3, 0.45, 0.75, 1.05 και 1.5gr.

Κατόπιν, οι φιάλες τοποθετήθηκαν στη συσκευή ανάδευσης και παρέμειναν υπό σταθερή ανάδευση (150 rpm) για 20 ώρες. Μετά το πέρας των 20 ωρών, η ανάδευση σταμάτησε και το περιεχόμενο κάθε φιάλης διηθήθηκε με τα φίλτρα μεμβράνης, ώστε να κατακρατηθεί ο προσροφητής και να περάσει η εναπομένουσα διαλυμένη ουσία στο διήθημα. Στη συνέχεια, ακολούθησε η μικροεκχύλιση στερεάς φάσης για τον προσδιορισμό της ενεϋλοφαινόλης σε κάθε διήθημα.

3.4 Εκτέλεση πειράματος εκρόφησης

Ο όρος εκρόφηση αναφέρεται στη διαδικασία κατά την οποία ατομικά ή μοριακά είδη εγκαταλείπουν την επιφάνεια του στερεού και διαφεύγουν προς τα περίχωρα, πρόκειται δηλαδή για την αντίστροφη διαδικασία της προσρόφησης^[20].

Τα πειράματα εκρόφησης πραγματοποιήθηκαν αμέσως μετά το πέρας των πειραμάτων προσρόφησης. Η διαδικασία η οποία ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

- Αρχικά, έγινε η συλλογή των φίλτρων μεμβράνης που χρησιμοποιήθηκαν για τη διήθηση κάθε φιάλης κατά το πείραμα της ισοθερμης προσρόφησης.
- Κατόπιν, τα φίλτρα μεμβράνης τοποθετήθηκαν σε έξι αποστειρωμένες κωνικές φιάλες καθώς και 150 ml αποστειρωμένο νερό σε κάθε μια.
- Οι κωνικές φιάλες μεταφέρθηκαν για 20 ώρες στη συσκευή ανάδευσης.
- Μετά το πέρας των 20 ωρών, η ανάδευση σταμάτησε και το περιεχόμενο κάθε φιάλης διηθήθηκε με φίλτρα μεμβράνης, προκειμένου να κατακρατηθεί ο προσροφητής και να περάσει η εναπομένουσα διαλυμένη ουσία στο διήθημα.
- Ακολούθησε η μικροεκχύλιση στερεάς φάσης για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης της ενευλοφαινόλης η οποία είχε εκροφηθεί σε κάθε δείγμα.

3.5 Αναλυτικές μέθοδοι

Οι παράμετροι που προσδιορίστηκαν ήταν :

- DOC
- MLSS

3.5.1 DOC

Η μέτρηση του DOC γινόταν στο διήθημα που προέκυπτε από τη διήθηση συγκεκριμένου όγκου λάσπης σε φίλτρα μεμβράνης με μέγεθος πόρων 0,45μm. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις ήταν αναλυτής οργανικού άνθρακα της εταιρείας SHIMADZU μοντέλο 5000A. Η εφαρμοζόμενη μέθοδος είναι η καταλυτική οξείδωση στους 680°C με καταλύτη σφαιρίδια αλουμίνας επικαλυμμένα με πλατίνα. Ο Διαλυμένος Οργανικός Άνθρακας (DOC) προσδιορίζεται ως η διαφορά μεταξύ του Ολικού Διαλυμένου Άνθρακα, TC (Total Carbon) και του Ανόργανου Άνθρακα IC (Inorganic Carbon).

3.5.2 MLSS

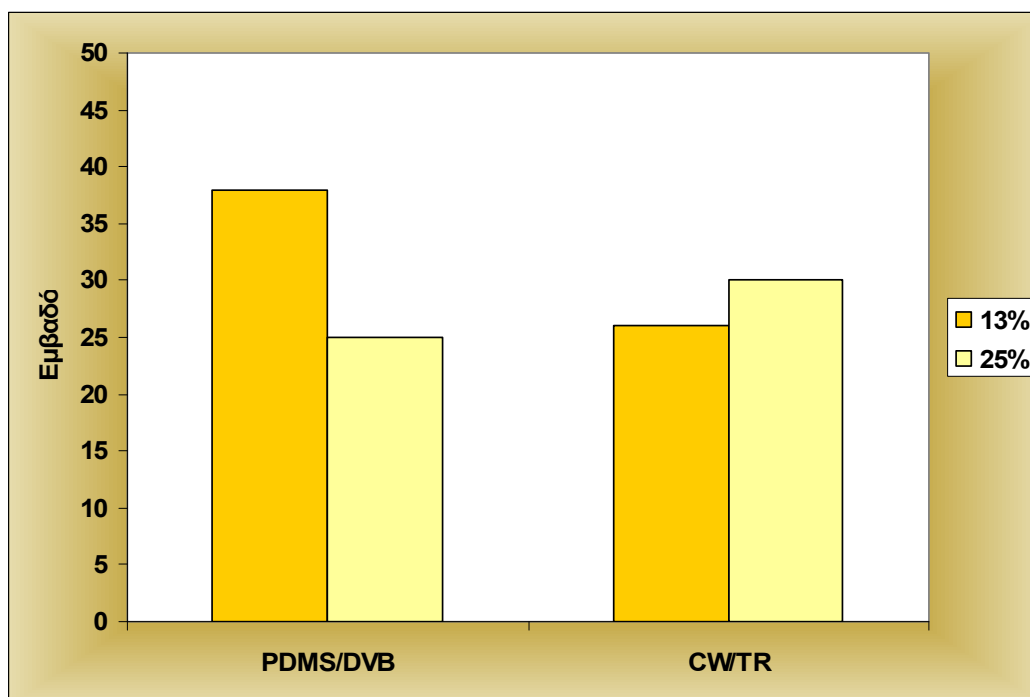
Για τον προσδιορισμό των ολικών αιωρούμενων στερεών (MLSS), ζυγίζεται υαλόφιλτρο τύπου GF/C της εταιρείας Whatman και τοποθετείται στη συσκευή διήθησης. Ακολουθεί διήθηση υπό κενό συγκεκριμένου όγκου και στη συνέχεια, τα φίλτρα τοποθετούνται στο φούρνο για ξήρανση στους 105 °C. Ακολουθεί η νέα ζύγιση του φίλτρου και η συγκέντρωση υπολογίζεται από τη διαφορά του βάρους και τη διαίρεσή της με τον όγκο του δείγματος που διηθήθηκε.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Αποτελέσματα ανάπτυξης μεθόδου

Όπως αναφέρθηκε στο πειραματικό μέρος δοκιμάστηκαν δύο διαφορετικά υλικά επικάλυψης της ίνας για την ανάλυση της ουσίας (το PDMS/DVB και το CW/TR) και δύο διαφορετικές δόσεις άλατος (13 και 25% w/v).

Τα αποτελέσματα της επίδρασης των παραπάνω παραμέτρων στην ανάκτηση της ουσίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.1.



Σχήμα 4.1: Επίδραση ίνας και άλατος στην αποτελεσματικότητα της εκχύλισης.

Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα η ανάκτηση της ουσίας, ως εμβαδόν κορυφής ήταν μεγαλύτερη χρησιμοποιώντας την ίνα PDMS/DVB και δόση άλατος 13%., οπότε επιλέχθηκαν αυτές οι παράμετροι ως βέλτιστες για τη μέθοδο

της ενεύλοφαινόλης. Σε παρόμοιο αποτέλεσμα έχουν καταλήξει οι Klontza, et al., 2005 και οι Boland και Pawliszyn, 1996. Συγκεκριμένα, οι τελευταίοι στη μέθοδο που ανέπτυξαν ήταν φανερό το ότι η ενεύλοφαινόλη με τη συγκεκριμένη ίνα είχε καλύτερες ανακτήσεις από ό,τι με οποιαδήποτε άλλη. Παρόλα αυτά οι ίδιοι κατέληξαν στη χρήση της CW/TR γιατί τους ενδιέφερε η μέτρηση όλων των oligομερών του απορρυπαντικού το οποίο με αυτή την ίνα παρουσίαζε καλύτερη κατανομή.

Όσον αφορά στις υπόλοιπες παραμέτρους (χρόνος εκχύλισης και εκρόφησης, χρόνος ανάδευσης με χρήση vortex, και όγκος οργανικού διαλύτη) χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές που παρατίθενται στον Πίνακα 4.1. Οι βέλτιστες αυτές τιμές των παραμέτρων έχουν προκύψει από τις ήδη ανεπτυγμένες μεθόδους^{[17][18]}, και μπορούσαν επιτυχώς να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της ενεύλοφαινόλης.

Πίνακας 4.1: Βέλτιστες τιμές των παραμέτρων της μεθόδου^{[17][18]}.

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	
Χρόνος εκχύλισης	60 min
Χρόνος εκρόφησης	2 min
Χρόνος ανάδευσης (vortex)	2 min
Οργανικός διαλύτης	Εξάνιο
Όγκος οργανικού διαλύτη	25μl

Η επαναληψιμότητα (repeatability) 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 επαναληψιμότητα εκφράζεται με τρεις όρους: επαναληπτικότητα (precision), ενδιάμεση επαναληπτικότητα (intermediate precision) και αναπαραγωγιμότητα (reproducibility). Ο πρώτος

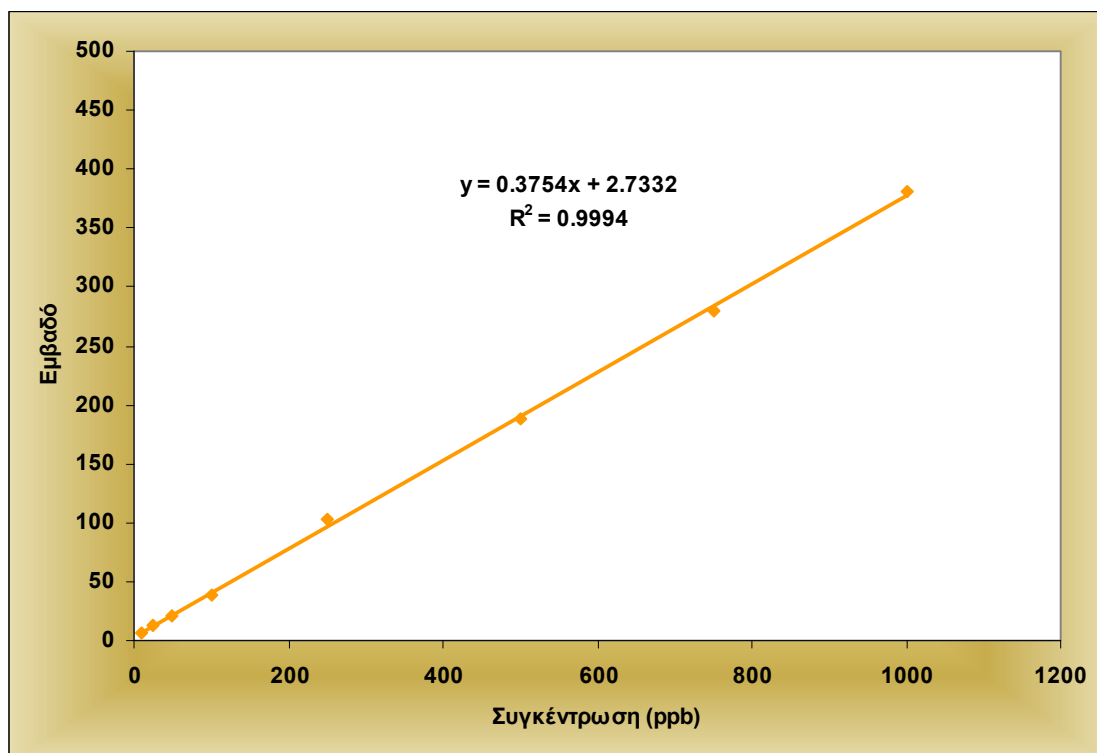
όρος αναφέρεται στην επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων μιας σειράς πειραμάτων που διεξάγονται από τον ίδιο αναλυτή, στο ίδιο όργανο, με τα ίδια αντιδραστήρια και στη διάρκεια της ίδιας ημέρας (intra-day repeatability). Ο δεύτερος όρος αναφέρεται στη συμφωνία των αποτελεσμάτων των πειραμάτων που γίνονται 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-lab reproducibility).

Η επαναληψιμότητα της μεθόδου μελετήθηκε κατά τη διάρκεια της ίδιας μέρας και σε διαφορετικές ημέρες και ο έλεγχος της επαναληψιμότητας έγινε για τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις (10ppb, 100ppb και 500ppb). Οι τιμές της σχετικής τυπικής απόκλισης των συγκεντρώσεων (RSD) παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 4.2: Σχετική τυπική απόκλιση διαφορετικών συγκεντρώσεων.

Nonylphenol	RSD (%)
10 ppb	14.09
100 ppb	12.12
500 ppb	13.71

Η γραμμικότητα της μεθόδου αξιολογήθηκε χρησιμοποιώντας οκτώ διαφορετικές συγκεντρώσεις των 10, 25, 50, 100, 250, 500, 750 και 1000 ppb και κρίθηκε άριστη, γεγονός που προκύπτει και από το διάγραμμα 4.2 βαθμονόμησης της μεθόδου, καθώς ο συντελεστής συσχέτισης, R^2 , υπολογίστηκε 0,9994. Τα πρότυπα διαλύματα αναλύθηκαν τρεις φορές και οι μέσοι όροι των εμβαδών της κορυφής κάθε συγκέντρωσης της ενεϋλοφαινόλης παρατίθενται στο Παράρτημα (Πίνακες 1,2,3).



Σχήμα 4.2 : Ευθεία βαθμονόμησης της μεθόδου.

Τα όρια ανίχνευσης (Limit of Detection (LOD)) και τα όρια ποσοτικοποίησης (Limit of Quantitation (LOQ)) ορίζονται ως στατιστικές τιμές^[21]. Συγκεκριμένα, ως όριο ανίχνευσης, ορίζεται η συγκέντρωση που δίνει τρεις φορές υψηλότερο σήμα από το θόρυβο του ανιχνευτή. Υπολογίζεται από τη σχέση $3 \cdot s$, όπου το s είναι η τυπική απόκλιση επτά επαναλήψιμων μετρήσεων ενός πρότυπου διαλύματος του οποίου η συγκέντρωση αντιστοιχεί στο τελευταίο σημείο της καμπύλης αναφοράς. Αντίστοιχα, το όριο ποσοτικοποίησης, καθορίζεται από τη σχέση $10 \cdot s$ ^[21].

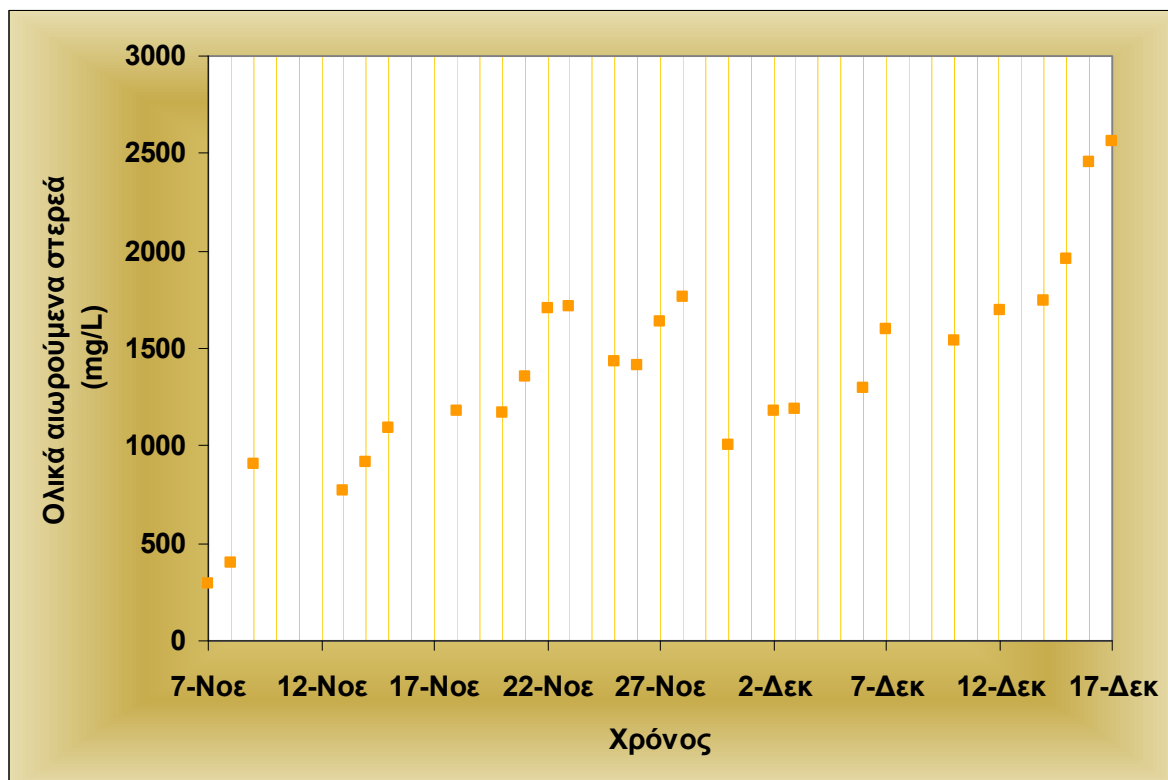
Στον Πίνακα 4.3, παρατίθενται τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου για την ουσία που αναλύθηκε. Οι υπολογισμοί των τιμών φαίνονται στο Παράρτημα σε φύλλο excel.

Πίνακας 4.3: Ποιοτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου.

ΟΥΣΙΑ	ΕΥΡΟΣ ΓΡΑΜΜΙΚΟΤΗΤΑΣ	LOQ (μg/l)	LOD (μg/l)
4-n-NP	10-1000 ppb	11,51	3,45

4.2 Ανάπτυξη μικροοργανισμών

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνονται οι τιμές των αιωρούμενων στερεών της βιομάζας (MLSS) σε καθημερινή βάση καθώς και ο χρόνος που χρειάστηκε για να αναπτυχθούν.



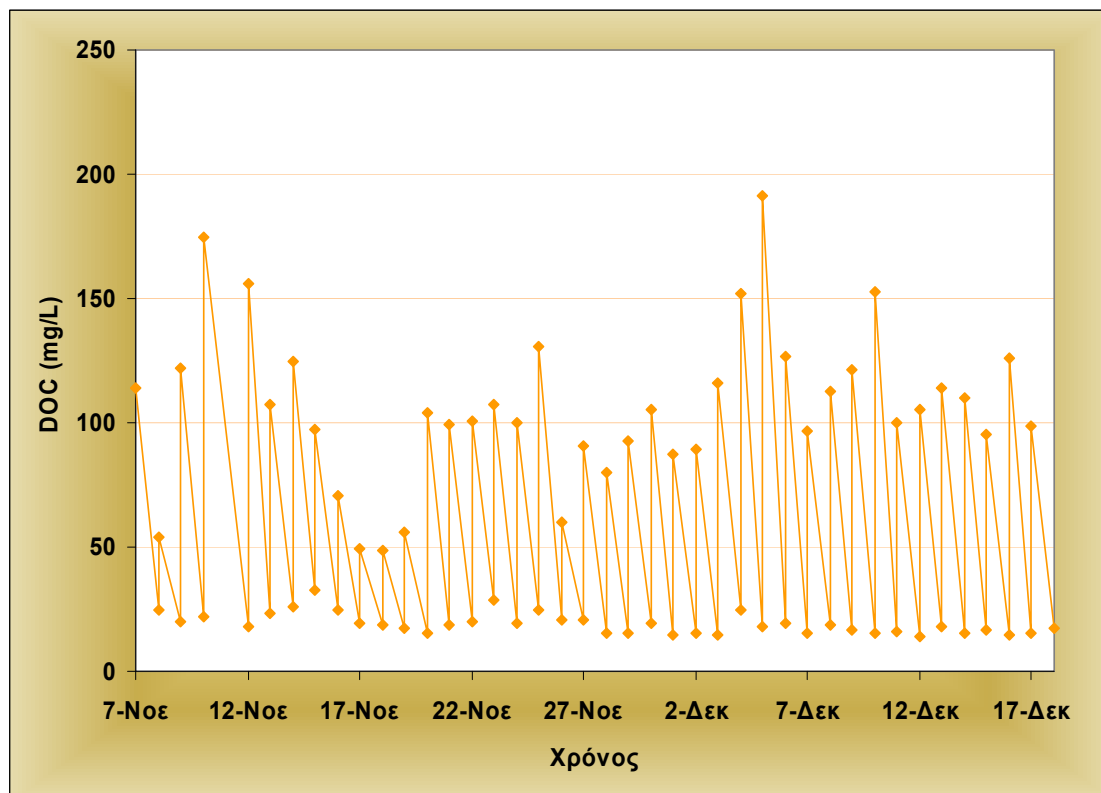
Σχήμα 4.3: Ανάπτυξη ολικών αιωρούμενων στερεών.

Όπως παρατηρείται, αρχικά σημειώθηκαν αρκετές διακυμάνσεις στη δημιουργία της βιομάζας ενεργού ιλύος. Το γεγονός αυτό, οφείλεται κατά κύριο λόγο στο ότι χρειάστηκε χρόνος ώστε οι μικροοργανισμοί να προσαρμοστούν στις νέες τους συνθήκες. Επιπλέον, σημαντικός παράγοντας ο οποίος ανέστειλε την ανάπτυξή τους ήταν το γεγονός ότι οι μικροοργανισμοί καταναλώνονταν μεταξύ τους. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 4.3, κατά τη διάρκεια που αναπτύσσονταν οι μικροοργανισμοί, παρουσιάστηκε ξαφνικά μια μείωση στον πληθυσμό τους. Αυτό οφείλεται στη διακοπή της τροφοδοσίας του

βιοαντιδραστήρα με αερισμό, εξαιτίας μιας διακοπής ρεύματος που σημειώθηκε στο εργαστήριο το συγκεκριμένο σαββατοκύριακο, με συνέπεια την καθυστέρηση της ανάπτυξης της βιομάζας.

Προκειμένου να επιταχυνθεί η ανάπτυξη τους, κρίθηκε απαραίτητη η συλλογή υπερκείμενου υγρού από τον αντιδραστήρα και κατά συνέπεια η τοποθέτηση θρεπτικού υλικού δυο φορές την ίδια ημέρα, μετά τις 7 Νοεμβρίου. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την επίσπευση της δημιουργίας της βιομάζας, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.3 όπου ο ρυθμός ανάπτυξης της βιομάζας μετά τις 7 Νοεμβρίου ήταν υψηλότερος.

Παράλληλα με τις μετρήσεις των MLSS, γινόταν καθημερινά (κάθε πρωί και κάθε φορά πριν την προσθήκη του θρεπτικού) μέτρηση του DOC στο διήθημα που προέκυπτε από τη διήθηση συγκεκριμένου όγκου λάσπης σε φίλτρα μεμβράνης με μέγεθος πόρων 0,45μm. Οι συγκεντρώσεις του DOC καθ'όλη τη διάρκεια του πειράματος, δίνονται στο παρακάτω διάγραμμα.



Σχήμα 4.4: Τιμές DOC κατά τη διάρκεια του πειράματος.

Συγκεκριμένα στο Σχήμα 4.4, απεικονίζεται η συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα που παρέχονταν στο σύστημα μέσω του θρεπτικού υλικού κάθε ημέρα, καθώς επίσης και η συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα που είχε απομείνει το επόμενο πρωί. Είναι φανερό από το διάγραμμα, ότι στον αντιδραστήρα υπήρχε βάσει των πρωινών μετρήσεων μια σταθερή ποσότητα DOC. Η συγκέντρωση αυτή, ήταν η οργανική ύλη την οποία αποβάλλουν οι μικροοργανισμοί ως αποτέλεσμα του μεταβολισμού τους. γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι μικροοργανισμοί καταναλώναν όλο το θρεπτικό υλικό που τους παρέχονταν. .

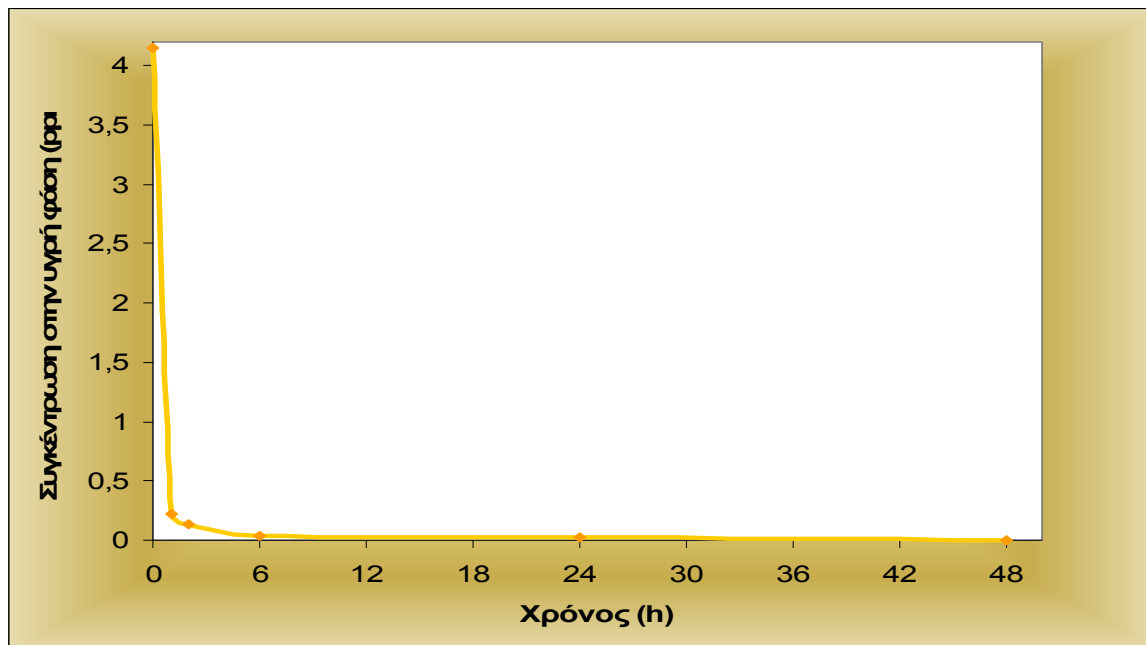
Οι διακυμάνσεις οι οποίες φαίνονται και αφορούν στο παρεχόμενο DOC, οφείλονται στη διαφορετική πολλές φορές σύσταση του θρεπτικού υλικού (με COD από 500 έως 2000mg/L).

4.3 Αποτελέσματα προσρόφησης

4.3.1 Κινητικά προσρόφησης

Η ισορροπία που περιγράφουν οι ισόθερμες δεν επιτυγχάνεται πάντα στις συσκευές προσρόφησης. Αυτό συμβαίνει γιατί οι ισόθερμες αντιπροσωπεύουν το μέγιστο βαθμό της προσροφητικής ικανότητας του ενεργού άνθρακα. Η επίτευξη της ισορροπίας απαιτεί ένα μεγάλο χρονικό διάστημα. Έτσι, για τον πλήρη σχεδιασμό ενός συστήματος προσρόφησης απαιτείται η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης.

Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα που ακολουθεί (Σχήμα 4.5), αρχικά παρατηρείται μια πολύ γρήγορη κινητική και η ισορροπία επέρχεται σε μικρό χρονικό διάστημα. Στις πρώτες δύο ώρες η προσρόφηση προχωρά πολύ γρήγορα καθώς απομακρύνεται το 94.7% της ενεύλοφαινόλης, ενώ μετά τις έξι ώρες, όπου παρατηρείται 99% απομάκρυνση επέρχεται ισορροπία. Οι τιμές των συγκεντρώσεων της ενεύλοφαινόλης σε σχέση με το χρόνο προσρόφησης παρατίθενται στο Παράρτημα.



Σχήμα 4.5: Αποτελέσματα κινητικού πειράματος προσρόφησης.

Σε παρόμοιο αποτέλεσμα έχουν καταλήξει σε υπάρχουσα μελέτη που αφορούν στην προσρόφηση της ενεϋλοφαινόλης^[22]. Σύμφωνα με αυτή, η κινητική προσρόφησης μπορεί να χωριστεί σε δυο φάσεις, τη γρήγορη φάση όπου η ισορροπία επιτυγχάνεται από την πρώτη κιόλας ώρα και την αργή φάση.

Βάσει των αποτελεσμάτων του κινητικού πειράματος, κρίθηκε ως βέλτιστος χρόνος οι 20 ώρες. Η επιλογή των 20 ωρών, έγινε καταρχήν για λόγους ασφάλειας, δηλαδή να έχει επιτευχθεί με βεβαιότητα η ισορροπία, αλλά και για λόγους ευκολίας, καθώς οι 12 ώρες οι οποίες θα μπορούσαν να επιλεγούν, δε βόλευαν κατά τη διάρκεια της ημέρας.

4.3.2 Ισόθερμη προσρόφησης

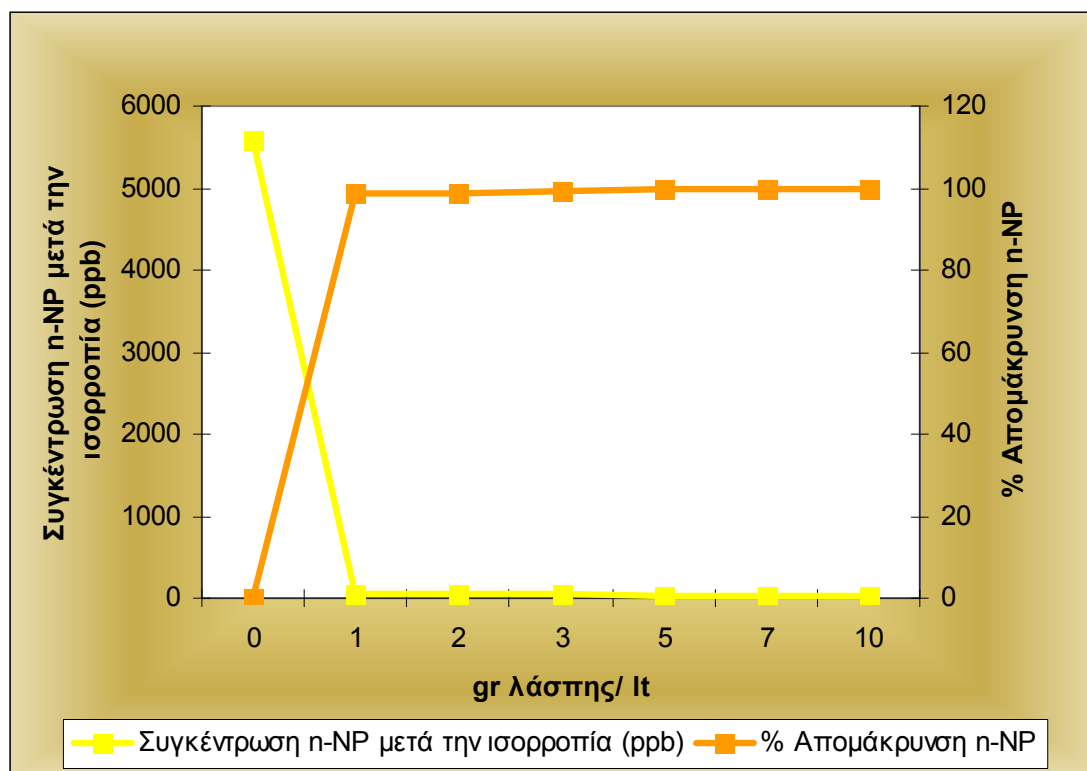
Η ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας που μπορεί να κατακρατηθεί από ένα προσροφητικό μέσο, εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά και τη συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας. Η ισόθερμη προσρόφηση αναπτύσσεται τοποθετώντας διάφορες ποσότητες ενεργού ιλύος σε ένα σταθερό όγκο υγρού, όπου υπάρχει συγκεκριμένη ποσότητα προσροφούμενης ουσίας, μέχρι τα δείγματα να φθάσουν σε ισορροπία.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4 τα αποτελέσματα της 20ωρης προσρόφησης με βιομάζα ενεργού ιλύος. Συγκεκριμένα, αναφέρονται οι ποσότητες με τις οποίες πραγματοποιήθηκε η διεξαγωγή της διεργασίας, η συγκέντρωση της ενεϋλοφαινόλης μετά την ισορροπία και η επί τοις % απομάκρυνσή της.

Πίνακας 4.4: Αποτελέσματα 20ωρης προσρόφησης με αρχική συγκέντρωση 5580 ppb.

gr λάσπης/ lt	Συγκέντρωση n-NP μετά την ισορροπία (ppb)	% Απομάκρυνση n-NP
1	61	98,90
2	60	98,92
3	40	99,28
5	26	99,53
7	22	99,60
10	15	99,73

Τα παραπάνω δεδομένα τοποθετούνται σε διάγραμμα το οποίο έχει την παρακάτω μορφή:



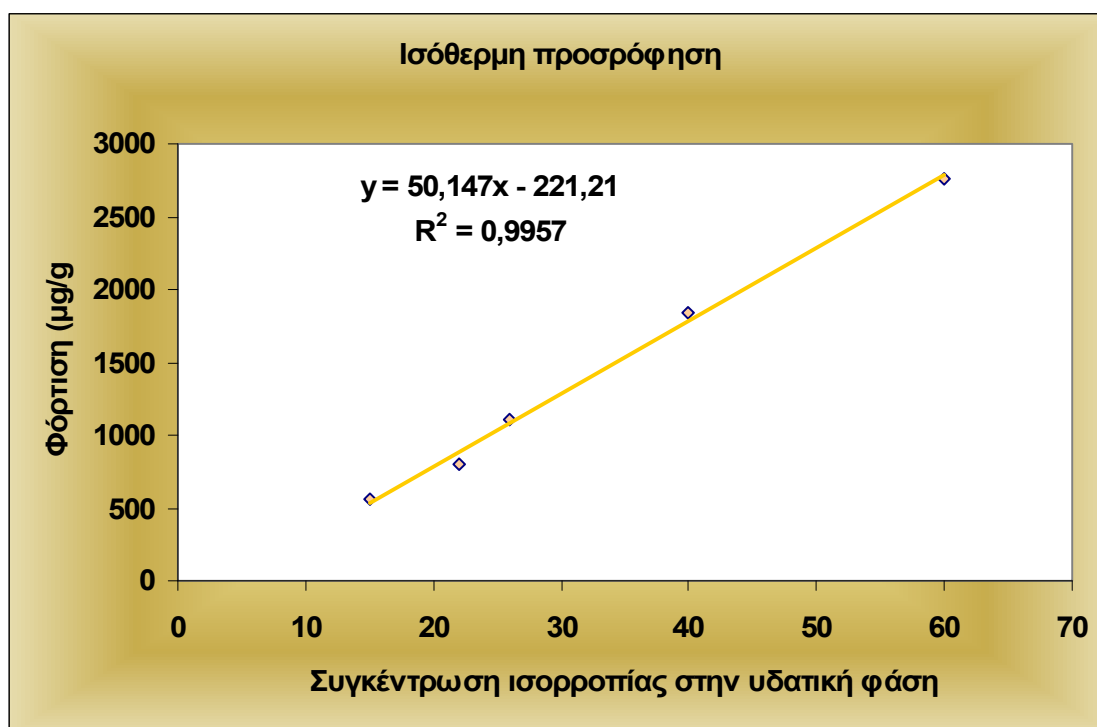
Σχήμα 4.6: Διάγραμμα συγκέντρωσης ενεϋλοφαινόλης συναρτήσει της συγκέντρωσης της βιομάζας ενεργού ιλύος.

Από το Σχήμα 4.6, παρατηρείται ότι η απομάκρυνση της ενεϋλοφαινόλης από τη βιομάζα της ενεργού ιλύος, γίνεται με επιτυχία καθώς η ουσία απομακρύνεται ακόμα και από το 1gr/L ενεργού ιλύος σε ποσοστό πάνω από 98%.

Για την κατασκευή της ισόθερμης, υπολογίζεται η φόρτιση Q (Πίνακας 4.5) και τα δεδομένα τοποθετούνται σε διάγραμμα (Σχήμα 4.7).

Πίνακας 4.5: Αποτελέσματα ισόθερμης προσρόφησης.

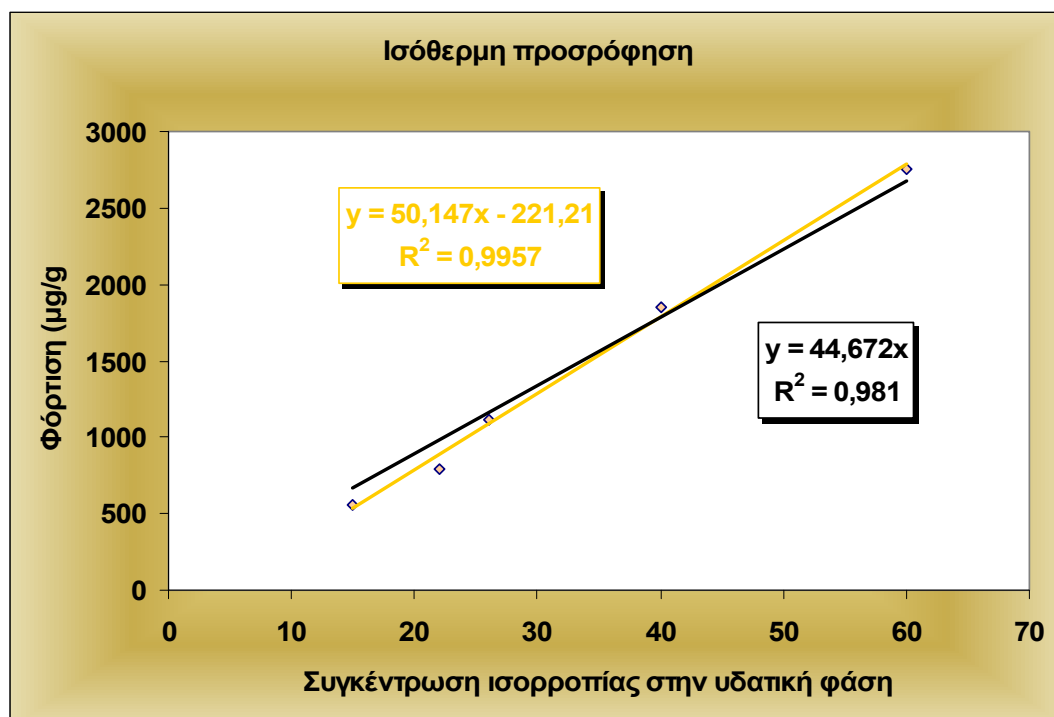
gr λάσπης/ lt	C liquid ppb	Q (μg/g)
1	61	5519
2	60	2760
3	40	1846,7
5	26	1110,8
7	22	794
10	15	556,5



Σχήμα 4.7: Ισόθερμη προσρόφησης.

Η προσροφητική δυναμικότητα της ενεργού ιλύος, όσον αφορά σε ένα συγκεκριμένο προσρόφημα, προκύπτει από την παραπάνω ισόθερμη για συγκέντρωση ισορροπίας στην υδατική φάση ίση με την αρχική συγκέντρωση του διαλύματος. Για την κατασκευή της παραπάνω ισόθερμης δε λήφθηκε υπόψη η φόρτιση που αφορούσε στο 1gr/L ενεργού ιλύος λόγω πιθανού πειραματικού σφάλματος.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί, εξετάζεται παράλληλα και η περίπτωση στην οποία η εξίσωση της ευθείας να διέρχεται από την αρχή των αξόνων. Η περίπτωση δηλαδή, όπου όλη η ποσότητα της ουσίας προσροφάται στη βιομάζα της ενεργού ιλύος και βάσει της θεωρίας ήταν το αναμενόμενο. Όμως, με το πέρας των πειραμάτων διαπιστώθηκε ότι μικρή ποσότητα της ενεύλοφαινόλης δε δύναται να προσροφηθεί. Συγκεκριμένα, από την εξίσωση στο Σχήμα 4.7 προκύπτει ότι η συγκέντρωση που δεν προσροφάται ανέρχεται στα 4,4 prb και υπολογίζεται μηδενίζοντας τη φόρτιση στην εξίσωση της ευθείας.



Σχήμα 4.8: Ισόθερμη προσρόφησης.

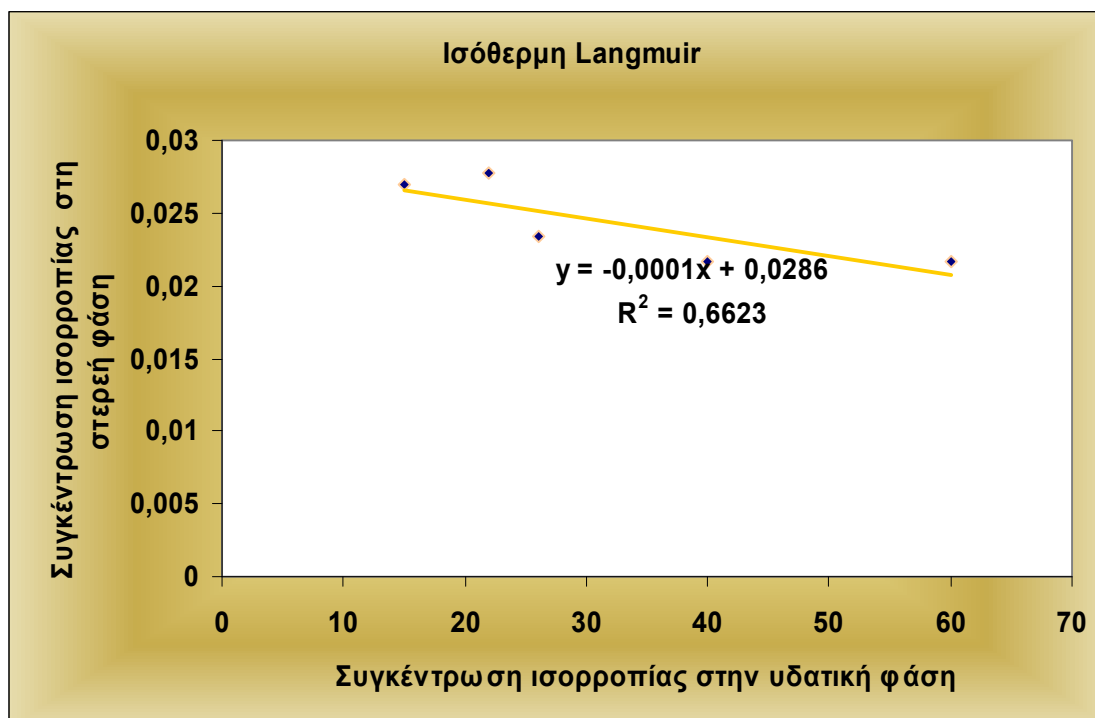
4.3.3 Ισόθερμη Langmuir

Τα αποτελέσματα της προσρόφησης των 20 ωρών για την κατασκευή της ισόθερμης Langmuir δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 4.5: Αποτελέσματα ισόθερμης Langmuir.

C liquid ppb	C/Q
60	0,021739
40	0,021661
26	0,023407
22	0,027708
15	0,026954

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η ισόθερμη Langmuir όπως προκύπτει από τα πειραματικά δεδομένα. Όπως φαίνεται, η ισόθερμη Langmuir παρουσιάζει αρνητική κλίση, ενώ βάσει της θεωρίας η κλίση αναμένονταν θετική γεγονός που μπορεί να οφείλεται στο ότι ο προσροφητής δεν διαθέτει ένα σταθερό αριθμό θέσεων προσρόφησης.



Σχήμα 4.9: Ισόθερμη Langmuir.

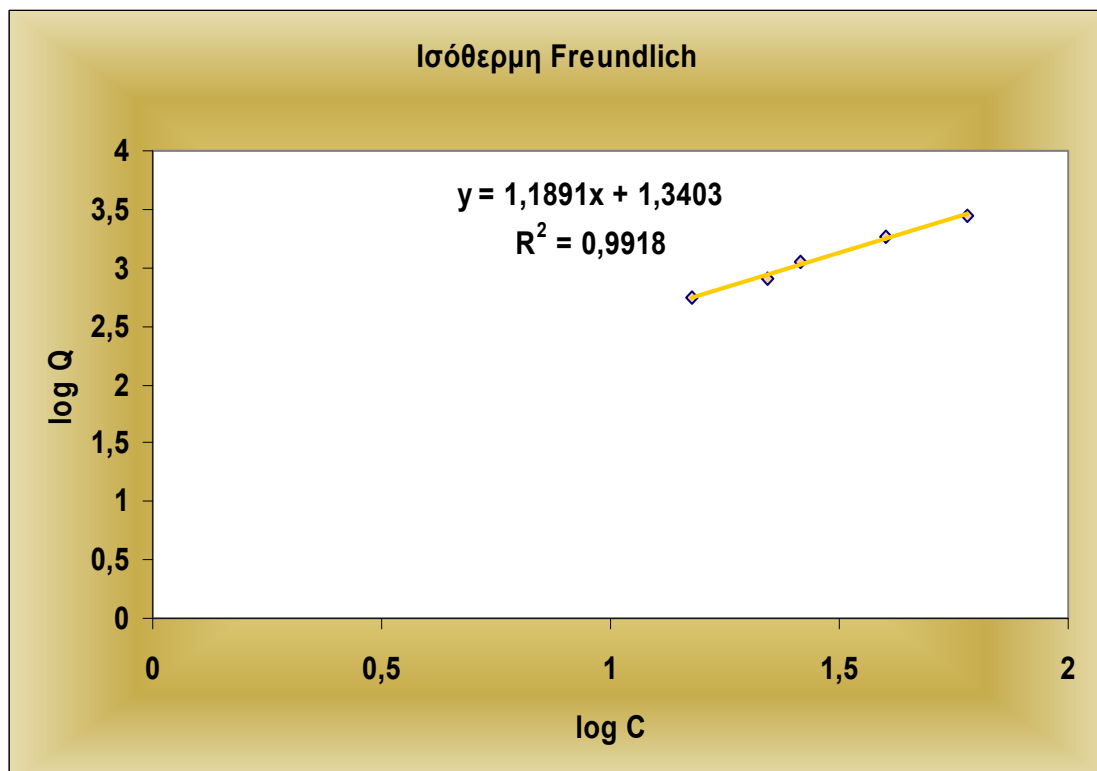
4.3.4 Ισόθερμη Freundlich

Τα αποτελέσματα της προσρόφησης των 20 ωρών για την κατασκευή της ισόθερμης, δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 4.5: Αποτελέσματα ισόθερμης Langmuir.

log C	log Q
1,778151	3,440909
1,60206	3,266389
1,414973	3,045636
1,342423	2,899821
1,176091	2,745465

Η ισόθερμη Freundlich, βλέπουμε από το παρακάτω διάγραμμα ότι είναι ευνοϊκή, καθώς η τιμή της παραμέτρου $\frac{1}{n}$ είναι μεγαλύτερη από τη μονάδα και συγκεκριμένα $1/n = 1.1891$.



Σχήμα 4.10 : Ισόθερμη Freundlich.

Σύμφωνα με τα δυο μοντέλα των ισόθερμων, Freundlich και Langmuir, το μοντέλο του Freundlich μπορεί να προσεγγίσει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα γιατί παρουσιάζει μεγαλύτερο συντελεστή διασποράς R^2 .

Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται συγκεντρωτικά οι τιμές των παραμέτρων και των τριών μοντέλων.

Πίνακας 4.5 : Παράμετροι τριών μοντέλων.

LANGMUIR			FREUNDLICH			ΓΡΑΜΜΙΚΗ	
Q	b	R^2	k	1/n	R^2	k	R^2
-10.000	-0,0035	0,6623	21,89	1,1891	0,9918	44,672	0,981

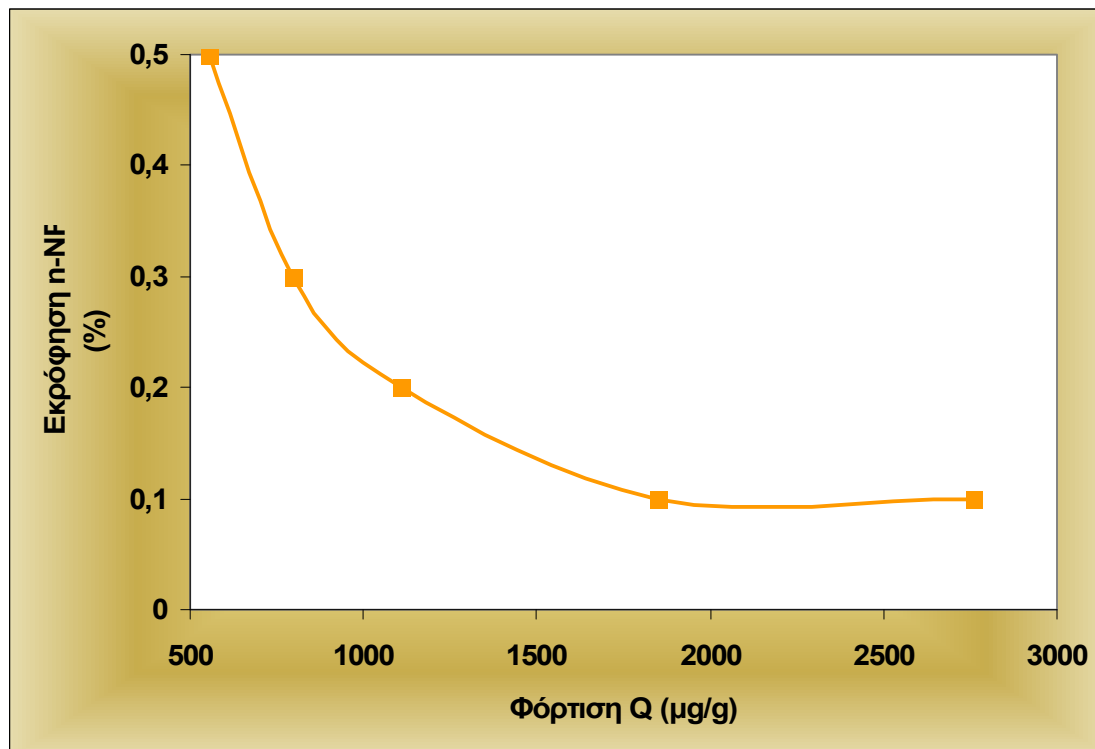
4.4 Αποτελέσματα εκρόφησης

Τα αποτελέσματα της εκρόφησης των 20 ωρών, δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 4.6 : Αποτελέσματα εκρόφησης.

Φίλτρο μεμβράνης από gr λάσπης/ lt	Φόρτιση Q (μg/g)	% Απομάκρυνση n-NP
2	2760	0.1
3	1846,7	0.1
5	1110,8	0.2
7	794	0.3
10	556,5	0.5

Τα παραπάνω αποτελέσματα εισάγονται στο γράφημα που ακολουθεί.



Σχήμα 4.11 : Αποτελέσματα εκρόφησης.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα, η αντίστροφη διαδικασία της προσρόφησης δεν επιτεύχθηκε. Συγκεκριμένα, όταν η φόρτιση των στερεών είναι 556,5 $\mu\text{g/g}$ παρατηρείται εκρόφηση μιας μικρής ποσότητας της ενεϋλοφαινόλης (0,5%), ενώ όταν αυξάνει η φόρτιση, σχεδόν όλη η ποσότητα της ουσίας κατακρατάται στη βιομάζα της ενεργού ιλύος (εκρόφηση 0,1%). Αυτό πιθανότατα οφείλεται στο γεγονός ότι όσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια στην οποία πραγματοποιείται η διεργασία της εκρόφησης, τόσο μικρότερη είναι η ποσότητα της ουσίας που εκροφάται.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Ο μηχανισμός της προσρόφησης εμφανίζεται να έχει σημαντική συμβολή στην απομάκρυνση της ενεύλοφαινόλης μέσω της βιομάζας της ενεργού ιλύος .

- Η κινητική της προσρόφησης της ενεύλοφαινόλης φάνηκε ότι είναι πολύ γρήγορη καθώς σε έξι μόλις ώρες επιτυγχάνεται 99% απομάκρυνση της ενεύλοφαινόλης.

- Η ισόθερμη προσρόφησης προσομοιάζεται ικανοποιητικά από το μοντέλο του Freundlich καθώς παρουσιάζει μεγάλο συντελεστή διασποράς R^2 . Ειδικά στην ισόθερμη Langmuir η μορφή που παρουσιάζει η καμπύλη οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο προσροφητής δε διαθέτει ένα σταθερό αριθμό θέσεων προσρόφησης.

- Όσον αφορά στην δυνατότητα εκρόφησης της ενεύλοφαινόλης από τη βιομάζα της ενεργού ιλύος, αποδείχθηκε πως το μεγαλύτερο μέρος της ποσότητας της ουσίας παραμένει στην ενεργό ιλύ και δεν εκροφάται.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

ΔΙΕΘΝΗΣ

2. Danish Environmental Protection Agency, 1999. The Institute of Food Safety and Toxicology Danish Veterinary and Food Administration. Elsa Nielsen, Grete Østergaard, Inger Thorup, Ole Ladefoged, Ole and Jens Erik Jernes. Toxicological Evaluation and Limit Values for Nonylphenol, Nonylphenol Ethoxylates, Tricresyl, Phosphates and Benzoic Acid.
<http://www.mst.dk/udgiv/Publications/1999/87-7909-566-6/pdf/87-7909-565-8.PDF>.
3. Kuruto-Niwa R., Nozawa R., Miyakoshi T., Shiozawa T., Terao Y., (2005), "Estrogenic activity of alkylphenols, bisphenol S, and their chlorinated derivatives using a GFP expression system", Environmental Toxicology and Pharmacology, p.121-130.
4. U.S. EPA. 2005. Aquatic Life Ambient Water Quality Criteria-Nonylphenol. Final. Office of Water, Office of Science and Technology, Washington, DC. EPA-822-R-05-005. Available for download at:
<http://www.epa.gov/waterscience/criteria/aqlife.html>.
6. Birkett W. J and J. N. Lester (2003), "Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Process", CRC Press LLC, London, U.K..
8. Fauser P., Vikelsøe J., Sørensen P. and Carlsen L. (2003), "Phthalates, nonylphenols and LAS in an alternately operated wastewater treatment plant—fate modelling based on measured concentrations in wastewater and sludge", Water Res., p. 1260-1295.
13. Jenkins D., Richard M., Daigger G. (1993), "Manual on the Causes and Control of Activated Sludge, Bulking and Foaming", 2nd Edition, Lewis Publishers, U.S.A..
14. Bitton G. (1999), "Wastewater Microbiology", Wiley and Sons, New York, USA.
15. Metcalf & Eddy, (2003), "Wastewater Engineering - Treatment and Reuse", International Edition, McGraw Hill, New York, U.S.A..
16. Pawliszyn J., Solid Phase Microextraction: Theory and Practice, Wiley-VCH, New York 1997.

17. Boyd-Boland A.A. and Pawliszyn B.J., (1996), "Solid-Phase Microextraction Coupled with High-Performance Liquid Chromatography for the Determination of Alkylphenol Ethoxylate Surfactants in Water", *Anal.Chem.*, p.1521-1529
18. Klontza E., Koukouraki E., Diamadopoulos E., (2005), "Determination of Nonylphenol Polyethoxylate Surfactants in Wastewater Samples with SPME/HPLC", The 4th International Conference "Instrumental Methods of Analysis, Modern Trends and Applications", Iraklion, Greece
19. Kositzi M., Poulios I., Malato S., Caceres J., Campos A., (2004), "Solar photocatalytic treatment wastewater", *Water Res.*, p. 1147-1154
21. APHA, American Public Health Association, Standard Methods for the Examination of water and wastewater. 18th Edition, APHA, AWWA & WEF, Washington, D.C., 1992
22. Hou S., Sun H., Gao Y., (2006), "Sorption of small metabolites of nonylphenol polyethoxylates in single and complex systems on aquatic suspended particulate matter", *Chemosphere*, p. 31-38
23. Nakada N., Tanishima T., Shinohara H., Kiri K., Takada H., (2006), "Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment", *Water Res.*, p. 3297-3303.
24. Carson R., *Silent Spring* (Boston: Houghton Mifflin, 1962)

ΕΛΛΗΝΙΚΗ

9. Γεντεκάκης Ι. "Φυσικές Διεργασίες", Εκδόσεις Πανεπιστημίου Πατρών, 1999
10. Γιδαράκος Ε., "Τεχνολογίες Αποκατάστασης Εδαφών και Υπογείων Υδάτων από Επικίνδυνους Ρύπους", Εκδόσεις Ζυγός
11. Διαμαντόπουλος Ε., "Χημικές Διεργασίες στην Επεξεργασία νερού και Υγρών Αποβλήτων", Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2004

ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ

1. <http://toxnet.nlm.nih.gov/>
7. <http://www.ec.gc.ca/NOPP/docs/rpt/npeMills/en/subs.cfm>
20. <http://www.wikipedia.org/>

7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας 1: Μετρήσεις των εμβαδών της κορυφής της ενεϋλοφαινόλης για συγκέντρωση 10 ppb.

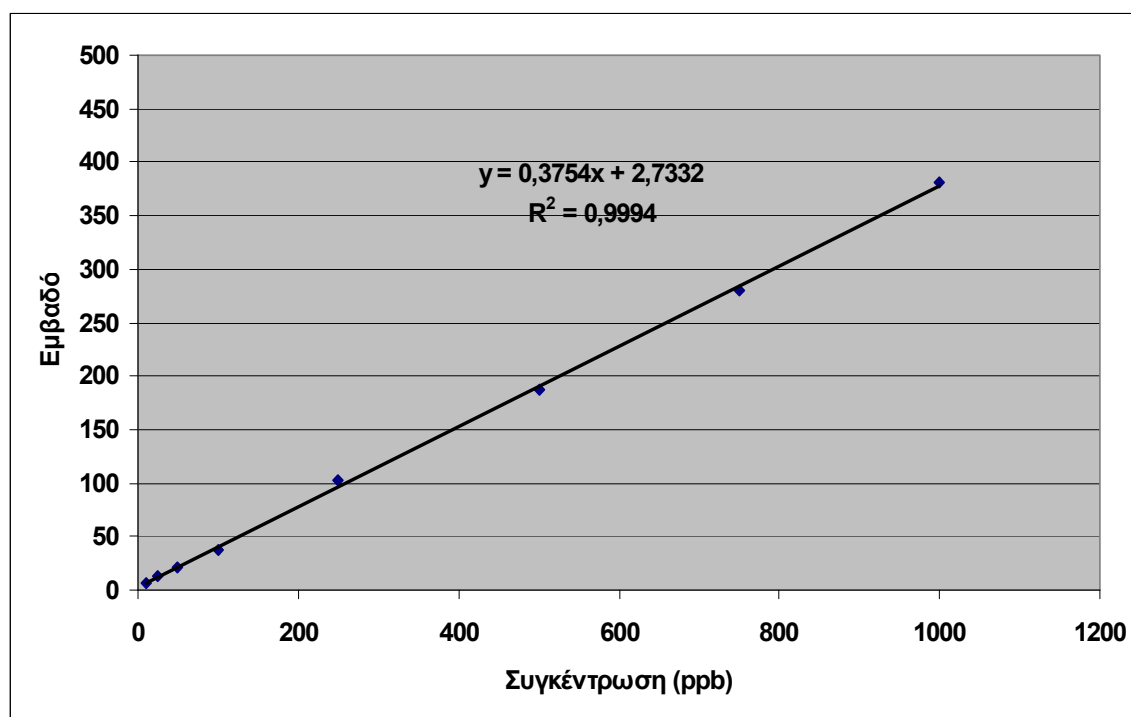
		10	PPB		
x avrg	s	x avrg	RSD	LOQ	LOD
5,8	1,150904	8,169419	14,08795	11,50904	3,452712
Area	Conc				
5,6	7,636654				
5,4	7,103889				
6,2	9,234949				
5,2	6,571124				
5,8	8,169419				
6,4	9,767714				
6	8,702184				

Πίνακας 2: Μετρήσεις των εμβαδών της κορυφής της ενεϋλοφαινόλης για συγκέντρωση 100 ppb.

	100	PPB	
x avrg	s	x avrg	RSD
38	11,38548	93,94459	12,11935
Area	Conc		
33,9	83,02291		
36,6	90,21524		
35,1	86,2195		
38	93,94459		
38,4	95,01012		
46	115,2552		

Πίνακας 3: Μετρήσεις των εμβαδών της κορυφής της ενεϋλοφαινόλης για συγκέντρωση 100 ppb.

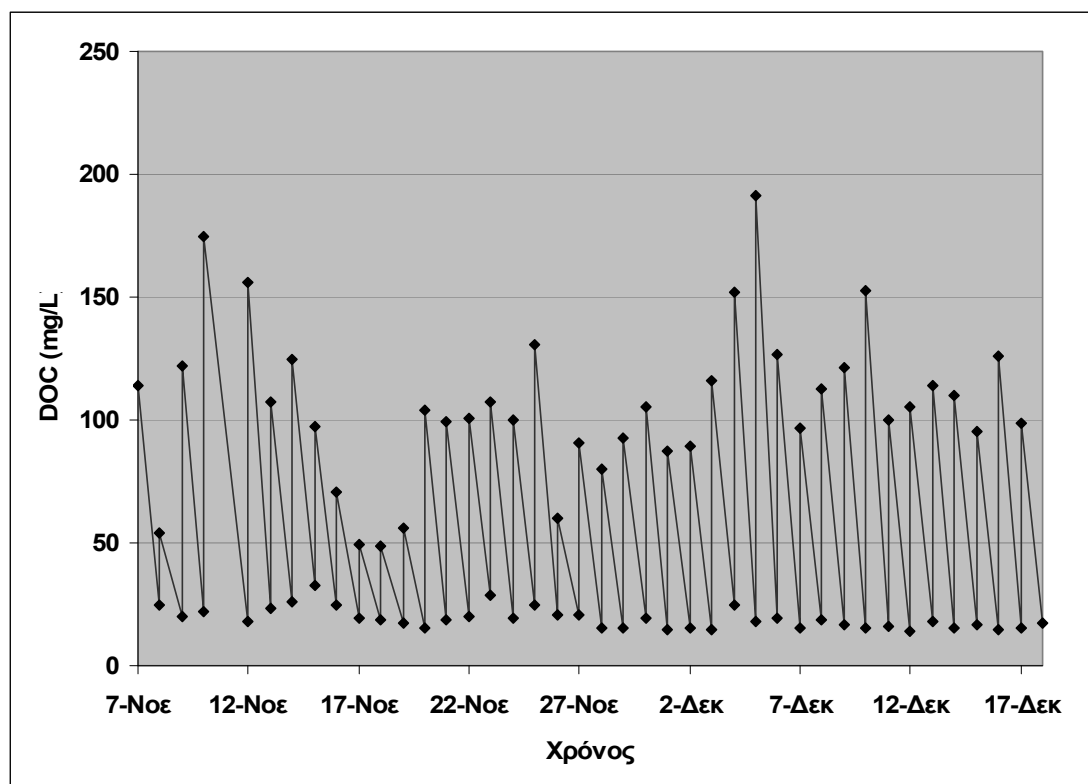
	500	PPB	
x avrg	s	x avrg	RSD
187,8	67,5644	492,9856	13,70515
Area	Conc		
193,5	508,1694		
164,8	431,7176		
173	453,561		
161,3	422,3942		
220	578,7608		
214,2	563,3106		



Σχήμα 1: Ευθεία βαθμονόμησης.

Πίνακας 4: Παρεχόμενο και υπολειπόμενο DOC κατά τη διάρκεια του πειράματος.

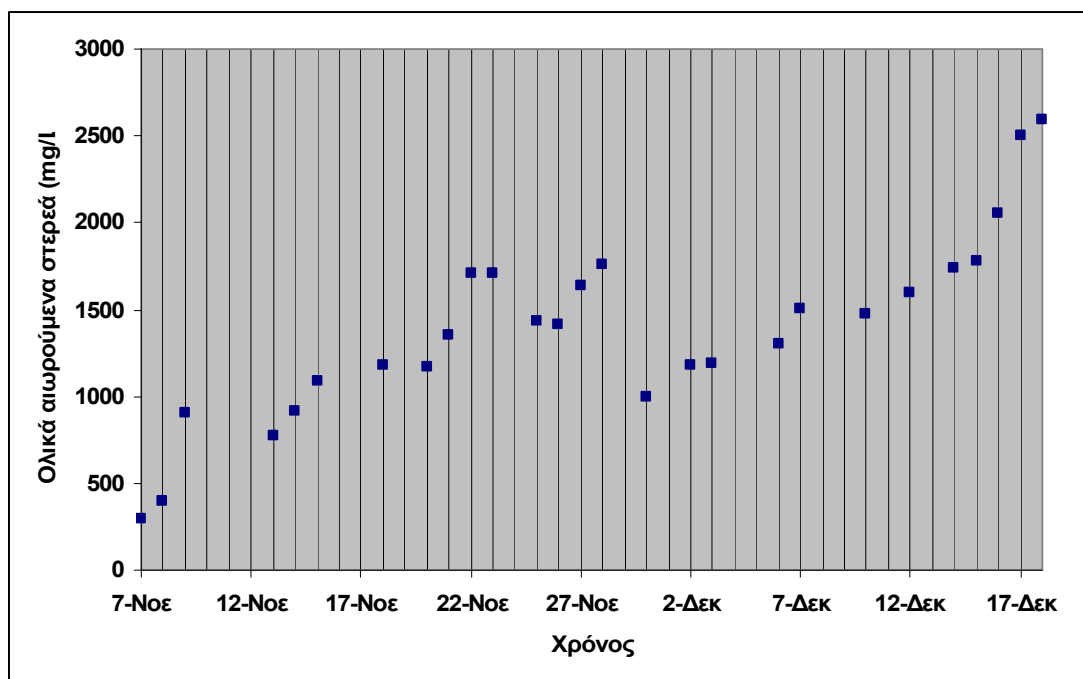
Χρόνος	Υπολειπόμενο DOC mg/L	Παρεχόμενο DOC mg/L
7-Νοε	0	113,8
8-Νοε	24,34	54,16
9-Νοε	19,9	122,2
10-Νοε	21,89	174,9
12-Νοε	18,31	155,97
13-Νοε	23,08	107,6
14-Νοε	25,72	125
15-Νοε	32,59	97,6
16-Νοε	24,41	70,63
17-Νοε	19,62	49,36
18-Νοε	18,59	48,51
19-Νοε	17,25	55,96
20-Νοε	15,5	104,32
21-Νοε	18,6	99,49
22-Νοε	20,2	100,78
23-Νοε	28,56	107,47
24-Νοε	19,08	99,67
25-Νοε	24,58	130,56
26-Νοε	20,71	59,89
27-Νοε	20,8	90,8
28-Νοε	15,22	79,8
29-Νοε	15,3	93
30-Νοε	19,39	105,59
1-Δεκ	13,59	100,95
2-Δεκ	14,57	87,35
3-Δεκ	15,04	89,34
4-Δεκ	14,94	115,8
5-Δεκ	24,59	152,12
6-Δεκ	17,92	191,04
7-Δεκ	19,59	126,72
8-Δεκ	15,16	97
9-Δεκ	18,55	112,15
10-Δεκ	16,87	121,31
11-Δεκ	15,13	152,45
12-Δεκ	16,03	99,84
13-Δεκ	13,81	105,61
14-Δεκ	17,92	114,15
15-Δεκ	15,16	110,22
16-Δεκ	16,82	95,65
17-Δεκ	14,81	126,22
18-Δεκ	15,12	98,55



Σχήμα 2: Τιμές DOC κατά τη διάρκεια του πειράματος.

Πίνακας 5: Μετρήσεις ολικών αιωρούμενων στερεών.

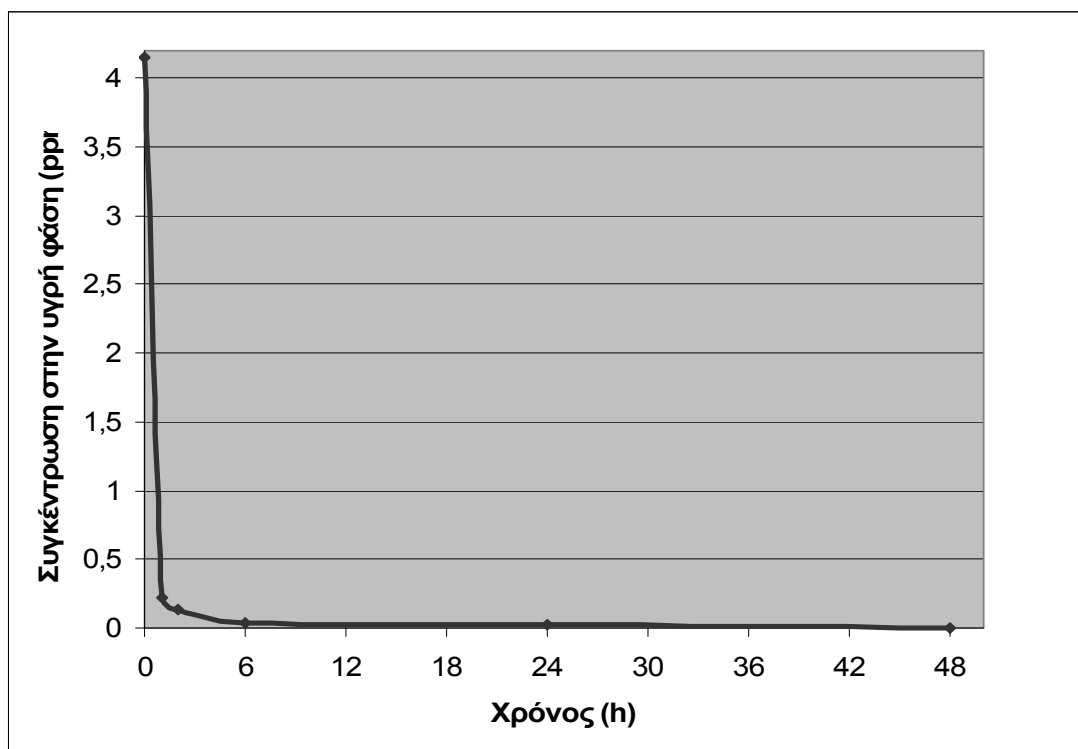
7-Νοε	290
8-Νοε	397
9-Νοε	901
13-Νοε	768
14-Νοε	918
15-Νοε	1093
18-Νοε	1178
20-Νοε	1173
21-Νοε	1353
22-Νοε	1704
23-Νοε	1711
25-Νοε	1431
26-Νοε	1412
27-Νοε	1640
28-Νοε	1760
30-Νοε	1000
2-Δεκ	1180
3-Δεκ	1188
6-Δεκ	1300
7-Δεκ	1504
10-Δεκ	1476
12-Δεκ	1595
14-Δεκ	1741
15-Δεκ	1956
16-Δεκ	2120
17-Δεκ	2058
18-Δεκ	2595



Σχήμα 3: Ανάπτυξη ολικών αιωρούμενων στερεών.

Πίνακας 6: Αποτελέσματα κινητικού πειράματος προσρόφησης.

time (h)	ppm
0	4,15
1	0,22
2	0,14
6	0,04
24	0,02
48	<0,01

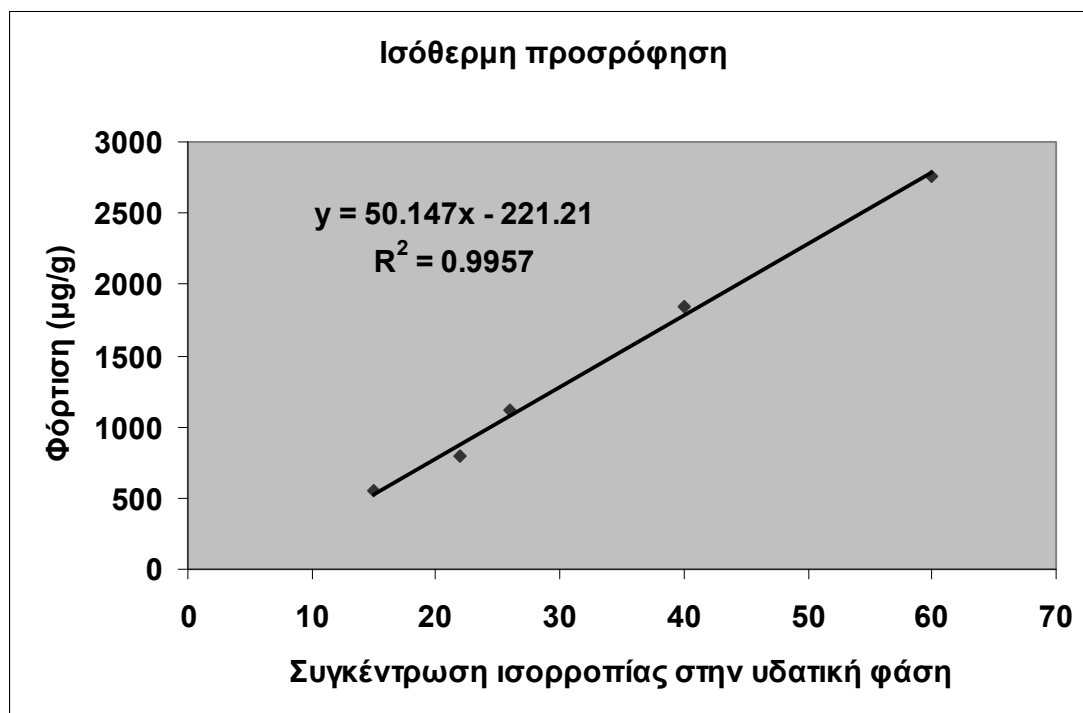


Σχήμα 4: Αποτελέσματα κινητικού πειράματος προσρόφησης.

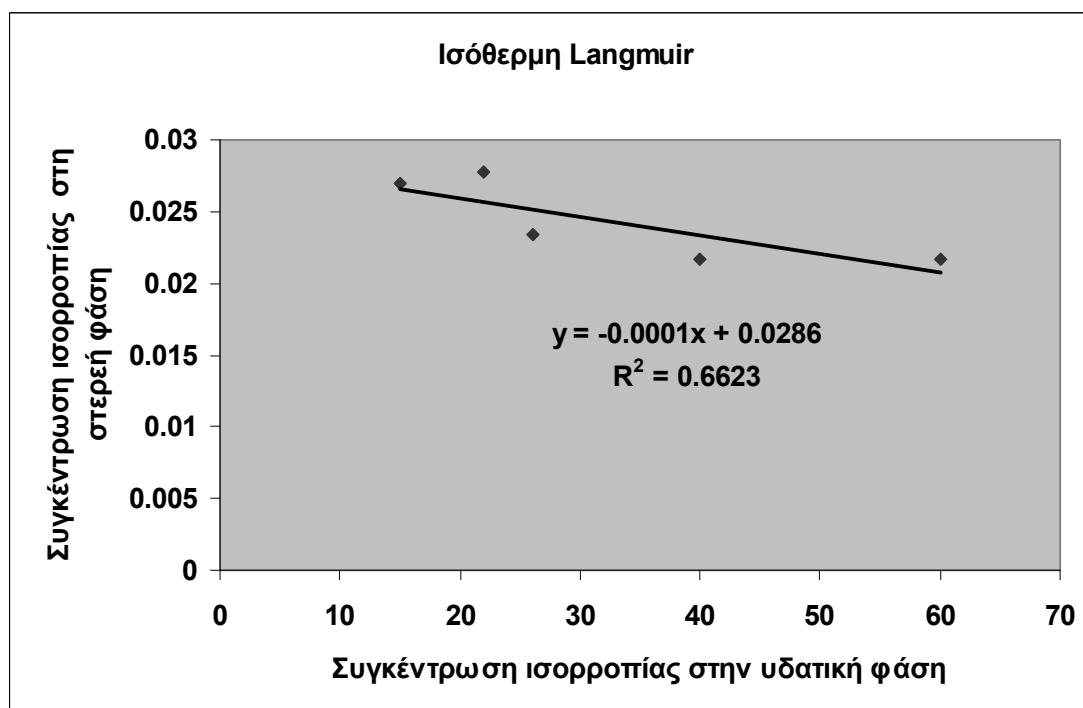
Πίνακας 7: Υπολογισμοί παραμέτρων για την κατασκευή της ισόθερμης προσρόφησης, της ισόθερμης Langmuir και της ισόθερμης Freundlich.

C προσρ (ppb)	gr λάσπης / lt	C liquid ppb	Q (μg/g)	C/Q	log C	log Q
5519	1	61	5519	0,011053	1,78533	3,74186
5520	2	60	2760	0,021739	1,778151	3,440909
5540	3	40	1846,7	0,021661	1,60206	3,266389
5554	5	26	1110,8	0,023407	1,414973	3,045636
5558	7	22	794	0,027708	1,342423	2,899821
5565	10	15	556,5	0,026954	1,176091	2,745465

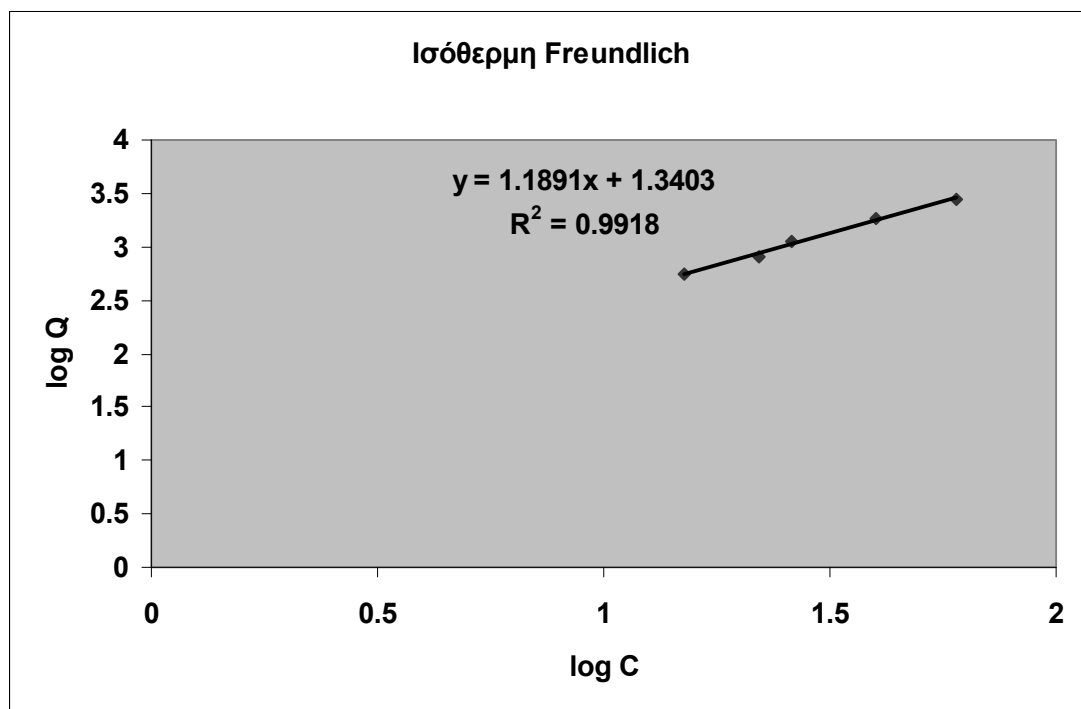
* Για την κατασκευή των διαγραμμάτων της Ισόθερμης Προσρόφησης, της Ισόθερμης Langmuir καθώς και της Ισόθερμης Freundlich, δεν ελήφθησαν υπόψη οι τιμές που αφορούν στο 1gr λάσπης /L λόγω πιθανού πειραματικού σφάλματος.



Σχήμα 5: Ισόθερμη Προσρόφησης



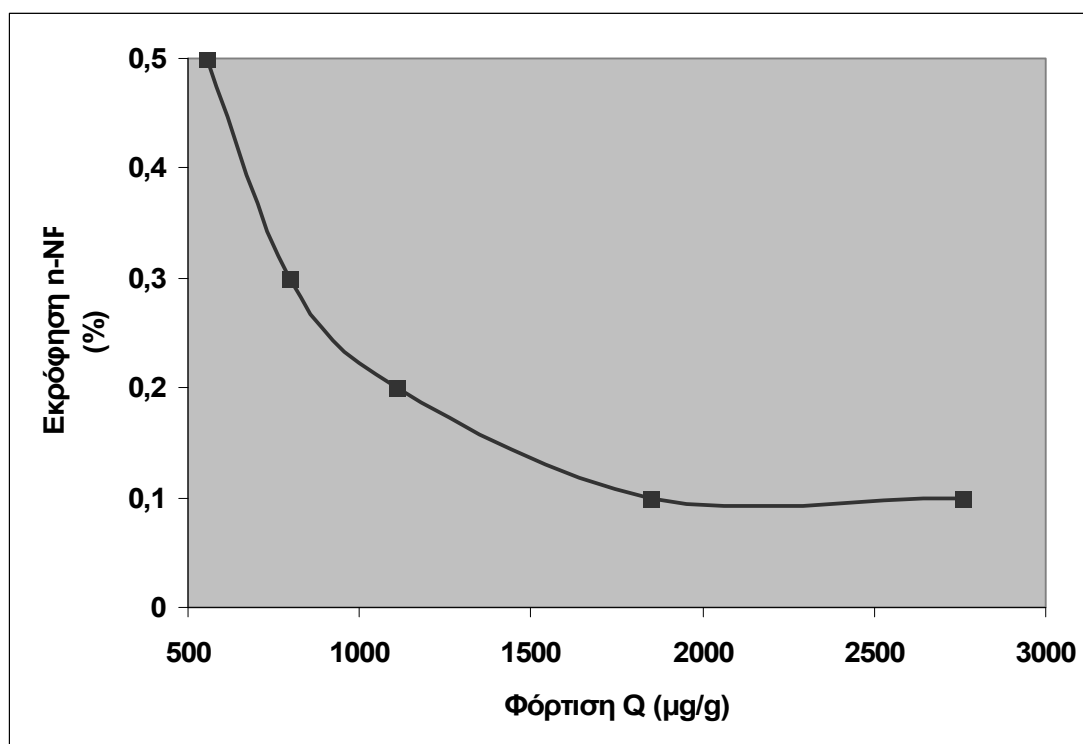
Σχήμα 6: Ισόθερμη Langmuir



Σχήμα 7: Ισόθερμη Freundlich

Πίνακας 8: Αποτελέσματα πειράματος εκρόφησης.

Φίλτρο μεμβράνης από gr λάσπης/ lt	Φόρτιση Q (μg/g)	% Απομάκρυνση n-NP
1	5519	0.1
2	2760	0.1
3	1846,7	0.1
5	1110,8	0.2
7	794	0.3
10	556,5	0.5



Σχήμα 8: Αποτελέσματα εκρόφησης.

** Για την κατασκευή του διαγράμματος , δεν ελήφθησε υπόψη η τιμή που αφορά στο 1gr λάσπης /L.