

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΗΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ
ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
‘ΕΛΕΓΧΟΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΕΙΔΩΝ (ΒΤΕΧ, ΤΑΜΕ,
ΜΤΒΕ) ΚΑΙ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΛΙΜΝΩΝ,
ΘΑΛΑΣΣΩΝ ΚΑΙ ΔΙΚΤΥΩΝ ΥΔΡΕΥΣΗΣ’

ΚΙΓΚΑΣ ΧΡΗΣΤΟΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΓΙΔΑΡΑΚΟΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)

ΠΕΤΡΟΣ ΓΚΙΚΑΣ

ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΞΕΚΟΥΚΟΥΛΩΤΑΚΗΣ

ΧΑΝΙΑ 2013

**Στους γονείς μου Σπύρο και Ελπίδα,
στην αδελφή μου Ξανθή-Σταυρούλα,**

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω κάποιους ανθρώπους των οποίων η συμβολή ήταν καθοριστική για την εκπόνησή της.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Ευάγγελο Γιδαράκο, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε στην ανάθεση του θέματος και την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το αντικείμενο αυτό. Καθ' όλη την διάρκεια της εργασίας μου υπήρξε πάντα πρόθυμος να με βοηθήσει με οποιοδήποτε πρόβλημα-απορία πρόεκυπτε.

Τις ευχαριστίες μου επίσης θα ήθελα να δώσω στον κύριο Πέτρο Γκίκα και στον κύριο Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη ,που με τιμούν με την παρουσία τους στην εξεταστική επιτροπή .

Επιπλέον, οφείλω να ευχαριστήσω το προσωπικό του εργαστηρίου “Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων απόβλητων” για τη συνεργασία τους κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Ευχαριστώ ιδιαίτερα, την βοηθό εργαστηρίου Καστανάκη Ελένη , της οποίας η συμβολή στις αναλύσεις των πειραμάτων ήταν πολύτιμη.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογενειά μου αλλά και τους συμφοιτητές μου για την ηθική υποστήριξή τους καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία είχε σκοπό να ελέγξει τυχόν ρύπανση από βαρέα μέταλλα, όπως Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg, Pb, πετρελαϊκούς ρύπους (BTEX, MTME, TAME) και από θρεπτικά συστατικά, όπως νιτρικά, αμμωνιακά και φωσφορικά ιόντα σε δείγματα υδάτων που προέρχονταν από δίκτυα ύδρευσης, από θάλασσας και από λίμνης

Για την μέτρηση των πετρελαϊκών ρύπων έγινε προσαρμογή της μεθόδου μικροεκχύλισης στερεής φάσης (SPME) που έχει αναπτυχτεί για μετρήσεις σε δείγματα πετρελαιοειδών όπως BTEX, TAME και MTBE. Επίσης, έγινε σύγκριση όλων των αποτελεσμάτων με την Ευρωπαϊκή και την Ελληνική Νομοθεσία.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δεν υφίσταται κανένα πρόβλημα ρύπανσης για τα συγκεκριμένα δείγματα, αφού οι εξεταζόμενοι παράμετροι διαπιστώθηκαν να κυμαίνονται κάτω από τα θεσμοθετημένα από την νομοθεσία όρια.

ABSTRACT

The aim of this thesis was to check any pollution by heavy metals such as (Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg, Pb), oil pollutants (BTEX, MTME, TAME) and nutrients such as nitrates, ammonium and phosphate ions in water samples taken from, sea, lake and city water networks

A solid phase microextraction (SPME) method has been adapted for the measurement of oil pollutants. The method was developed for measurements of BTEX, TAME MTBE in petroleum samples and all results are compared with the European and the Greek Legislation.

The results showed that there is no pollution problem for the tested samples, since all parameters examined were found to be below legislative limits.

Περιεχόμενα

Εισαγωγή

Ρύπανση Υδάτων	6
Αγροτική ρύπανση	9
Βιομηχανική ρύπανση	9
Ρύπανση υπόγειων υδάτων	10
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο	
Ρύπανση από Βαρέα μέταλλα	12
1.1 Βαρέα μέταλλα σε επιφανειακά νερά	12
1.2 Βαρέα μέταλλα σε Θαλύσια περιβάλλοντα	12
1.3 Βαρέα μέταλλα σε δίκτυα ύδρευσης	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο	
Ρύπανση από θρεπτικά	16
2.1 Γενικά στοιχεία	16
2.1.1 pH	17
2.1.2 Νιτρικά Ιόντα	18
2.1.3 Αμμωνιακά ιόντα	19
2.1.4 Φωσφορικά ιόντα	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο	
Ρύπανση από πετρελαιοειδή	21
Γενικά	21
3.1 BTEX	21
3.1.1. Βενζόλιο	21
3.1.2 Τολουόλιο	25
3.1.3 Αιθυλο-βενζόλιο	27
3.1.4.. Ξυλόλιο ή Ξυλένιο	29
3.2 MtBE	31
3.3. TAME	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ^ο	35
4.1 Μέθοδος μικροεκχύλισης στερεής φάσης	35
4.2. Προσαρμογή της μεθόδου για των υπολογισμό των συγκεντρώσεων πετρελαϊκών ρύπων.	42
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ^ο	45
5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	45
5.1 Σημεία συλλογής των υπό εξέταση δειγμάτων	48
5.2 ΕΞΕΛΕΚΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ ΤΗΣ ΠΡΑΓΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ	48
5.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ-ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ –ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ	49
5.3.1 Προσδιορισμός pH	49
5.3.2. Προσδιορισμός Χημικών Παραμέτρων	49
5.3.3 Μέτρηση Συγκέντρωσης Βαρέων Μετάλλων	52
5.3.4. Μέτρηση Συγκέντρωσης Πετρελαϊκών Ρύπων (BTEX, MTBE, TAME)	57
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ^ο	
6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ –ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ	65
6.1 Φυσιοχημικά Χαρακτηριστικά	65
6.2 Συγκεντρώσεις Χημικών Ενώσεων και Στοιχείων	66
6.3 Συγκεντρώσεις Βαρέων Μετάλλων	72
6.4 Συγκεντρώσεις Πετρελαϊκών Ρύπων	75

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ^ο	
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	79
7.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	79
7.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	80
Βιβλιογραφία	81
Παράρτημα	83
Αποτελέσματα αναλύσεων δειγμάτων για πετρελαϊκούς ρύπους (BTEx MTBE ΚΑΙ TAME) στο GC-MS	86

Εισαγωγή:

Ρύπανση υδάτων

Η ρύπανση υπογείων υδάτων από διαφορετικές μορφές πετρελαιοειδών, όπως π.χ. από βενζίνη και κηροζίνη απαντάται σε αμέτρητα πεδία, και το οποίο συνδέεται με την ευρύτερη χρήση τέτοιου είδους προϊόντων. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον αποτελεί και το γεγονός αυτού του είδους πετρελαϊκοί ρύποι απαντώνται συχνά, όχι μόνο σε υδροφορείς που βρίσκονται κοντά σε μεγάλες βιομηχανικές εγκαταστάσεις, αλλά και σε περιβαλλοντικά αναβαθμισμένες περιοχές [1].

Οι πηγές ρύπανσης του εδάφους και κατ'επέκταση των υπογείων υδάτων είναι πολλές και σχετίζονται με διαφορετικές κατηγορίες ρύπων, που απαιτούν αντίστοιχα διαφορετικό χειρισμό.

Μεταξύ των κυρίων πηγών ρύπανσης του υπεδάφους ενδεικτικά αναφέρονται οι ακόλουθες [1]:

- Υπόγειες δεξαμενές αποθήκευσης
- Ρυπασμένα επιφανειακά ύδατα
- Πηγάδια απόρριψης αποβλήτων
- Σηπτικά συστήματα

Υπόγειες δεξαμενές αποθήκευσης

Οι υπόγειες δεξαμενές αποθήκευσης διαφόρων προϊόντων (π.χ. βενζίνης) αποτελούν μια από τις πλέον χαρακτηρίστηκες πηγές ρύπανσης. Τόσο στη βιομηχανία (π.χ. σε διυλιστήρια πετρελαίου, εργοστάσια παραγωγής βαφών, χημικών διαλυτών και φυτοφαρμάκων, κα.), όσο και στις ιδιωτικές μικρές επιχειρήσεις (π.χ. βενζινάδικα) χρησιμοποιούνται ευρέως δεξαμενές αποθήκευσης προϊόντων, οι οποίες είναι δύσκολο να ελεγχθούν ως προς κάποια πιθανή αστοχία. Χαρακτηριστικά, η αμερικανική υπηρεσία προστασίας περιβάλλοντος EPA τονίζει ότι 1 στις 4 δεξαμενές αποθήκευσης πετρελαίου και προϊόντων αυτού παρουσιάζουν κάποια στιγμή της ζωής τους διαρροή, απελευθερώνοντας μεγάλες ποσότητες επικίνδυνων ουσιών στο υπέδαφος [1].

Ρυπασμένα επιφανειακά ύδατα

Με δεδομένη την αλληλεπίδραση και την επικοινωνία των επιφανειακών και των υπογείων υδάτων, είναι εμφανής η πιθανότητα επιβάρυνσης των υδροφορέων από ποτάμια ή λίμνες που επικοινωνούν με αυτούς και περιέχουν ρύπους. Ομολογουμένως, η ρύπανση των επιφανειακών υδάτων είναι πιο εύκολη, λόγω της μεγάλης έκθεσής τους στον άνθρωπο και στις δραστηριότητές του. Επομένως, η εισαγωγή ρύπων σε ποτάμια και λίμνες καθιστά δυνατή τη μεταφορά αυτών στα υπόγεια ύδατα, δημιουργώντας ευρύτερο και πολυπλοκότερο πρόβλημα ρύπανσης και αναγκαίας αποκατάστασης [1].

Πηγάδια απόρριψης αποβλήτων

Αν και στην Ελλάδα η χρήση πηγαδιών για την απόρριψη αποβλήτων δεν αποτελεί διαδεδομένη πρακτική (τουλάχιστον επίσημα και με τρόπο οργανωμένο), στο εξωτερικό (π.χ. στις ΗΠΑ) συνηθίζεται η απόρριψη αστικών και βιομηχανικών λυμάτων ή και ακόμη και υγρών επικίνδυνων ή ραδιενεργών αποβλήτων σε βαθιά πηγάδια. Στόχος είναι η μεταφορά τους σε μεγάλο βάθος στο υπέδαφος, όπου δεν υπάρχει υπόγειος υδροφορέας ή όπου η γεωλογία αποτρέπει την οποιαδήποτε μεταφορά τους και επαφή τους με αποθέματα νερού. Όπως έχει όμως αποδειχθεί πολλές φορές η πλήρης πρόβλεψη της τύχης τους στο υπέδαφος και η λεπτομερής γνώση των επικρατούντων γεωλογικών χαρακτηριστικών είναι ιδιαίτερα δύσκολη με αποτέλεσμα την σημαντική επιβάρυνση των υπογείων υδάτων και του υπεδάφους σε ακτίνα πολλών χιλιομέτρων από το σημείο απόρριψης των αποβλήτων [1].

Σηπτικά συστήματα

Με τον όρο σηπτικές δεξαμενές -συστήματα εννοούνται κατά κύριο λόγο οι μέχρι πρότινος ευρέως χρησιμοποιούμενοι « βόθροι » και οι σωληνώσεις μεταφοράς των αστικών λυμάτων σε αυτούς. Τέτοιου είδους συστήματα αποθήκευσης των παραγόμενων αστικών λυμάτων υπήρχαν σε όλα σχεδόν τα σπίτια, παρουσιάζοντας σημαντικές διαρροές και προκαλώντας σημαντική επιβάρυνση του εδάφους και των υπογείων υδροφορέων [1].

Αγροτική ρύπανση

Η ρύπανση που προκαλείται στα νερά από τις γεωργικές δραστηριότητες αφορά τη ρύπανση από τα λιπάσματα που έχει σχέση με τον ευτροφισμό των νερών, καθώς και τη ρύπανση φυτοφαρμάκων. Η ρύπανση αυτή φτάνει στα επιφανειακά νερά μέσω της επιφανειακής απορροής με τα νερά της βροχής, ή με την επικοινωνία με τα υπόγεια νερά που εν τω μεταξύ έχουν ρυπανθεί από τη στράγγιση των νερών άρδευσης των αγρών[1].

Βιομηχανική ρύπανση

Αποτελούν τις υγρές βιομηχανικές απορροές (νερό ή παραπροϊόντα) που σχετίζονται με την παραγωγική διαδικασία της βιομηχανίας. Η βιομηχανική ρύπανση που επιβαρύνει τα νερά της Ελλάδας είναι:

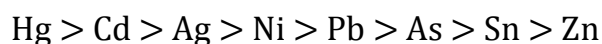
- Οργανική, με επιπτώσεις στην κατανάλωση οξυγόνου των νερών, όπως από τις βιομηχανίες τροφίμων που είναι ανεπτυγμένες στην Ελλάδα (βιομηχανίες παστερίωσης γάλατος, σφαγεία).
- Ρύπανση με θρεπτικά, με επιπτώσεις την εμφάνιση ευτροφισμού στα νερά όπως από βιομηχανίες λιπασμάτων ή βιομηχανίες επίσης.
- Ρύπανση με βαρέα μέταλλα, όπως από χημικές βιομηχανίες και βυρσοδεψεία.
- Θερμική ρύπανση από νερά ψύξης.

Ρύπανση από βαρέα μέταλλα

Ο όρος βαρέα μέταλλα αναφέρεται στα μεταλλικά στοιχεία που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο από αυτό του σιδήρου. Ορισμένα από τα βαρέα μέταλλα, όπως ο χαλκός, το μαγγάνιο, το κοβάλτιο, ο ψευδάργυρος είναι απαραίτητα συστατικά των κυττάρων σε ελάχιστες ποσότητες και μαζί με άλλες κατηγορίες στοιχείων είναι γνωστά ως ιχνοστοιχεία. Όταν όμως βρεθούν σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις γίνονται τοξικά και επικίνδυνα. Άλλα μέταλλα όπως ο μόλυβδος, το κάδμιο και ο υδράργυρος είναι τοξικά στους βιολογικούς ιστούς σε οποιαδήποτε συγκέντρωση.

Τοξικά και επικίνδυνα είναι και ορισμένα μεταλλοειδή, όπως είναι το αρσενικό, το σελήνιο, το τελλούριο και αντιμόνιο. Τα στοιχεία αυτά εξετάζονται μαζί με τα βαρέα μέταλλα.

Τα βαρέα μέταλλα έχουν ταξινομηθεί από την εθνική ακαδημία επιστημών των Η.Π.Α., με βάση την τοξικότητά τους στα ψάρια, τις μακροχρόνιες επιδράσεις, τη βιοσυσσώρευση και την επικινδυνότητα στον άνθρωπο, με την εξής σειρά:



Τα βαρέα μέταλλα δεν δημιουργούνται, ούτε αποικοδομούνται από βιολογικές διεργασίες, αλλά παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα και συσσωρεύονται. Επίσης μετασχηματίζονται από μια χημική μορφή σε κάποια άλλη [2].

1.1 Βαρέα μέταλλα σε επιφανειακά νερά

Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα επιφανειακά και τα υπόγεια ύδατα αυξάνονται συνεχώς τα τελευταία χρόνια. Οι πηγές ρύπανσης των υδάτινων πόρων σχετίζονται τόσο με τις φυσικές διεργασίες όσο και με τις δραστηριότητες του ανθρώπου. Οι βασικές φυσικές διεργασίες που συμβάλλουν στην ρύπανση αυτή, είναι η χημική αποσάθρωση των πετρωμάτων και των ορυκτών καθώς και η έκπλυση των εδαφών. Οι διεργασίες αυτές ελέγχονται σημαντικά από βιολογικούς και μικροβιολογικούς παράγοντες. Οι ανθρωπογενείς πηγές των βαρέων μετάλλων οφείλονται κυρίως στις μεταλλουργικές δραστηριότητες, στις

βιομηχανίες και στα αστικά λύματα. Τα κυριότερα ιχνοστοιχεία - μέταλλα που ρυπαίνουν με την παρουσία τους τα ύδατα είναι τα ακόλουθα: As, Au, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Nb, Ni, Pb, Se, Sr & Zn.

Τα περισσότερα βαρέα μέταλλα δεν παραμένουν σε διαλυτές μορφές για μεγάλο χρονικό διάστημα στα νερά, αλλά βρίσκονται κυρίως σαν αιωρούμενα κolloειδή ή προσροφώνται στην οργανική ουσία και την άργιλο ή απορροφώνται από τις ρίζες των υδροβίων φυτών. Το φυτοπλαγκτόν και τα ανώτερα υδρόβια φυτά συγκεντρώνουν βαρέα μέταλλα στους ιστούς τους εκλεκτικά, με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα νερά να ελαττώνονται κάποιες εποχές και να αυξάνεται η διαλυτότητά τους κατά τη σήψη των φυτών[4].

1.2 Βαρέα μέταλλα σε Θαλάσσια περιβάλλοντα

Τα βαρέα μέταλλα είναι μια όχι ορατή αλλά σημαντική μορφή ρύπανσης για το θαλάσσιο περιβάλλον εξαιτίας της τοξικότητάς τους.

Τα βαρέα μέταλλα σχετίζονται με πλήθος ανθρωπίνων δραστηριοτήτων.

Η χρήση τους απαντάται στη χημική βιομηχανία όπως: βιομηχανίες παράγωγης χρωμάτων, φωτογραφικών υλικών, ηλεκτρονικού υλικού, παρασιτοκτόνων, συσσωρευτών, πυρομαχικών, μεταλλουργεία κλπ, όπου χρησιμοποιούν σε διάφορες ποσότητες ενώσεις που περιέχουν βαρέα μέταλλα είτε σαν πρώτη υλη είτε σαν καταλύτες.

Επίσης, πολλές βιομηχανίες χρησιμοποιούν χάλκινους σωλήνες για την ψύξη των μηχανημάτων τους και λόγω της διάβρωσης σημαντικές ποσότητες χαλκού οδηγούνται στη θάλασσα κατά την έξοδο του νερού από το σύστημα ψύξης.

Ακόμη η χρήση μόλυβδου στην βενζίνη έχει σαν αποτέλεσμα την απελευθέρωση σημαντικών ποσοτήτων ενώσεων μολύβδου στην ατμόσφαιρα, που ακολουθώντας, μέσω των νερών της βροχής, οδηγούνται στα ποτάμια ή κατευθείαν στην θάλασσα.

Τα αστικά λύματα περιέχουν επίσης κάποιες ποσότητες βαρέων μετάλλων που προέρχονται από την κατανάλωση διαφόρων

βιομηχανικών προϊόντων που περιέχουν ενώσεις βαρέων μετάλλων, από την χρήση ορισμένων τύπων απορρυπαντικών κλπ.

Η καύση των απορριμμάτων είναι ένας ακόμη τρόπος εμπλουτισμού της ατμόσφαιρας σε σωματίδια που περιέχουν ενώσεις βαρέων μετάλλων τα οποία στη συνέχεια καταλήγουν μέσω των νερών της βροχής στην θάλασσα.

Ένα μέρος των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων που βρίσκονται στη θάλασσα οφείλεται και σε φυσικές πηγές. Κυρίως πρόκειται για διάβρωση πετρωμάτων που είναι πλούσια σε ορυκτά που περιέχουν βαρέα μέταλλα [28].

Τα βαρέα μέταλλα που έχουν βιολογικό ενδιαφέρον διαιρούνται σε δυο κατηγορίες:

- α) Στα μέταλλα τα όποια σε μικρές ποσότητες είναι απαραίτητα στο μεταβολισμό των οργανισμών, αλλά σε μεγάλες ποσότητες είναι τοξικά.
- β) Στα μέταλλα όπως, ο υδράργυρος, το κάδμιο, ο μόλυβδος, ο κασσίτερος, το σελήνιο και το αρσενικό που είναι τοξικά ακόμα και σε μικρές ποσότητες [29].

Τα θαλάσσια πτηνά που τρέφονται από ψαριά τα όποια περιέχουν υδράργυρο συσσωρεύουν το μέταλλο αυτό στο συκώτι και τα φτερά τους, με αποτέλεσμα να επηρεάζονται σοβαρά οι φυσιολογικές τους λειτουργίες ή να προκαλείται θάνατος. Αντιθέτως τα θαλάσσια θηλαστικά (π.χ. φώκιες, δελφίνια) διαθέτουν ένα φυσικό μηχανισμό αποτοξίνωσης εναντίον του υδραργύρου, που οφείλεται στην παράγωγή της αντιτοξικής ουσίας από το σελήνιο που περιέχεται στους ιστούς τους και τον προσβαλλόμενο με τη διατροφή τους μεθυλικό υδράργυρο.

Το κάδμιο συσσωρεύεται στους ιστούς των θαλάσσιων φυτών και ζώων. Οργανισμοί οι όποιοι συσσωρεύουν μεγάλες ποσότητες καδμίου είναι κυρίως τα μαλάκια.

Ο χαλκός είναι ένα απαραίτητο μέταλλο για τα θαλάσσια ζώα και κυρίως για τα αρθρόποδα, τα γαστερόποδα και τα κεφαλόποδα, στα όποια η αναπνευστική χρωστική του αίματος, η αιμοκυανίνη περιέχει χαλκό. Οι οργανισμοί αυτοί, όταν ζουν σε περιοχές που ρυπαίνονται από χαλκό,

συγκεντρώνουν μεγάλες ποσότητες του μετάλλου αυτού στο ήπαρ και παγκρέας, αλλά και στο μυϊκό ιστό.

Αντίθετα ο χαλκός θεωρείται ως ένα από τα πλέον τοξικά μέταλλα για τους θαλάσσιους οργανισμούς και έχει παρατηρηθεί ότι η πρόσληψη του σε μεγάλες ποσότητες έχει προκαλέσει το θάνατο του πλαγκτόν, των ιχθύων, και των βενθικών οργανισμών που διαβιούσαν σε περιοχές με έντονη ρύπανση από αυτό το μέταλλο. Ο χαλκός μέσω θαλάσσιας διατροφής σπάνια είναι επικίνδυνος για τη δημόσια υγεία[30].

1.3 Βαρέα μέταλλα σε δίκτυα ύδρευσης

Τα βαρέα μέταλλα μπορεί να εμφανιστούν και στο πόσιμο νερό όχι σε μεγάλες συγκεντρώσεις αλλά σε συγκεντρώσεις που μπορούν να θεωρηθούν αξιοπρόσεκτες. Τα βαρέα μέταλλα που μπορεί να εμφανιστούν στο πόσιμο νερό είναι ο χαλκός και ο μόλυβδος και αυτό οφείλεται στο γεγονός της ύπαρξης τους στα δίκτυα σωληνώσεων. Όταν δεν υπάρχει καλή συντήρηση, η φθορά των σωληνώσεων έχει σαν αποτέλεσμα να εμφανίζονται, αυτών των μετάλλων συγκεντρώσεις πιο μεγάλες από τις προβλεπόμενες αλλά και πάλι συνήθως αυτές είναι κάτω από τα επιθυμητά όρια που ορίζονται από το Κράτος και την Ευρωπαϊκή Ένωση[4].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

Ρύπανση από θρεπτικά

2.1 Γενικά στοιχεία

2.1.1 pH

Ο όρος pH, εκφράζει την συγκέντρωση κατιόντων, που περιέχει ένα δείγμα και ορίζεται ως η αρνητική λογαριθμική συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου, που περιέχει ένα διάλυμα ($-\log[H^+]$) ή ως η αρνητική δύναμη, στην οποία πρέπει να υψωθεί ο αριθμός 10 για να ληφθεί η συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου, εκφρασμένη σε γραμμοϊόντα ή γραμμάρια ανά λίτρο διαλύματος. Το καθαρό νερό είναι ελάχιστα ιονισμένο και σε κατάσταση ισορροπίας η συγκέντρωση υδρογονιόντων και υδροξυλίων διέπεται από τη σχέση:

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}, \text{ στους } 25^\circ\text{C και } [H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

Όπου $[H^+] =$ η συγκέντρωση υδρογονιόντων, σε moles/L

$[OH^-] =$ η συγκέντρωση υδροξυλίων, σε moles/L

Η κλίμακα μέτρησης του pH, κυμαίνεται από 0 ως 14. Η ουδετερότητα αντιστοιχεί σε $\text{pH} = 7,0$. Τιμές μικρότερες δείχνουν όξινο περιβάλλον (υπεροχή υδρογονιόντων) ενώ τιμές μεγαλύτερες αλκαλικό περιβάλλον (υπεροχή υδροξυλίων). Η μέτρηση του pH, είναι μια από τις σημαντικότερες και βασικότερες μετρήσεις κατά την εξέταση των υδάτων και αποβλήτων. Σε δεδομένη θερμοκρασία, το pH δείχνει πόσο όξινο ή αλκαλικό είναι ένα διάλυμα, ή τον βαθμό ιονισμού του διαλύματος. Με το pH μετράται η οξύτητα ή η αλκαλικότητα του δείγματος, Όμως τιμές pH μεγαλύτερες από 7 δείχνουν μια τάση προς την αλκαλικότητα. Στα νερά φυσικής προέλευσης, το pH κυμαίνεται συνήθως από 6,5 ως 8,5 (χωρίς να αποκλείονται ακραίες τιμές). Το pH της θάλασσας κυμαίνεται γύρω στο 8. Σε αυτά τα όρια, πρέπει να βρίσκεται και το pH των λυμάτων και αποβλήτων πριν τη διάθεση τους σε ρέματα και υπονόμους [2].

2.1.2 Νιτρικά Ιόντα

Το νιτρικό ιόν είναι η σταθερή μορφή του οξειδωμένου αζώτου των NO_3^- . Τα NO_3^- παίζουν ουσιώδη ρολό στην αύξηση των φυτικών οργανισμών, κυρίως ως συστατικό των πρωτεϊνών. Η παρουσία όμως NO_3^- σε υψηλές συγκεντρώσεις στα επιφανειακά και υπόγεια νερά είναι δυνατό να θέσει σε κίνδυνο και τον άνθρωπο με την κατανάλωση ποσίου νερού και διαφόρων τροφίμων με υψηλή συγκέντρωση NO_3^- .

Τα νιτρικά διαλύονται εύκολα στο νερό και έχουν βρεθεί στη βροχή, στο χιόνι, στους πόταμους, στις λίμνες, στη θάλασσα και στα πορώδη πετρώματα όπως είναι τα ανθρακικά και τα αμώδη. Το πόσιμο νερό που προέρχεται από τις ανωτέρω πηγές παρουσιάζει μια σταθερή ύψωση της συγκέντρωσης των NO_3^- τα τελευταία 40 έτη. Αυτή η ύψωση συμπίπτει με την αύξηση της χρησιμοποίησης των αζωτούχων λιπασμάτων στη γεωργία [3].

Το πρόβλημα των νιτρικών (NO_3^-) θα πρέπει να ονομάζεται πρόβλημα νιτρωδών (NO_2^-) διότι τα NO_2^- είναι αυτά που επηρεάζουν αρνητικά την υγεία των ανθρώπων. Τα νιτρικά αντιθέτως χρησιμοποιούνται στη συντήρηση των τροφίμων. Τα NO_3^- μετατρέπονται σε NO_2^- με την παρουσία μικροοργανισμών σε περιβάλλον έλλειψης οξυγόνου. Αυτό μπορεί να συμβεί στο έδαφος, στο νερό και στο ανθρώπινο σώμα.

Τα NO_3^- στο ανθρώπινο σώμα δεν είναι τοξικά. Στην Ιατρική χρησιμοποιούνται με την μορφή του NiNO_3 και NH_4NO_3 για την θεραπεία της φωσφατικής πετράς των νεφρών των ανθρώπων. Τα NO_3^- γίνονται πρόβλημα όταν μετατρέπονται σε NO_2^- , και όταν αυτό συμβαίνει είναι δυνατή η εμφάνιση ασθενειών όπως η μεθαιμογλοβιναιμία και ο καρκίνος του στομάχου [10].

Τα νιτρικά άλατα χρησιμοποιούνται κυρίως στην παρασκευή λιπασμάτων. Η εντατικοποίηση της αγροτικής παράγωγης οδήγησε στη χρήση, μετά το 1950 τεράστιων ποσοτήτων λιπασμάτων που περιείχαν άζωτο με την μορφή των νιτρικών ιόντων. Τα νιτρικά ιόντα είναι προϊόν της αποικοδόμησης των πρωτεϊνών στο νερό. Τα φυτά δεν αξιοποιούν τα σύνολο του προστιθέμενου αζώτου και σε συνδυασμό με την μεγάλη διαλυτότητα των νιτρικών ιόντων στο νερό αυτά παρασύρονται προς τα βαθύτερα υδροφόρα στρώματα. Εκεί αν επικρατούν αερόβιες συνθήκες παραμένουν σαν νιτρικά ενώ αν επικρατούν αναερόβιες συνθήκες

ανάγονται σε νιτρώδη ιόντα αλλά η διαδικασία αυτή μπορεί να φτάσει και μέχρι πλήρους μετατροπής σε μοριακό άζωτο (απονιτροποίηση).

Η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στα επιφανειακά νερά είναι σχετικά χαμηλή (0-18mg/l) αλλά όταν υπάρχουν εισροές από στραγγίσματα γεωργικών εκμεταλλεύσεων ή ΧΑΔΑ, οι συγκεντρώσεις μπορεί να φτάσουν σε σημαντικά υψηλότερα επίπεδα [4].

Σε υπόγεια νερά που δεν επηρεάζονται από εντατικές γεωργικές εκμεταλλεύσεις οι συνήθεις συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων είναι μερικά mg/l.

2.1.3 Αμμωνιακά ιόντα

Το αμμωνιακό άζωτο μπορεί να βρίσκεται υπό την μορφή αμμωνιακών ιόντων (NH_4^+) ή ελεύθερης αμμωνίας (NH_3), ανάλογα με το pH του διαλύματος, σύμφωνα με την παρακάτω σχέση ισορροπίας:



Στα υπόγεια νερά η συγκέντρωση του αμμωνίου είναι χαμηλή και συνήθως κάτω από 0,5 mg/l. Ωστόσο, σε υπόγεια νερά που το υπέδαφος είναι πλούσιο σε χουμώδεις ουσίες ή περιέχει στρώματα πλούσια σε σίδηρο, το αμμώνιο μπορεί να ανέλθει στα 1-3 mg/l. Σε νερό από πολύ βαθείς υδροφορείς έχουν παρατηρηθεί συγκεντρώσεις μέχρι και 50 mg/l.

Η αμμωνία είναι προϊόν αποσύνθεσης των φυτικών και ζωικών πρωτεϊνών και απορριμμάτων. Σχηματίζεται ακόμα από την διάσπαση της ουρίας και του ουρικού οξέος. Με δεδομένο ότι πολλά λιπάσματα περιέχουν αμμωνία και ενώσεις αμμωνίας, η έκπλυση των χωραφιών μπορεί να συμβάλει στην αύξηση της συγκέντρωσης της αμμωνίας στο νερό [4].

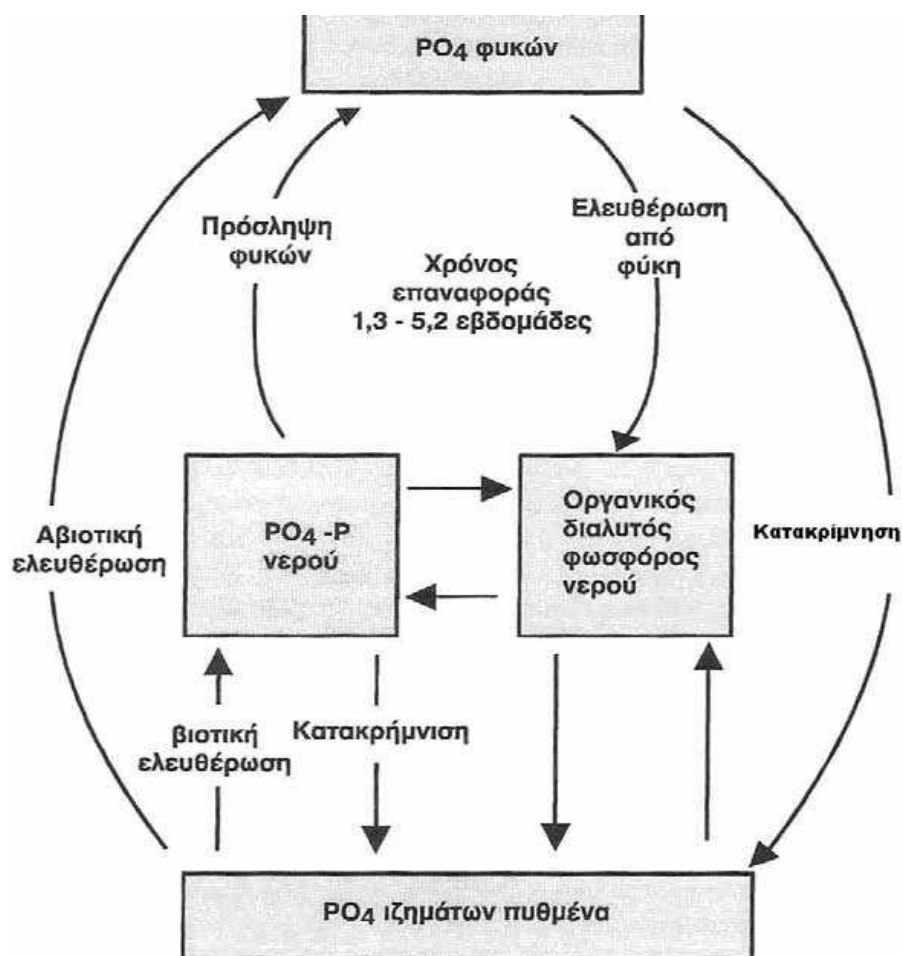
Το αμμώνιο δεν επηρεάζει την υγεία στις συνήθεις συγκεντρώσεις που απαντάται στο πόσιμο νερό (συνήθως κάτω από 0,5 mg/l) αλλά ούτε και σε υψηλότερες. Συνήθως αυξημένες συγκεντρώσεις γίνονται αντιληπτές με την οσμή.

Σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία, στη χώρα μας, η ανωτάτη παραδεκτή συγκέντρωση αμμωνιακών στο πόσιμο νερό είναι 0,5mg/l.

2.1.4 Φωσφορικά ιόντα

Στα επιφανειακά νερά και στα απόβλητα, ο φώσφορος απαντάται σε πολλές μορφές, πιο συχνά με τη μορφή ορθοφωσφορικών (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}) και πολυορθοφωσφορικών ιόντων και ως οργανικός φώσφορος, δεσμευμένος σε οργανικές ενώσεις.

Όταν τα νερά είναι καθαρά, τα ορθοφωσφορικά ιόντα ανιχνεύονται σε μικρές ποσότητες. Τα ιόντα αυτά προέρχονται κυρίως από τις βροχές και από την διάβρωση ορθοφωσφορικών πετρωμάτων. Η παρουσία τους οφείλεται και σε πολλές άλλες πηγές φυσικές ή ανθρωπογενούς προέλευσης [4].



Εικόνα 1 Κύκλος του φώσφορου σε υδάτινο οικοσύστημα [4]

Η παρουσία του φώσφορου στα επιφανειακά νερά, οφείλεται σε πολλές πηγές φυσικής ή ανθρωπογενούς προέλευσης:

- Απορρυπαντικά οικιακής ή βιομηχανικής χρήσης περιέχουν πολυφωσφορικά ιόντα για την αποσκλήρυνση του νερού. Έτσι καταλήγουν στους επιφανειακούς αποδέκτες, επιβαρημένα με σημαντικές ποσότητες φωσφόρου.
- Φωσφορούχα λιπάσματα που εφαρμόζονται στις καλλιέργειες, δεν δεσμεύονται ποσοτικά από τα φυτά ή το έδαφος και έτσι οι εκπλύσεις εδαφών περιέχουν και αυτές σημαντικά φορτία φωσφόρου.
- Οργανικός φώσφορος, δημιουργείται κυρίως και από βιολογικές διαδικασίες. Περιέχεται στα περιττώματα και υπολείμματα τροφών.

Ο φώσφορος είναι το βασικό στοιχείο για την ανάπτυξη των οργανισμών και η έλλειψή του μπορεί να περιορίσει την ανάπτυξη της πρωτογενής παραγωγής σε μια υδατική μάζα. Σε αντίθετη περίπτωση, όπου καταγράφονται υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου παρουσιάζεται το φαινόμενο του ευτροφισμού, το οποίο αποτελεί ένα ευρέως διαδεδομένο πρόβλημα σε πόταμους, λίμνες, και παράκτιες περιοχές[4].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

Ρύπανση από πετρελαιοειδή

3. ΓΕΝΙΚΑ

Οι πετρελαιοειδείς ρύποι συναντούνται στα ύδατα σε μορφή πετρελαιοκηλίδας που λόγω ατυχήματος ή ανθρώπινης αμέλειας διαρρέουν και εξαπλώνονται στην επιφάνεια της θάλασσας ή προκαλούνται από ατυχήματα ή ακόμα από παράνομο καθαρισμό δεξαμενών πλοίων.

3.1BTEX

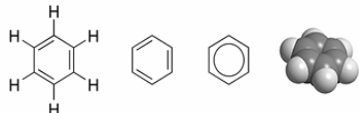

Το BTEX αποτελεί αρκτικόλεξο για τις ουσίες βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο και ξυλόλιο (Benzene, Toluene, Ethyl-benzene, Xylenes). Οι ενώσεις αυτές αποτελούν μονοκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (VOCs) και βρίσκονται σε παράγωγα του πετρελαίου όπως η βενζίνη [5]. Οι ουσίες αυτές είναι εξαιρετικά πτητικές, υδατοδιαλυτές και παρουσιάζουν μεγάλη κινητικότητα.

Οι ενώσεις αυτές BTEX ευθύνονται για την ρύπανση του εδάφους και των υπόγειων υδάτων κοντά σε μονάδες παραγωγής πετρελαίου και φυσικού αερίου από υπόγειες δεξαμενές αποθήκευσης (Underground Storage Tanks - USTs) ή υπέργειες δεξαμενές αποθήκευσης (Above-ground Storage Tanks - ASTs) που περιέχουν βενζίνη ή άλλα πετρελαιοειδή. Επίσης συχνό είναι και το φαινόμενο της ρύπανσης του υπόγειου υδροφορέα και από διαρροές πρατηρίων βενζίνης.

Ο όρος 'Total BTEX', προσδιορίζει το άθροισμα των συγκεντρώσεων του κάθε ένα από τα συστατικά του BTEX και χρησιμοποιείται για να αξιολογηθεί ο σχετικός κίνδυνος ή η σοβαρότητα της ρύπανσης σε περιοχές διαρροής οργανικών υδρογονανθράκων και να εκτιμηθεί η ανάγκη της αποκατάστασης των χώρων αυτών[20].

3.1.1. Βενζόλιο

Το βενζόλιο (Benzene) είναι καρκινογόνο, ανήκει στους οργανικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, είναι διάφανο και εύφλεκτο υγρό, ενώ έχει χαρακτηριστική οσμή. Το βενζόλιο δε χρησιμοποιείται πλέον ως πρόσθετο της βενζίνης και του αργού πετρελαίου, προστίθεται όμως στην παραγωγή φαρμάκων, πλαστικών και χρωμάτων. Ανήκει στην κατηγορία των απαγορευμένων ενώσεων. Στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται μερικές από τις βασικές ιδιότητες του βενζολίου[23].

Βενζόλιο (Benzene)	
	
Γενικά	
Μοριακός τύπος	C ₆ H ₆
Μοριακό βάρος	78.11 g/mol
Ιδιότητες	
Πυκνότητα	0.8786 g/cm ³
Διαλυτότητα	1750 mg/l (25 °C)
Σημείο τήξεως	5.5 °C
Σημείο βρασμού	80.1 °C
Ιξώδες	0.652 cP (20 °C)
Σταθερά Henry (kPa·m ³ /mol - 25°C)	0.55
Τάση ατμών (mm Hg - 20°C)	95.2
Συντελεστής κατανομής οκτανόλης - νερού (log K _{ow} - 20°C)	2.13
Επικινδυνότητα	
Ευρωπαϊκή Ένωση	Flammable (F)
	Carc. Cat. 1
	Muta. Cat. 2
	Toxic (T)
N.F.P.A. 704	
Flashpoint	- 11 °C
Σημείο αυτανάφλεξης	561 °C

Πίνακας. 1: Βασικές ιδιότητες Βενζολίου [5]

Ιστορία

Το βενζόλιο ανακαλύφθηκε το 1825 από το Βρετανό Michael Faraday, ο οποίος το απομόνωσε από το πετρέλαιο και το ονόμασε “bicarburet of hydrogen”. Το 1833, ο Γερμανός χημικός Eilhard Mitscherlich το κατασκεύασε με απόσταξη βενζοϊκού οξέος και ασβέστη. Το 1845, ο Βρετανός χημικός Charles Mansfield, σε συνεργασία με τον August Wilhelm von Hofmann, απομόνωσε το βενζόλιο από την πίσσα και 4 χρόνια αργότερα ξεκίνησε την πρώτη μαζική παραγωγή βενζολίου, βασιζόμενος στη μέθοδο απομόνωσης από πίσσα.

Δομή

Ο μοριακός τύπος του βενζολίου (C_6H_6) αποτελούσε μυστήριο για αρκετό καιρό αφότου ανακαλύφθηκε, αφού δεν υπήρχε εξήγηση για τον αριθμό ατόμων άνθρακα και υδρογόνου. Ο χημικός Friedrich August Kekulé von Stradonitz ήταν ο πρώτος που φαντάστηκε τη δομή του, δηλαδή την εναλλαγή της θέσης των διπλών δεσμών μεταξύ ατόμων άνθρακα.

Με τη βοήθεια ακτινών X διαπιστώθηκε, πως όλοι οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων άνθρακα έχουν το ίδιο μήκος, ενώ είναι γνωστό, πως ο απλός δεσμός είναι μεγαλύτερος από το διπλό δεσμό.

Επιπρόσθετα, η απόσταση ανάμεσα σε δύο ενωμένα άτομα του βενζολίου είναι μεγαλύτερη από αυτή του διπλού δεσμού και ταυτόχρονα μικρότερη του μονού. Η περίπτωση αυτή ονομάζεται ηλεκτρονιακή μετακίνηση (electron delocalization) [23].

Χρήση

Μέχρι και τις αρχές του 20^{ου} αιώνα, το βενζόλιο χρησίμευε ως aftershave, εξαιτίας της ευχάριστης μυρωδιάς του. Μετά το 1920, χρησιμοποιήθηκε στη βιομηχανία, καθώς και στην παρασκευή του πρώτου καφέ decaffeinate, όμως οι προφανείς παρενέργειές του, οδήγησαν στην αντικατάστασή του και στις δύο περιπτώσεις.

Ως πρόσθετο της βενζίνης, το βενζόλιο αυξάνει τον αριθμό των οκτανίων, όμως η πιθανότητα να βρεθεί μέσω του καυσίμου στο υπόγειο νερό, οδήγησε τις Ηνωμένες Πολιτείες, καθώς και την Ευρωπαϊκή Ένωση να

θεσπίσουν αυστηρότερους νόμους, μειώνοντας τη συγκέντρωση βενζολίου στη βενζίνη στο 1%.

Η πλέον διαδεδομένη χρήση του στην παραγωγή άλλων χημικών, όπως το στυρένιο, που χρησιμοποιείται στην παραγωγή πλαστικών και άλλων πολυμερών, φαινολών για κόλλες και ρητίνες, καθώς και κυκλοεξανίου, το οποίο χρησιμοποιείται στην παραγωγή νάιλον. Λιγότερο συχνά χρησιμοποιείται στην παραγωγή ελαστικών, λιπαντικών, χρωμάτων, απορρυπαντικών, φαρμάκων, εκρηκτικών, εντομοκτόνων, καθώς επίσης και στον καπνό [5].

Επιπτώσεις στην υγεία

Η έκθεση σε βενζόλιο έχει πολύ σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία. Η εισπνοή πολύ μεγάλων ποσοτήτων μπορεί να προκαλέσει θάνατο, ενώ σε μικρότερες ποσότητες προκαλεί ζαλάδες, πονοκεφάλους και ταχυκαρδίες. Η κατανάλωση τροφών και ποτών που περιέχουν μεγάλες ποσότητες βενζολίου μπορεί να προκαλέσει εμετούς, ερεθισμούς στο στομάχι, υπνηλία και ενδεχομένως να οδηγήσει σε θάνατο.

Η χειρότερη επίπτωση εξ' αιτίας συνεχούς έκθεσης σε βενζόλιο είναι στο αίμα, αφού μπορεί να προκαλέσει μείωση ερυθρών αιμοσφαιρίων, οδηγώντας σε αναιμία, καθώς επίσης σε καταστροφή του μυελού των οστών και εξασθένηση του ανοσοποιητικού συστήματος. Υπάρχουν περιπτώσεις διαταραχής του γυναικείου κύκλου, ενώ δεν είναι ακόμα γνωστό, εάν επηρεάζει τη γονιμότητα ή την εγκυμοσύνη. Πειράματα σε ζώα έδειξαν νεογνά μικρού βάρους, καθυστερημένη ανάπτυξη του σκελετού και καταστροφή του μυελού των οστών.

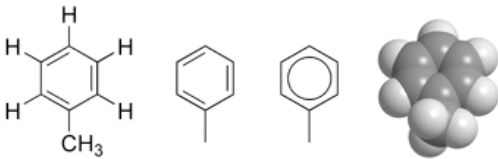
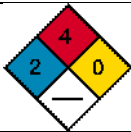
Το Υπουργείο Υγείας των Η.Π.Α. (D.H.H.S.) κατηγοριοποιεί το βενζόλιο σαν καρκινογόνο για τον άνθρωπο, αφού συνεχής έκθεση σε υψηλά επίπεδα στον αέρα μπορεί να προκαλέσει λευχαιμία και πιο συγκεκριμένα την Οξεία Μυελώδη Λευχαιμία.

Για τον εντοπισμό της έκθεσης σε βενζόλιο, έχουν αναπτυχθεί αρκετά tests, με ανίχνευση στην αναπνοή και στο αίμα. Και στις δύο περιπτώσεις, η εξέταση θα πρέπει να γίνεται σχετικά σύντομα από την έκθεση, αφού το βενζόλιο εξαφανίζεται αμέσως από το αίμα, ενώ εξαιτίας του μεταβολισμού του, μπορεί να εντοπιστεί και στα ούρα [5].

Σύμφωνα με την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency (E.P.A.)), το μέγιστο επιτρεπτό όριο βενζολίου στο πόσιμο νερό είναι 5 $\mu\text{g/l}$ (0.005 mg/l), ενώ για τον εισπνεόμενο αέρα το όριο είναι 1 ppm για 8ωρη παραμονή στο χώρο, για 40 ώρες την εβδομάδα [5].

3.1.2 Τολουόλιο

Το Τολουόλιο (Toluene), γνωστό και ως μεθυλο-βενζόλιο είναι ένας αρωματικός υδρογονάνθρακας, σχεδόν αδιάλυτος στο νερό, με χαρακτηριστική οσμή. Χρησιμοποιείται κυρίως ως διαλύτης στη βιομηχανία. Στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται μερικές από τις βασικές ιδιότητες του Τολουολίου [6].

Τολουόλιο (Toluene)	
	
Γενικά	
Μοριακός τύπος	C ₇ H ₈
Μοριακό βάρος	92.14 g/mol
Ιδιότητες	
Πυκνότητα	0.8669 g/cm ³
Διαλυτότητα	524 mg/l (25 °C)
Σημείο τήξεως	-95 °C
Σημείο βρασμού	110.6 °C
Ιξώδες	0.59 cP (20 °C)
Σταθερά Henry (kPa·m ³ /mol - 25°C)	0.67
Τάση ατμών (mm Hg - 20°C)	28.4
Συντελεστής κατανομής οκτανόλης - νερού (log K _{ow} - 20°C)	2.69
Επικινδυνότητα	
Ευρωπαϊκή Ένωση	Flammable (F+)
N.F.P.A. 704	
Flashpoint	4 °C

Πίνακας 2: Βασικές ιδιότητες Τολουολίου [6]

Χημικές ιδιότητες

Το Τολουόλιο αντιδρά σαν απλός αρωματικός υδρογονάνθρακας, ως ηλεκτρονιόφιλος αρωματικός υποκαταστάτης. Η μεθυλομάδα είναι περίπου 25 φορές πιο δραστική από το απλό Βενζόλιο σε παρόμοιες αντιδράσεις. Σε περίπτωση νιτροποίησής του δίνει τα όρθο- και πάρα-νιτρο-τολουόλιο ισομερή, ενώ σε περίπτωση θέρμανσης προκύπτει το δι-νιτρο-τολουόλιο και τελικά το τρι-νιτρο-τολουόλιο, το οποίο κοινώς αποκαλείται TNT και αποτελεί εκρηκτική ύλη [16].

Χρήσεις

Το Τολουόλιο αποτελεί κοινό διαλύτη για χρώματα, πλαστικό, μελάνι, κόλλες, δέρματα και άλλα χημικά παράγωγα. Χρησιμοποιείται επίσης στην παραγωγή του αφρού της πολυουρεθάνης, φαινολών και όπως ήδη αναφέρθηκε στην παραγωγή TNT. Όπως και το βενζόλιο, μπορεί να αυξήσει τα οκτάνια σε καύσιμα μηχανών εσωτερικής καύσης [16].

Τοξικότητα και μεταβολισμός

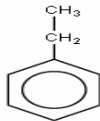

Η εισπνοή μικρών ποσοτήτων ατμών τολουολίου μπορεί να μην αποδεικνύεται τοξική, όμως σε μεγάλες ποσότητες προκαλεί ναυτίες, ενώ συχνή και διαρκής εισπνοή του για μεγάλα χρονικά διαστήματα μπορεί να προκαλέσει μη αναστρέψιμες εγκεφαλικές βλάβες. Το τολουόλιο δεν εισέρχεται στο ανθρώπινο σώμα μόνο μέσω της εισπνοής, αλλά και μέσω της επαφής του ανθρώπου με το έδαφος [7].

Η πολύ μικρή διαλυτότητα του τολουολίου στο νερό επηρεάζει και το μεταβολισμό του στο ανθρώπινο σώμα, αφού δεν μπορεί να εξαχθεί από αυτό μέσω των ούρων ή των κοπράνων. Έτσι, κατά το μεταβολισμό του, 95% οξειδώνεται σε βενζοϊκή αλκοόλη, ενώ το υπόλοιπο 5% είναι υπεύθυνο για τις σοβαρές βλάβες των κυττάρων.

Το όριο που έχει θεσπιστεί για συγκεντρώσεις τολουολίου για το πόσιμο νερό είναι 0.8 mg/l [8].

3.1.3. Αιθυλο-βενζόλιο

Το Αιθυλο-βενζόλιο (Ethyl benzene), είναι ένας αρωματικός υδρογονάνθρακας, διάφανος, σχετικά αδιάλυτος στο νερό με χαρακτηριστική οσμή, ενώ χρησιμοποιείται κυρίως στην πετροχημική βιομηχανία. Στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται μερικές από τις βασικές ιδιότητες του Αιθυλοβενζολίου.

Αιθυλο-βενζόλιο (Ethyl benzene)	
	
Γενικά	
Μοριακός τύπος	C_8H_{10}
Μοριακό βάρος	106.16 g/mol
Ιδιότητες	
Πυκνότητα	0.867 g/cm ³
Διαλυτότητα	187 mg/l (25 °C)
Σημείο τήξεως	-95 °C
Σημείο βρασμού	136 °C
Ιξώδες	0.669 cP (20 °C)
Σταθερά Henry (kPa·m ³ /mol - 25°C)	0.80
Τάση ατμών (mm Hg - 20°C)	9.5
Συντελεστής κατανομής οκτανόλης - νερού (log K _{ow} - 20°C)	3.15
Επικινδυνότητα	
Ευρωπαϊκή Ένωση	Flammable (F)
N.F.P.A. 704	
Flashpoint	15-20 °C

Πίνακας:3 Βασικές ιδιότητες Αιθυλοβενζολίου[9]

Χημικές ιδιότητες

Το Αιθυλο-βενζόλιο είναι ένα εύφλεκτο και εκρηκτικό υγρό, οι ατμοί του είναι βαρύτεροι από τον αέρα, ενώ σε υγρή μορφή, επιπλέει στην επιφάνεια του νερού και μπορεί να προκαλέσει ανάφλεξη και φωτιά. Σε ανάφλεξη, μπορεί να προκαλέσει ερεθισμούς και να απελευθερώσει τοξικά αέρια, ενώ μπορεί και να αντιδράσει με οξειδωτικά υλικά. Είναι διαλυτό σε αλκοόλ και αιθέρες, εξατμίζεται σε θερμοκρασία δωματίου και καίγεται εύκολα. Επίσης, βρίσκεται κυρίως σαν ατμός, αφού μεταφέρεται εύκολα στον αέρα από το νερό και το έδαφος.

Το αιθυλο-βενζόλιο βρίσκει κυρίως χρήση στην παραγωγή στυρενίου και συνθετικών πολυμερών, καθώς επίσης και σαν διαλύτης, σαν συστατικό της ασφάλτου, συνθετικών ελαστικών, καυσίμων, χρωμάτων, μελανιών και καπνού. Επιπλέον, αποτελεί συστατικό άλλων χημικών, όπως η ακετοφαινόλη, το δι-αιθυλο-βενζόλιο, τα θειικά οξέα του αιθυλο-βενζολίου, όπως και άλφα-μεθυλο-βενζοϊκή αλκοόλη [9].

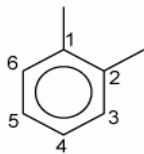
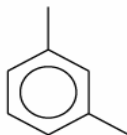
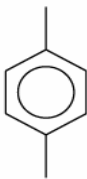

Επιπτώσεις στην υγεία

Η έκθεση σε αιθυλο-βενζόλιο μπορεί να ερεθίσει τα μάτια, το συκώτι και το αναπνευστικό σύστημα. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις προκαλούνται ζαλάδες και λιποθυμίες, ενώ σε ακόμη υψηλότερα επίπεδα, μπορεί να προκαλέσει παράλυση και ενδεχομένως, θάνατο. Καθώς εισπνέεται αέρας που περιέχει αιθυλο-βενζόλιο, αυτό εισέρχεται στο σώμα άμεσα, μέσω των πνευμόνων, ενώ το ίδιο συμβαίνει και μέσω του στομαχίου κατά την κατάποση φαγητού και ποτού. Στην υγρή φάση, μπορεί να εισέλθει στον οργανισμό μέσω του δέρματος, χωρίς να συμβαίνει το ίδιο με ατμούς αιθυλο-βενζολίου.

Το όριο που έχει θεσπιστεί για συγκεντρώσεις αιθυλο-βενζολίου για το πόσιμο νερό είναι 0.3 mg/l [26].

3.1.4. Ξυλόλιο ή Ξυλένιο

Με τον όρο Ξυλόλιο ή Ξυλένιο περιγράφεται μια ομάδα τριών συστατικών της βενζίνης, η οποία περιλαμβάνει τα όρθο- (ο), μέτα- (m), πάρα- (p) ισομερή του δι-μεθυλο-βενζολίου. Τα γράμματα ο, m, p συμβολίζουν αντίστοιχα το άτομο άνθρακα του μορίου του βενζολίου, στο οποίο συνδέεται το κάθε μεθύλιο [10]. Στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται μερικές από τις βασικές ιδιότητες των Ξυλένιων

Ξυλένιο (Xylene)			
<div><div></div><div></div><div></div></div> <div>1,2-dimethylbenzene (ortho-xylene) 1,3-dimethylbenzene (meta-xylene) 1,4-dimethylbenzene (para-xylene)</div>			
Γενικά			
Μοριακός τύπος		C ₈ H ₁₀	
Μοριακό βάρος		106.16 g/mol	
Ιδιότητες			
	όρθο- ξυλόλιο	μέτα- ξυλόλιο	πάρα- ξυλόλιο
Πυκνότητα	0.88 g/cm ³	0.86 g/cm ³	0.86 g/cm ³
Διαλυτότητα	175 mg/l	157 mg/l	198 mg/l
Σημείο τήξεως	-25 °C	-48 °C	13 °C
Σημείο βρασμού	144 °C	139 °C	138 °C
Σταθερά Henry (kPa·m ³ /mol - 25°C)	0.50	-	0.71
Τάση ατμών (mm Hg - 20°C)	6.6	-	-
Συντελεστής κατανομής οκτανόλης - νερού (log K _{ow} - 20°C)	2.77	3.20	3.15
Επικινδυνότητα			
Ευρωπαϊκή Ένωση		Flammable (F)	
		Harmful (Xn)	
N.F.P.A. 704			
Flashpoint	32 °C	27 °C	27 °C

Πίνακας:4 Βασικές ιδιότητες Ξυλενίων[20]

Χημικές ιδιότητες

Το ξυλόλιο είναι ένα διαφανές και εύφλεκτο υγρό με χαρακτηριστική οσμή, το οποίο εμφανίζεται στο πετρέλαιο και στο κάρβουνο, ενώ σχηματίζεται κατά τη διάρκεια πυρκαγιών σε δάση. Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4, οι χημικές ιδιότητες από ισομερές σε ισομερές διαφέρουν ελάχιστα.

Χρήσεις

Οι χημικές βιομηχανίες παράγουν ξυλόλιο από πετρέλαιο, αφού αποτελεί ένα από τα 30 πρώτα σε παραγωγή χημικά στις Η.Π.Α. και χρησιμοποιείται ως διαλύτης σε βιομηχανίες εκτύπωσης, ελαστικών και δερμάτων. Πιο συγκεκριμένα, το πάρα-ξυλόλιο συμβάλλει στην παραγωγή τετραθαλικού οξέος, το οποίο χρησιμοποιείται στην παραγωγή άλλων πολυμερών. Επιπλέον, βρίσκει εφαρμογή ως γυαλιστικό του χάλυβα, εντομοκτόνο, πρόσθετο χρωμάτων, βερνικιών, ενώ ανιχνεύεται σε μικρές ποσότητες σε καύσιμα αυτοκινήτων και αεροπλάνων [10],[11].

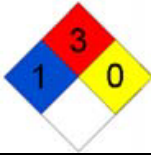
Επιπτώσεις στην υγεία

Το ξυλόλιο επηρεάζει κυρίως τον εγκέφαλο, αφού για μικρές περιόδους έκθεσης (έως και 14 μέρες) σε μεγάλο επίπεδο προκαλούνται πονοκέφαλοι, αδυναμία των μυών, ζαλάδες και χάσιμο ισορροπίας, ενώ είναι επίσης υπεύθυνο για ερεθισμούς σε δέρμα, μάτια και αναπνευστικό σύστημα, δηλαδή δυσκολία στην αναπνοή, μειωμένες αντιδράσεις, κενά μνήμης, πόνοι στο στομάχι και σε πολύ υψηλά επίπεδα προκαλείται θάνατος [12].

Εκτός από την απευθείας έκθεση σε αυτό, ο άνθρωπος μπορεί να μολυνθεί ερχόμενος σε επαφή με ρυπασμένο - λόγω διαρροών πετρελαϊκών προϊόντων - έδαφος, οπότε εκτός της επαφής ανθρώπου - ξυλένιων μέσω του εδάφους εγκυμονεί ο κίνδυνος μόλυνσης εξαιτίας ρυπασμένου νερού. Το όριο που έχει θεσπιστεί για συγκεντρώσεις ξυλένιων για το πόσιμο νερό είναι 0.6 mg/l [11].

3.2. MtBE

Το MtBE (Methyl tert-Butyl Ether) αποτελεί ένα ευδιάλυτο χημικό συστατικό, το οποίο παράγεται από τη χημική αντίδραση της μεθανόλης και του ισοβουτυλενίου και χρησιμοποιείται κυρίως σαν πρόσθετο οξυγόνου καυσίμων μηχανών εσωτερικής καύσης. Στην οργανική χημεία συναντάται σαν φτηνός διαλύτης με ιδιότητες παραπλήσιες του δι-αιθυλ-αιθέρα, αλλά με υψηλότερο σημείο βρασμού και μικρότερη διαλυτότητα στο νερό. Στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται μερικές από τις βασικές ιδιότητες του MtBE [13].

Methyl Tert-Butyl Ether (MTBE)	
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	
Γενικά	
Μοριακός τύπος	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$
Μοριακό βάρος	88.15 g/mol
Ιδιότητες	
Πυκνότητα	0.7404 g/cm ³
Διαλυτότητα	42-54 g/l (20-25 °C)
Σημείο τήξεως	-109 °C
Σημείο βρασμού	55.2 °C
Σταθερά Henry (kPa·m ³ /mol - 25°C)	0,04053 (20°C)
Τάση ατμών (mm Hg - 20°C)	249 mm Hg (25°C)
Συντελεστής κατανομής οκτανόλης - νερού (log K _{ow} - 20°C)	1.059 (25°C)
Επικινδυνότητα	
Ευρωπαϊκή Ένωση	Flammable (F)
N.F.P.A. 704	
Flashpoint	-28 °C

Πίνακας:5 Βασικές ιδιότητες MtBE[13]

Ιστορία

Το MtBE χρησιμοποιήθηκε στις Η.Π.Α. σαν πρόσθετο στη βενζίνη από το 1979, όταν και αντικατέστησε τον τετρααιθυλικό μόλυβδο, ώστε να προσθέσει επιπλέον οκτάνια και να αποτραπούν ζημιές στους κινητήρες. Το 1992 άρχισε να χρησιμοποιείται εντατικότερα, όμως το 1999 για πρώτη φορά απαγορεύτηκε εξαιτίας κατηγοριών για προκλήσεις προβλημάτων υγείας. Η πρώτη παρατήρηση υψηλών συγκεντρώσεων MtBE έγινε το 1995 στην Santa Monica και στον έλεγχο που ακολούθησε βρέθηκαν δεκάδες χιλιάδων περιοχές επιβαρυμένες από το ρύπο αυτό.

Εναλλακτικές ουσίες

Υπάρχουν άλλες ουσίες, που προσθέτουν οξυγόνο στα καύσιμα, όπως η αιθανόλη και άλλοι αιθέρες. Ο λόγος που χρησιμοποιείται το MtBE είναι κυρίως οικονομικός, λόγω της χαμηλής τιμής του, αφού συντίθεται ως παραπροϊόν από την προσθήκη μεθανόλης σε ισοβουτιλένιο.

Η αιθανόλη είναι γνωστή σαν ένα ασφαλές εναλλακτικό διάλυμα και είναι το ίδιο μη-τοξική όσο το MtBE, σε αντίθεση όμως είναι πολική, απομακρύνοντας τους μη-πολικούς υδρογονάνθρακες από τη βενζίνη, ένα πρόβλημα το οποίο το MtBE δεν προκαλεί. Οι πτητικοί υδρογονάνθρακες από τη βενζίνη αποτελούν έντονα καρκινογόνες ενώσεις και είναι από τους βασικότερους συντελεστές του φωτοχημικού νέφους.

Το περιεχόμενο του κρασιού σε αιθανόλη οδήγησε την Ευρωπαϊκή Ένωση να θεσπίσει κανονισμό, σύμφωνα με τον οποίο, τα χαμηλής ποιότητας κρασιά να επαναδιυλίζονται σε αιθανόλη. Το 2003 στις Ηνωμένες Πολιτείες και πιο συγκεκριμένα στην Καλιφόρνια, η οποία είναι πρώτη σε παραγωγή οίνου στη χώρα, ξεκίνησε η πιλοτική αντικατάσταση του MtBE με αιθανόλη, παράδειγμα το οποίο ακολούθησαν και άλλες Πολιτείες.

Η υψηλής ποιότητας βενζίνη αποτελεί επίσης εναλλακτική λύση προς το MtBE. Επίσης, χρησιμοποιείται το ισο-οκτάνιο, το οποίο μπορεί να παραχθεί μέσω απλών μετατροπών στα παραδοσιακά εργοστάσια παραγωγής MtBE. Το ισο-οκτάνιο αποτελεί τη βέλτιστη λύση, αφού είναι ελαφρύτερη της συμβατικής βενζίνης και είναι η μόνιμη αναφορά στη βαθμίδα των οκτανίων.

Μακροσκοπικά, το πετρέλαιο diesel αποτελεί επίσης εναλλακτική λύση αντί του MtBE, αν και απαιτούνται σοβαρές μετατροπές στους βενζινοκινητήρες, ώστε να λειτουργούν με το συγκεκριμένο καύσιμο.

Τέλος, πλην της αιθανόλης και του diesel, υπάρχει η δυνατότητα χρήσης ηπιότερων καυσίμων με παρόμοιες ιδιότητες, όπως η βιο-αιθανόλη και το βιο-diesel, σε εναρμόνιση με τη γενική τάση προς τα βιοκαύσιμα, ως εναλλακτικές πηγές ενέργειας.

Τα μέχρι στιγμής αποτελέσματα των μελετών, που αφορούν στον MTBE, αλλά και τη ρύπανση των υπογείων υδάτων από αυτόν, έχουν αποδείξει τα εξής:

- Το νερό που έχει ρυπανθεί με MTBE παρουσιάζει χαρακτηριστική δυσάρεστη γεύση και οσμή σε συγκεντρώσεις έστω και 2 $\mu\text{g/L}$ και 2,5 $\mu\text{g/L}$, αντίστοιχα [14], αντιληπτές από τον άνθρωπο, που το καθιστούν μη πόσιμο.
- Η υψηλή διαλυτότητα του MTBE στο νερό καθιστά τη μεταφορά του στο υπέδαφος μέσω του υπόγειου νερού ιδιαίτερα εύκολη και ταχεία. Ακόμη και αν είναι αναμεμιγμένος με άλλα πετρελαϊκά προϊόντα (π.χ. BTEX), παρουσιάζει μια ξεχωριστή και ιδιάζουσα συμπεριφορά, ταξιδεύοντας ιδιαίτερα γρήγορα, σχεδόν ταυτόχρονα με το νερό, αποτελώντας πολλές φορές «αγγελιοφόρο» του πλουμίου ρύπανσης που ακολουθεί.



- Η δημιουργία δεσμών υδρογόνου μεταξύ του MTBE και του νερού ευθύνεται όχι μόνο για την υψηλή διαλυτότητά του, αλλά επίσης και για τη μείωση της πτητικότητάς του στο νερό, σε αντίθεση με την ιδιαίτερα αυξημένη πτητικότητα που παρουσιάζει όταν βρίσκεται σε καθαρή μορφή. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι αν και ο MTBE είναι 3 φορές πιο πτητικός από το βενζόλιο στην καθαρή του μορφή, είναι 10 φορές λιγότερο πτητικός όταν βρίσκεται μέσα σε

υδατική φάση. Ως εκ τούτου η τάση μεταφοράς του MTBE στον εδαφικό αέρα μέσω εξάτμισης είναι σχετικά περιορισμένη.

Όσον αφορά στην τάση του MTBE να προσροφάται στο εδαφικό υλικό, αυτή είναι ιδιαίτερα περιορισμένη και εμφανίζεται μονάχα σε εδάφη με ιδιαίτερα αυξημένο ποσοστό σε οργανικό άνθρακα[20].

3.3. TAME

Ο TAME (Tert -Amyl Methyl Ether), με μοριακό τύπο $C_2H_5C(CH_3)_2OCH_3$ αποτελεί μια άχρωμη πτητική ουσία, χαμηλού ιξώδους η οποία βρίσκεται σε υγρή κατάσταση δωματίου και έχει χαρακτηριστική οσμή αιθέρα. Ακόμη ο TAME είναι μια εύφλεκτη ουσία με σημείο ανάφλεξης στους $-11^{\circ}C$ και μπορεί να σχηματίσει εκρηκτικό μίγμα με τον αέρα. Είναι ελαφρώς διαλυτός στο νερό με διαλυτότητα και σημαντικά ευδιάλυτος στους αιθέρες και την αλκοόλη, καθώς και στους περισσότερους οργανικούς διαλυτές συμπεριλαμβανόμενων των υδρογονανθράκων[20].

Δομή

Ο TAME είναι ένας αιθέρας που περιέχει ένα άτομο οξυγόνου συνδεδεμένο με δυο άτομα άνθρακα εκ των οποίων το ένα αποτελεί το κεντρικό άτομο μιας τετραμυλομαδας. Ο TAME μπορεί να παρασκευαστεί μέσω τις αντίδρασης ισοαμυλενίων με μικτή αλυσίδα C5 με μεθανόλη παρουσία ενός όξινου καταλύτη. Το σημείο βρασμού του είναι $86^{\circ}C$, το σημείο τήξης του $-80^{\circ}C$ και το μοριακό βάρος του είναι $102,18g/mol$.

Χρήση

Οι μεγαλύτερες ποσότητες που παράγονται ανά τον κόσμο, χρησιμοποιούνται ως πρόσθετο της βενζίνης με στόχο την αύξηση του αριθμού των οκτανίων, την αντικατάσταση του μολύβδου και την αύξηση του περιεχομένου οξυγόνου στη βενζίνη. Είναι γνωστό ότι ο TAME στα καύσιμα προκαλεί μείωση των εκπομπών των πτητικών οργανικών ενώσεων, εκτός από την φορμαλδεύδη. Οι πτητικές οργανικές ενώσεις μπορούν να είναι: ακεταλδεύδες, βενζολιο1,3, βουταδιένιο, αιθυλοβενζόλιο, τολουόλιο, ξυλόλια και άλλες οργανικές ύλες.

Επιπλέον, ο TAME χρησιμοποιείται ως διαλύτης σε τεχνικές χρωματογραφίες και ως μέσο απομάκρυνσης της παραφίνης είτε μονός του, είτε σε συνδυασμό με άλλους διαλυτές.

Ο TAME μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέσο αντίδρασης και ως διαλύτης εκχύλισης για την αντικατάσταση του χλωρομεθυλενίου, των αρωματικών ενώσεων και άλλων αιθέρων.

Επιπτώσεις στην υγεία:

Ο TAME δεν εντοπίζεται τόσο συχνά όσο το MTBE ή το BTEX καθώς η παράγωγή του το 2002 ήταν 287tn παγκοσμίως και επομένως δεν έχουν καταγράψει αξιόλογες περιπτώσεις ρύπανσης. Επομένως, δεν έχει μελετηθεί επαρκώς και κατ'επέκταση δεν έχουν θεσπιστεί επιτρεπτά όρια έκθεσης.

Οι Daughtrey και Bird (1995) μετά από πειράματα σε ποντίκια κατέληξαν ότι ημερήσια δόση 2ml σε καλαμποκέλαιο για 28 ημέρες οδήγησε σε 2 στα 10 ποντίκια σε θάνατο, ενώ τα υπόλοιπα σε απώλεια σωματικού βάρους. Ανάλογη έρευνα έκθεσης ποντικών σε TAME και συγκεκριμένα σε 4000rpm για 6 ώρες την ημέρα και 5 ημέρες την εβδομάδα για 1 μήνα, οδήγησε σε 25% θνησιμότητα.

Παρόλα αυτά σε μια προσπάθειά τους να προσδιορίσουν το κατώφλι γεύσης και όσφρησης οι Annemarie van Wezel, Leo Puijker, Cees Vink, Ans Versteegh και Pim Voogt πραγματοποίησαν μια μελέτη σύμφωνα με τα πρότυπα της European Standard Method EN1622-1. Κατά τη διεξαγωγή της μελέτης αυτής οχτώ άνθρωποι δοκίμασαν επτά διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλυμάτων MTBE ETBE, TAME από 0 έως 32μg/l, σε φυσικό νερό. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα κατώφλια γεύσης και οσμής ήταν για το ETBE 1 και 2 μg/l, αντίστοιχα, ενώ για το TAME και το MTBE 7 και 16 μg/l.

Γενικά η περιβαλλοντική συμπεριφορά του TAME μοιάζει με εκείνη των MTBE, καθώς και ο TAME αποτελεί έναν επίμονο ρύπο, ο οποίος έχει την ικανότητα να διαλύεται άμεσα στο υπόγειο νερό και να ταξιδεύει μαζί με αυτό πολύ γρήγορα. Η δε τάση πρόσμιξής του είναι σχετικά μικρή. Τα όρια οσμής και γεύσης του TAME στο νερό έχουν προσδιοριστεί σε αρκετά μικρές συγκεντρώσεις, ίσες με 8 και 16 μg/l, αντίστοιχα [20].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

4.1 Μέθοδος μικροεκχύλισης στερεής φάσης

Μικρο-εκχύλιση στερεής φάσης

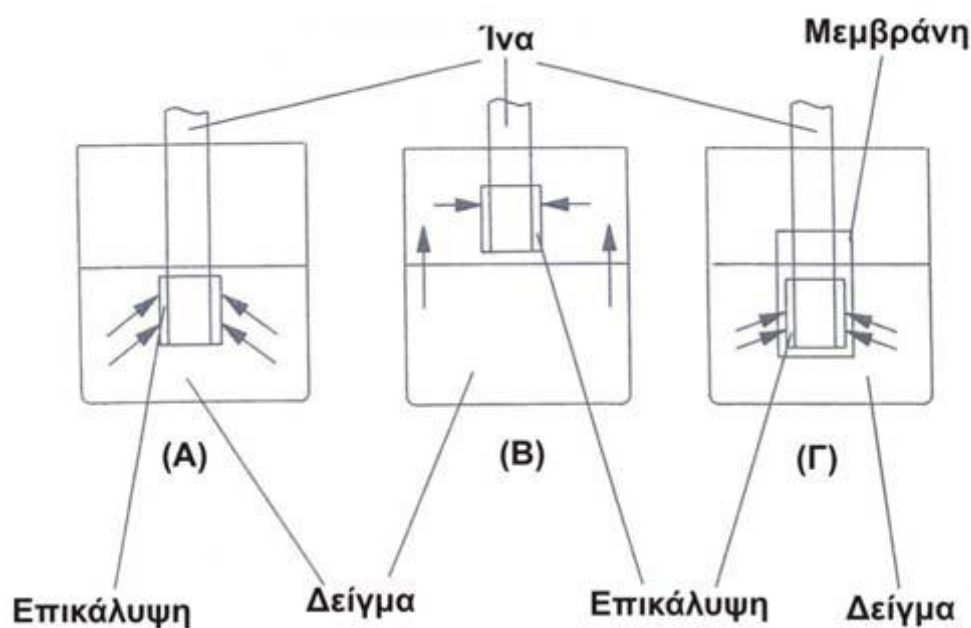
Για τον προσδιορισμό των BTEX και των αλκυλο-αιθέρων έχουν χρησιμοποιηθεί πολλές αναλυτικές μέθοδοι, μεταξύ των οποίων και η μικρο-εκχύλιση στερεής φάσης (Solid Phase Micro-Extraction – SPME). Η εν λόγω μέθοδος αναπτύχθηκε στις αρχές της δεκαετίας του 90 ως μια νέα μέθοδος δειγματοληψίας και προετοιμασίας δείγματος. Αποτελεί μια απλή και αποτελεσματική τεχνική προσρόφησης/ απορρόφησης και εκρόφησης, η οποία εξαλείφει την ανάγκη διαλυτών και συνδυάζει τη δειγματοληψία, την απομόνωση και τον εμπλουτισμό σε ένα βήμα. Από την ανάπτυξή της έως σήμερα, η μικρο-εκχύλιση στερεής φάσης έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την δειγματοληψία και ανάλυση περιβαλλοντικών, τροφικών, αρωματικών, βιολογικών και φαρμακευτικών δειγμάτων [15]. Μια πλούσια ποικιλία αναλυτών από πτητικές έως μη πτητικές ουσίες έχουν προσδιοριστεί με την μικρο-εκχύλιση στερεής φάσης, συμπεριλαμβανομένων φυτοφαρμάκων, φαινολών, πολυχλωριωμένων διφαινυλίων, πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων [16], BTEX, MTBE και TAME [17]. Η συγκεκριμένη μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση υγρών, στερεών και αερίων δειγμάτων.

Η τυπική μέθοδος μικρο-εκχύλισης στερεής φάσης πραγματοποιείται εκθέτοντας μια ίνα επικαλυμμένη με κάποιο πολυμερές υλικό απευθείας σε ένα δείγμα. Η ίνα παραμένει εκτεθειμένη έως ότου να επέλθει ισορροπία μεταξύ του αναλυτή, που έχει κατανεμηθεί στην επικάλυψη της ίνας και του αναλύτη, που βρίσκεται στη μήτρα του δείγματος [18]. Μετά την κατανομή του αναλύτη, η ίνα απομακρύνεται από το δείγμα και εισάγεται σε έναν αέριο ή υγρό χρωματογράφο, όπου ο αναλύτης εκροφάται από την ίνα [19],[20].

Πιο αναλυτικά, η μικρο-εκχύλιση στερεής φάσης μπορεί να εφαρμοστεί με τρεις διαφορετικούς τρόπους:

- Απευθείας εκχύλιση (direct): η ίνα βυθίζεται στο δείγμα και οι αναλυτές μεταφέρονται από το δείγμα στην ίνα, μέχρι να επέλθει ισορροπία ανάμεσα στις φάσεις ίνα-δείγμα (Σχήμα A-I-A).

- Εκχύλιση υπερκείμενης φάσης (headspace): η ίνα τοποθετείται στον υπερκείμενο χώρο του δείγματος, χωρίς να έρχεται σε καμία επαφή με το ίδιο. Οι αναλύτες μεταφέρονται από το δείγμα στην υπερκείμενη αέρια φάση και από εκεί στην ίνα, μέχρι να επέλθει ισορροπία μεταξύ των τριών αυτών φάσεων (ίνα – υπερκείμενος χώρος – δείγμα) (Σχήμα A-I-B).
- Εκχύλιση με προστατευτική μεμβράνη (membrane-protective): η ίνα περιβάλλεται από ειδική προστατευτική μεμβράνη, η οποία την προστατεύει από ουσίες του δείγματος, που μπορεί να την καταστρέψουν ή να μεταβάλλουν τις ιδιότητές της (Σχήμα A-I-Γ).



Σχήμα A-I - Τρόποι εφαρμογής της μικρο-εκχύλισης στερεής φάσης [20]

Η ισορροπία, που επέρχεται, στη μικρο-εκχύλιση στερεής φάσης είναι πολλαπλών φάσεων. Πολλές φορές, το σύστημα εκχύλισης είναι πολύπλοκο, καθώς σε ένα σύστημα, που αποτελείται από μια υδατική φάση με αιωρούμενα στερεά σωματίδια υπάρχουν πολλές αλληλεπιδράσεις προσρόφησης με τους αναλυτές και επιπλέον την αέρια φάση. Για την απλοποίηση του συστήματος συνήθως λαμβάνονται υπόψη μόνο τρεις φάσεις: η επικάλυψη της ίνας, η αέρια φάση και μια ομοιογενής μήτρα, όπως το καθαρό νερό. Κατά τη διάρκεια της εκχύλισης, οι αναλυτές μετακινούνται μεταξύ των φάσεων μέχρι να επέλθει ισορροπία.

Θεωρία ανάπτυξης μεθόδου

Για την ανάπτυξη μιας μεθόδου μικρο-εκχύλισης στερεάς φάσης με στόχο την ανάλυση συγκεκριμένων ουσιών, ακολουθείται μια τυπική πρότυπη διαδικασία, τα στάδια της οποίας παρουσιάζονται παρακάτω. Σε πολλές περιπτώσεις, δεν είναι αναγκαία η διεξαγωγή όλων των επιμέρους σταδίων, καθώς γνώση, που έχει προκύψει από τυχόν προηγούμενα πειράματα και είναι διαθέσιμη στη διεθνή βιβλιογραφία, μπορεί να αξιοποιηθεί [20].

Στάδια ανάπτυξης μεθόδου μικρό-εκχύλισης στερεάς φάσης[20]

Στρατηγική εκχύλισης:

Επιλογή επικάλυσης ίνας

Επιλογή αντιδραστηρίου παραγωγίσης (derivatization)

Επιλογή τρόπου εκχύλισης

Επιλογή μεθόδου ανάδευσης δείγματος

Επιλογή χειροκίνητου ή αυτόματου συστήματος

Επιλογή υλικών / μηχανημάτων:

Επιλογή τεχνικής διαχωρισμού και / ή ανίχνευσης

Βελτιστοποίηση των συνθηκών εκρόφησης

Αρχική βελτιστοποίηση:

Βελτιστοποίηση όγκου δείγματος

Προσδιορισμός προφίλ χρόνου εκχύλισης σε καθαρή μήτρα

Προσδιορισμός χρόνου εκχύλισης

Υπολογισμός της σταθεράς κατανομής

Βελτιστοποίησης των συνθηκών εκχύλισης (pH, αλάτι, θερμοκρασία)

Βαθμονόμηση και επαλήθευση:

Καθορισμός της γραμμικής δυναμικής περιοχής της μεθόδου για καθαρή μήτρα στις βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης

Επιλογή μεθόδου βαθμονόμησης

Βελτιστοποίηση των συνθηκών εκχύλισης για ετερογενή δείγματα

Επαλήθευση του χρόνου ισορροπίας, της ευαισθησίας και της γραμμικής δυναμικής περιοχής για δείγματα σε σύνθετη μήτρα

Ακρίβεια μεθόδου

Όρια ανίχνευσης μεθόδου

Επαλήθευση

Αυτοματοποίηση

Η επιλογή της καταλληλότερης επικάλυψης βασίζεται στην επιλεκτικότητά της και στην χημική φύση των αναλυτών. Σε γενικές γραμμές ισχύει ο απλός κανόνας «όμοια προσελκύουν όμοια».

Σημαντικότερο ρόλο διαδραματίζει η πτητικότητα (σημείο βρασμού και τάση ατμών) και το μέγεθος (μοριακό βάρος) των αναλυτών, καθώς και η πολικότητα τόσο της επικάλυψης, όσο και των αναλυτών,[21].

Αξίζει να σημειωθεί ότι το κύριο μειονέκτημα των στερεών υλικών επικάλυψης σε σχέση με τα υγρά είναι η μικρότερη γραμμική δυναμική περιοχή και το φαινόμενο της μετατόπισης, που συνήθως παρατηρούνται. Οι επικαλύψεις μικτής φάσης έχουν αποδειχθεί κατάλληλες για πιο πτητικές ουσίες.

Το δε πάχος της εκάστοτε επικάλυψης επιλέγεται βάσει της αναμενόμενης σταθεράς κατανομής των ουσιών και της απαιτούμενης ευαισθησίας της όλης μεθόδου. Οι σταθερές κατανομής, καθώς επίσης και το πάχος της επικάλυψης, επηρεάζουν άμεσα τον απαιτούμενο χρόνο εκχύλισης. Γενικά, παχιές επικαλύψεις επιφέρουν αυξημένη ευαισθησία, αλλά και μεγαλύτερους απαιτούμενους χρόνους εκχύλισης. Ως εκ τούτου θεωρείται βέλτιστο να επιλέγεται η λεπτότερη επικάλυψη, η οποία δίνει αποδεκτή ευαισθησία.

Σε ορισμένες περιπτώσεις οι εμπορικά διαθέσιμες επικαλύψεις ινών δεν μπορούν να ικανοποιήσουν ορισμένες ειδικές ανάγκες, με αποτέλεσμα να απαιτείται η εργαστηριακή κατασκευή νέων υλικών επικάλυψης.

Από τις εμπορικά διαθέσιμες επικαλύψεις ινών, για την ανάλυση των BTEX, MTBE και TAME σε υδατικά δείγματα με τη μέθοδο της μικρο-εκχύλισης στερεής φάσης, έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως οι πολυδιμεθυλ-επικαλύψεις [20].

Εκτός από το είδος της επικάλυψης της ίνας, άλλες ιδιαίτερα σημαντικές παράμετροι της μικρο-εκχύλισης στερεής φάσης, οι οποίες πρέπει να μελετηθούν και να βελτιστοποιηθούν, είναι ο τρόπος εκχύλισης, όγκος του δείγματος, ο χρόνος και η θερμοκρασία εκχύλισης, η ανάδευση του δείγματος, η προσθήκη άλατος, καθώς και οι συνθήκες εκρόφησης (ιδιαίτερα θερμοκρασία και χρόνος) των αναλυτών από την ίνα.

Η επιλογή του **τρόπου εκχύλισης** βασίζεται στο είδος της μήτρας του δείγματος, την πτητικότητα των αναλυτών και την συγγένειά τους με τη μήτρα [21]. Σε περιπτώσεις επιβαρυνμένης μήτρας, που περιέχει ουσίες οι οποίες μπορούν να καταστρέψουν την επικάλυψη της ίνας ή να μεταβάλλουν τις ιδιότητές της, προτιμάται η εφαρμογή εκχύλισης υπερκείμενης φάσης ή η χρήση προστατευτικής μεμβράνης. Για «καθαρές» μήτρες, μπορεί να εφαρμοστεί η απευθείας εκχύλιση. Ανεξάρτητα από τη μήτρα του δείγματος, σε περίπτωση πτητικών αναλυτών, προτιμάται η εκχύλιση υπερκείμενης φάσης, καθώς παρουσιάζει μικρότερους χρόνους ισορροπίας, λόγω του ότι αφενός υπάρχει από την αρχή σημαντική ποσότητα αναλυτών στον υπερκείμενο χώρο πάνω από το δείγμα και αφετέρου οι συντελεστές διάχυσης στην αέρια φάση είναι περίπου τέσσερις τάξεις μεγέθους μεγαλύτεροι από ότι στην υγρή φάση.

Αντιθέτως, σε περιπτώσεις έντονα πολικών αναλυτών σε υδατικά διαλύματα, όπως βάσεων και οξέων, που παρουσιάζουν μεγάλη συγγένεια με το νερό, η εκχύλιση υπερκείμενης φάσης είναι δύσκολο να εφαρμοστεί αποτελεσματικά [20].

Ο **όγκος** του δείγματος, στην περίπτωση της εκχύλισης υπερκείμενης φάσης θα πρέπει να μεγιστοποιείται, έτσι ώστε ο υπερκείμενος χώρος να ελαχιστοποιείται, αυξάνοντας την ευαισθησία της ανάλυσης (*Pawliszyn, 1997*). Οι πτητικές ουσίες προτιμούν να συσσωρεύονται στην αέρια φάση του υπερκείμενου χώρου του δοχείου ανάλυσης, με αποτέλεσμα όταν ο εν λόγω χώρος είναι πολύ μεγάλος να παρατηρείται μείωση της ευαισθησίας.

Επιπλέον, όσο πιο μικρός είναι ο υπερκείμενος χώρος σε σχέση με το δείγμα, τόσο πιο γρήγορη είναι η μεταφορά των αναλυτών από τη μήτρα του δείγματος στην ίνα. Φυσικά, σημαντικό ρόλο στην όλη διαδικασία διαδραματίζει και η σταθερά κατανομής υπερκείμενης φάσης / μήτρα δείγματος, η οποία μπορεί να μεταβληθεί ανάλογα με τη θερμοκρασία και τις ιδιότητες της μήτρας. Γενικά, στην εκχύλιση υπερκείμενης φάσης, οι αναλυτές κατανέμονται μεταξύ τριών φάσεων (δείγματος – υπερκείμενης φάσης – ίνας) με αποτέλεσμα να επικρατούν πιο πολύπλοκες συνθήκες σε σχέση με την απευθείας εκχύλιση.

Ο χρόνος εκχύλισης συνήθως ταυτίζεται με τον χρόνο ισορροπίας του όλου συστήματος δείγμα – υπερκείμενη φάση – ίνα, δεδομένου ότι σε αυτήν την κατάσταση υπάρχει σταθερότητα και η όποια μεταβολή της μεταφοράς μάζας δεν επηρεάζει το τελικό αποτέλεσμα. Ως χρόνος

ισορροπίας ορίζεται ο χρόνος μετά τον οποίο η ποσότητα των εκχυλιζόμενων αναλυτών παραμένει σταθερή και αντιστοιχεί εντός πειραματικού σφάλματος στην ποσότητα, που εκχυλίζεται, σε άπειρο χρόνο. Όταν ο χρόνος ισορροπίας είναι πολύ μεγάλος ή μη πρακτικός για μια συγκεκριμένη εφαρμογή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μικρότερος (αλλά πάντα όσο το δυνατόν μεγαλύτερος) χρόνος εκχύλισης, αρκεί να υπάρχει καλός έλεγχος αυτού μεταξύ των διαφόρων αναλύσεων, καθώς ειδικά σε περιπτώσεις έντονα αύξουσας καμπύλης ισορροπίας, για ελάχιστα διαφορετικά χρονικά διαστήματα εκχύλισης, ενδέχεται να παρατηρούνται πολύ σημαντικές μεταβολές στην εκχυλιζόμενη ποσότητα των αναλυτών και κατ' επέκταση στο τελικό αποτέλεσμα των συγκεντρώσεών τους. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, γενικά ο χρόνος εκχύλισης επηρεάζεται άμεσα από τις σταθερές κατανομής, καθώς επίσης και το πάχος της επικάλυψης της χρησιμοποιούμενης ίνας. Η δε συγκέντρωση των αναλυτών δεν έχει καμία επίδραση ούτε στον χρόνο ισορροπίας, αλλά ούτε και στην καμπύλη ισορροπίας [20].

Η **θερμοκρασία** εκχύλισης αποτελεί μια πολύ σημαντική παράμετρο, η οποία πρέπει να βελτιστοποιηθεί, καθώς επηρεάζει τόσο την κινητική της εκχύλισης, όσο και την ευαισθησία. Αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα αύξηση των συντελεστών διάχυσης και μείωση των σταθερών κατανομής, που οδηγούν σε μικρότερους χρόνους ισορροπίας. Ειδικά στην περίπτωση της εκχύλισης υπερκείμενης φάσης, η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της συγκέντρωσης των αναλυτών στην αέρια φάση και ως εκ τούτου γρηγορότερη εκχύλιση. Παράλληλα όμως, αύξηση της θερμοκρασίας εκχύλισης επιφέρει μείωση της σταθεράς ίνας – μήτρα δείγματος και μείωση της ευαισθησίας της μεθόδου για τις λιγότερο πτητικές ουσίες.

Η απόδοση της **τεχνικής ανάδευσης** του δείγματος καθορίζει τον χρόνο ισορροπίας για υδατικά δείγματα, καθώς και τον ρυθμό εκχύλισης των αναλυτών.

Η εφαρμογή της μαγνητικής ανάδευσης είναι η πλέον διαδεδομένη, καθώς απαιτεί απλό εξοπλισμό, τον οποίο διαθέτουν όλα τα εργαστήρια και μπορεί επίσης να εφαρμοστεί και στις τρεις διαφορετικές εκδοχές της μικρο-εκχύλισης στερεής φάσης. Σε περίπτωση που χρησιμοποιείται μαγνητικός αναδευτήρας πρέπει να δοθεί προσοχή ώστε να εξασφαλιστεί η σταθερή ταχύτητα περιστροφής της μαγνητικής ράβδου και η θερμική μόνωση του αναδευτήρα από το δοχείο του δείγματος. Η εκχύλιση των

αναλυτών είναι ικανοποιητική όταν χρησιμοποιούνται υψηλές ταχύτητες περιστροφής [20].

Η **προσθήκη άλατος**, όπως και η ρύθμιση του **pH**, αποτελεί έναν σύνηθες τρόπο ενίσχυσης της εκχύλισης οργανικών ουσιών από υδατικά διαλύματα. Αν και η προσθήκη άλατος μπορεί, είτε να αυξήσει, είτε να μειώσει την εκχυλιζόμενη ποσότητα των αναλυτών, ανάλογα με το είδος τους και την προστιθέμενη ποσότητα άλατος, σε γενικές γραμμές αυξάνει τη σταθερά κατανομής ίνας / μήτρας δείγματος ουδέτερων οργανικών μορίων.

Η επίδραση της προσθήκης άλατος στο δείγμα γίνεται όλο και πιο έντονη, όσο αυξάνεται η πολικότητα των αναλυτών. Αξίζει να σημειωθεί το γεγονός ότι η προσθήκη άλατος στο προς ανάλυση δείγμα δεν επιφέρει μονάχα μείωση των ορίων ανίχνευσης της όλης μεθόδου, αλλά και κανονικοποίηση των τυχαίων συγκεντρώσεων αλάτων, που ενδέχεται να παρουσιάζουν οι μήτρες φυσικών δειγμάτων. Οι υψηλές συγκεντρώσεις άλατος μπορούν επίσης να μειώσουν το pH του δείγματος, μέσω της αύξησης της ιοντικής δύναμης του διαλύματος και κατ' επέκταση της ενεργότητας των πρωτονίων.

Η βελτιστοποίηση των **συνθηκών εκρόφησης** των αναλυτών από την ίνα είναι επίσης ιδιαίτερα σημαντική και καθορίζεται από πολλές διαφορετικές παραμέτρους, μεταξύ των οποίων είναι: το είδος του liner του αέριου χρωματογράφου (γενικά προτιμάται χρήση ειδικών για την μικρο-εκχύλιση στερεής φάσης στενών liner, για την αύξηση της γραμμικής ροής γύρω από την ίνα και την αποτελεσματικότερη εκρόφηση των αναλυτών), το σημείο έκθεσης της ίνας εντός της θερμής ζώνης του εισαγωγέα (επιδιώκεται η έκθεση της ίνας στο κέντρο την εν λόγω ζώνης), ο χρόνος μεταξύ της εισαγωγής και της έκθεσης της ίνας (θα πρέπει να είναι ελάχιστος), το πάχος του φιλμ της χρησιμοποιούμενης χρωματογραφικής στήλης (προτείνεται να είναι παχύ ~1μm), το είδος των χρησιμοποιούμενων διαφραγμάτων στον εισαγωγέα (γενικά προτείνεται η χρήση προ-διάτρητων διαφραγμάτων), καθώς και η θερμοκρασία και ο χρόνος εκρόφησης [20].

Ειδικά όσον αφορά στην **θερμοκρασία** εκρόφησης, όσο αυτή αυξάνεται, τόσο αυξάνεται και η εκρόφηση των αναλυτών από την ίνα (εφόσον αυξάνεται ο συντελεστής διάχυσης και μειώνεται ο συντελεστής

κατανομής ίνας / αέρα), μειώνοντας παράλληλα τον απαιτούμενο χρόνο εκρόφησης.

Εντούτοις, δεδομένου ότι πολύ υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να προκαλέσουν έκλυση πολυμερούς υλικού της ίνας και γενικότερα μείωση της διάρκειας ζωής της, θα πρέπει να γίνεται πειραματικός προσδιορισμός της ελάχιστης δυνατής θερμοκρασίας, που δίνει πλήρη εκρόφηση των αναλυτών σε κατά το δυνατόν σύντομο χρόνο εκρόφησης [20].

Ανάπτυξη μεθόδου

Για την ανάπτυξη της απαιτούμενης μεθόδου ανάλυσης των επιλεχθέντων αναλυτών ακολουθήθηκαν τα προαναφερόμενα στάδια. Όπου ήταν εφικτό αξιοποιήθηκαν στοιχεία της διαθέσιμης βιβλιογραφίας (π.χ. για την επιλογή του τρόπου εκχύλισης: απευθείας ή υπερκείμενης φάσης), ενώ κάποιες παράμετροι καθορίστηκαν από τον διαθέσιμο εξοπλισμό του εργαστηρίου (π.χ. τρόπος ανάλυσης δειγμάτων: αέρια χρωματογραφία σε συνδυασμό με φασματογραφία μάζας – GC/MS).

Παράμετροι μεθόδου

Για τα πειράματα μικρο-εκχύλισης στερεής φάσης αναπτύχθηκε η μέθοδος στο εργαστήριο και οι βέλτιστοι παράμετροι είναι οι ακόλουθοι :

- Όγκος δείγματος / κενού: 10/12 (δοχείο 22 ml)
- Θερμοκρασία εκχύλισης: 20 °C
- Χρόνος εκχύλισης: 20 min
- Ανάδευση δείγματος: 1.400 rpm
- Συγκέντρωση NaCl: 30 % (β.κ.ο)
- Θερμοκρασία εκρόφησης: 230 °C
- Χρόνος εκρόφησης: 2min

4.2. Προσαρμογή της μεθόδου για των υπολογισμό των συγκεντρώσεων πετρελαϊκών ρύπων.

Για την μέτρηση των πετρελαϊκών ρύπων (BTEx-MTBE-TAME) χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος μικρο-εκχύλισης στερεής φάσης (SPME) η οποία και έχει αναπτυχθεί στο εργαστήριο Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων του Πολυτεχνείου Κρήτης .

Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων των δειγμάτων μας ακολουθήθηκε η προβλεπόμενη διαδικασία ,ωστόσο επειδή τα δείγματα μας δεν ήταν πολύ επιβαρημένα χρειάστηκε η πραγματοποίηση κάποιων αλλαγών στην διαδικασία των αναλύσεων. Για την ανάλυση επιβαρυνμένων δειγμάτων προβλέπεται(10ml υπερκάθαρο νερό-10μl δείγματος).

Οι αλλαγές που έγιναν αφορούσαν αρχικά στην αλλαγή της μήτρας που χρησιμοποιήθηκε για τις αναλύσεις και αντί για υπερκάθαρο νερό που χρησιμοποιείται στα επιβαρημένα δείγματα, στα συγκεκριμένα δείγματα ως μήτρα επιλέχτηκε το είδος του νερού από το οποίο προέρχονταν τα προς εξέταση δείγματα, δηλαδή νερό από το δίκτυο ύδρευσης ,από θάλασσα και από λίμνη. Αυτό έγινε επειδή η πραγματοποίηση των αναλύσεων με χρήση της προκαθορισμένης μήτρας δεν μας έδινε αξιόπιστα αποτελέσματα. Η αντικατάσταση αυτή είχε ως αποτέλεσμα των προσδιορισμό των ποσοτήτων των (BTEx-MTBE-TAME) που υπήρχαν στα δείγματα κάθε φορά.

Αν και η βαθμονόμηση της μεθόδου έγινε χρησιμοποιώντας ως μήτρα των δειγμάτων το υπερκάθαρο νερό αναλύσεις που είχαν προηγηθεί και με άλλες μήτρες, όπως νερό βρύσης, νερό από θάλασσα και νερό που προέρχεται από λίμνη έδειξαν ότι με αυτές τις μήτρες που αποτελούν μια σχετικά πολύπλοκη διαδικασία, η ανάκτηση και η ακρίβεια στον προσδιορισμό BTEx, MTBE και TAME αποδειχθήκαν ικανοποιητικές.

Σε δείγματα νερού (10 ml) προστέθηκαν οι επιλεγμένοι αναλύτες με συγκεντρώσεις 0,05, 1, 5 και 10 ppb BTEx, MTBE και TAME, προκειμένου να προσδιοριστούν τα αντίστοιχα ποσοστά ανάκτησης, τα οποία τελικά κυμαίνονταν από 91 – 131 % τα οποία παρουσιάζονται παρακάτω. Οι σχετικές τυπικές αποκλίσεις των εν λόγω δειγμάτων κυμαίνονταν μεταξύ 0,08 και 13,21 %, χρησιμοποιώντας τρεις επαναλήψεις.

Ως εκ τούτου, η συγκεκριμένη μέθοδος θεωρείται κατάλληλη για τον προσδιορισμό των BTEX, MTBE και TAME σε υδατικά δείγματα[20].

Πίνακας 6 - Ανακτήσεις (%) των προστιθέμενων αναλυτών από διαφορετικές μήτρες νερού

Προστιθέμενη Συγκέντρωση	Αναλύτης						
	Βενζόλιο	Τολουόλιο	Αιθυλοβενζόλιο	m,p-ξυλόλιο	o-ξυλόλιο	MTBE	TAME
<i>Νερό Βρύσης</i>							
0.5	101	113	102	113	108	93	111
1	110	99	99	99	103	109	101
5	103	98	98	109	102	108	103
10	100	97	105	114	106	100	101
<i>Νερό Λίμνης</i>							
0.5	124	100	101	120	108	97	104
1	95	95	102	95	106	115	96
5	110	102	110	122	115	127	113
10	105	103	118	131	120	127	119
<i>Νερό Θαλάσσης</i>							
0.5	115	104	91	98	93	105	102
1	107	101	108	100	105	115	110
5	102	98	98	107	101	104	101
10	101	100	106	115	107	101	100

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας ήταν αρχικά ο έλεγχος διαφόρων δειγμάτων νερού που προέρχονταν από δίκτυο ύδρευσης, από παραθαλάσσιες περιοχές και από επιφανειακά ύδατα αναφορικά με τους πετρελαϊκούς ρύπους (BTEX, MTBE και TAME) και τα βαρέα μέταλλα καθώς και θρεπτικές ουσίες όπως (νιτρικά, αμμωνιακά και φωσφορικά) τα οποία και περιείχαν και στη συνέχεια η προσαρμογή της μεθόδου για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των πετρελαϊκών ρύπων που τυχόν και θα υπήρχαν στα εξεταζόμενα δείγματα.

Για την πληρέστερη κατανόηση των διακυμάνσεων των εξεταζόμενων χαρακτηριστικών των δειγμάτων μας πραγματοποιήθηκαν τρεις δειγματοληψίες ,σε διαφορετικές χρονικές περιόδους(1^η έγινε τον Μάρτιο, η 2^η έγινε τον Ιούνιο και η 3^η το Νοέμβριο).

5.1 Σημεία συλλογής των προς εξέταση δειγμάτων

Για την καλύτερη αξιολόγηση των αποτελεσμάτων επιλέχθηκαν 7 διαφορετικά σημεία, από τα οποία και συλλέχτηκαν τα δείγματα και εξετάστηκαν περαιτέρω. Ο αριθμός των δειγμάτων ήταν 7. Αναλυτικά τα δείγματα προέρχονταν: 3 από δίκτυο ύδρευσης, 3 από παραθαλάσσιες περιοχές και 1 από επιφανειακά ύδατα όπως παρουσιάζεται και παρακάτω.

Δείγμα 1	Δίκτυο Ύδρευσης (Χάνια κέντρο περιοχή κτελ)
Δείγμα 2	Δίκτυο Ύδρευσης (Χάνια)
Δείγμα 3	Δίκτυο Ύδρευσης (Κουνουπιδιανα)
Δείγμα 4	Παραθαλάσσια περιοχή (Κουμ Καπι)
Δείγμα 5	Παραθαλάσσια περιοχή (Σούδα)
Δείγμα 6	Παραθαλάσσια περιοχή (Καλαθάς)
Δείγμα 7	Επιφανειακά ύδατα (Λίμνη Αγίας)



Εικόνα 2: Περιοχές συλλογής δειγμάτων



Εικόνα 3: Παραθαλάσσια περιοχή (Κουμ Καπι)



Εικόνα 4: Παραθαλάσσια περιοχή (Σούδα)



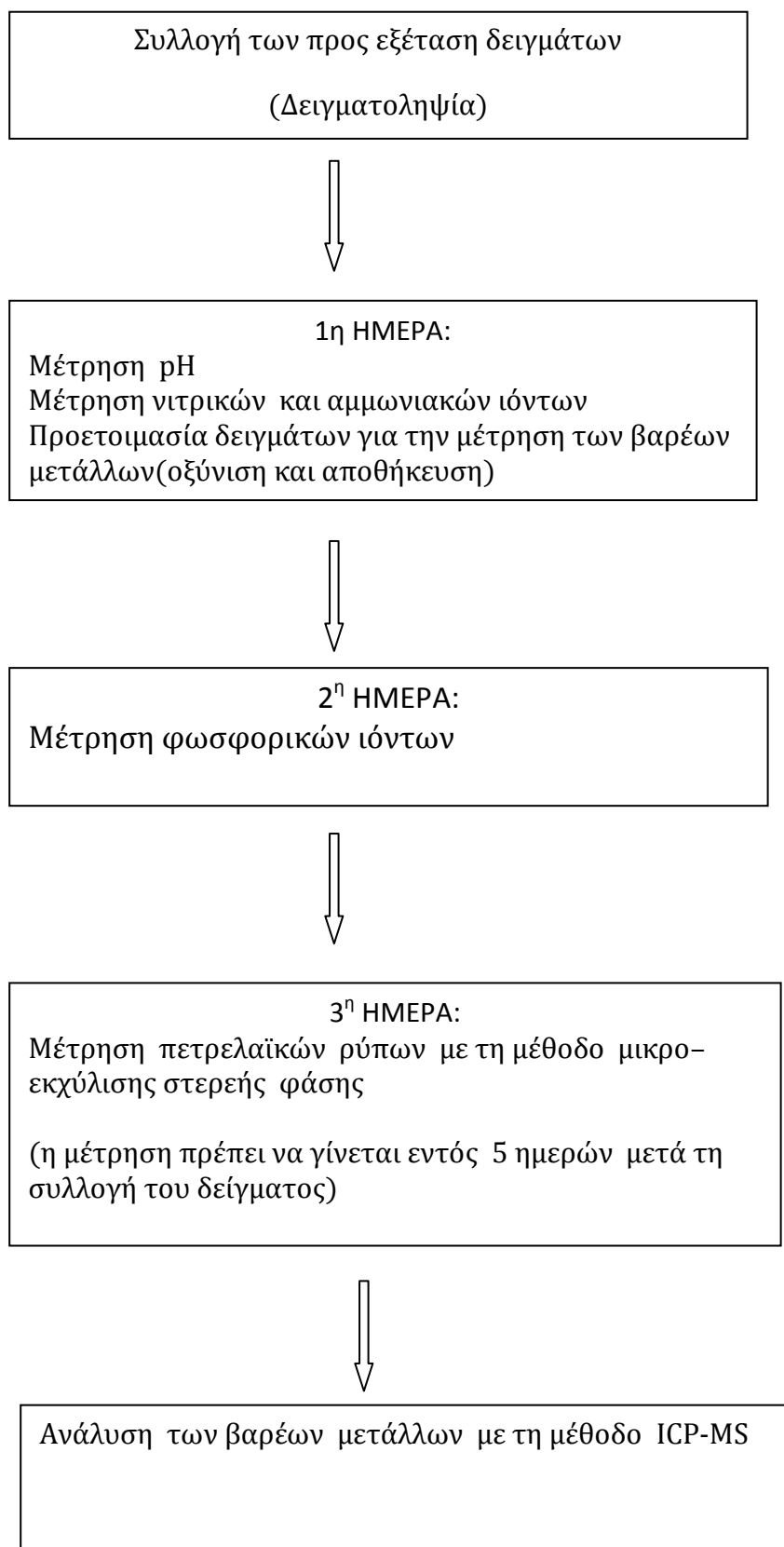
Εικόνα 5: Παραθαλάσσια περιοχή (Καλαθάς)



Εικόνα 6: Επιφανειακά ύδατα (Λίμνη Αγιάς)

5.2 ΕΞΕΛΕΚΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ ΤΗΣ ΠΡΑΓΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

Η διαδικασία αναλύσεων που έχει χρησιμοποιηθεί είναι η ακόλουθη:



5.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ-ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ –ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

5.3.1 Προσδιορισμός pH

Η μέτρηση του pH των προς εξέταση δειγμάτων έγινε στο εργαστήριο με το φορητό πεχάμετρο PH 25-Crison.

Το πεδίο μέτρησης του οργάνου είναι από 0 έως 14.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον υπολογισμό του υπολογίσουμε pH είναι η ακόλουθη:

Σε ένα ποτήρι ζέσεως μεταφέρουμε μια μικρή ποσότητα από τα εξεταζόμενα δείγματα περίπου 5ml και τοποθετούμε το ηλεκτρόδιο του οργάνου για την πραγματοποίηση της μέτρησης.



Εικόνα 7 : φορητό πεχάμετρο PH 25-Crison

5.3.2.Προσδιορισμος Χημικών Παραμέτρων

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στα δείγματα για να διαπιστωθεί η περιεκτικότητά τους σε νιτρικά, αμμωνιακά και φωσφορικά ιόντα. Όλες οι μετρήσεις έγιναν με kit-test της εταιρείας Merck και ακολουθήθηκαν πιστά οι οδηγίες που παρέχονται για την πραγματοποίηση των υπολογισμών.

Αναφέρονται οι μετρήσεις που διεξήχθησαν μαζί με τον κωδικό του kit που χρησιμοποιήθηκε:

Μέτρηση NO₃⁻ Κωδ Merck: 1.14764

Για την μέτρηση ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία :

- Προσθήκη 0,5 ml δείγματος στην κυψελίδα με το test και όχι ανάμιξη.
- Προσθήκη 1 ml του αντιδραστηρίου NO₃-1K και ανάμιξη.
- Χρόνος αντίδρασης 10 λεπτά.
- Μέτρηση με το φωτόμετρο Spectroquant NOVA 60 της Merck.

Περιοχή μέτρησης 1 – 50 mg/l

Μέτρηση NO₃⁻ Κωδ Merck: 1.14942 (Νιτρικά σε θαλασσινό νερό)

Για την μέτρηση ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία :

- Προσθήκη 5 ml του αντιδραστηρίου NO₃-1 σε μια άδεια κυλινδρική κυψελίδα
- Προσθήκη 1 ml δείγματος. ΠΡΟΣΟΧΗ!! Η κυψελίδα θερμαίνεται πολύ!!
- Προσθήκη 1,5 ml του αντιδραστηρίου NO₃-2 και ανάμιξη
- Δυνατή ανακίνηση
- Χρόνος αντίδρασης 15 λεπτά.
- Προσθήκη 1 μικροκουταλακι του αντιδραστηρίου NO₃-3
- Δυνατή ανακίνηση μέχρι να διαλυθεί το στερεό αντιδραστήριο
- Χρόνος αντίδρασης 60 λεπτά.
- Μέτρηση με το φωτόμετρο Spectroquant NOVA 60 της Merck

Περιοχή μέτρησης 0,2 – 17 mg/l

Μέτρηση NH₄⁺, Κωδ Merck: 1.14752

Για την μέτρηση ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία :

- Προσθήκη σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα 5 ml του δείγματος
- Προσθήκη με μια πιέτα 0,6ml του αντιδραστηρίου NH₄-1.και δυνατή ανακίνηση

- Προσθήκη 1 δόσης του αντιδραστηρίου NH₄-2 και δυνατή ανάδευση μέχρι διαλύσεως του αντιδραστηρίου.
- Χρόνος αντίδρασης 5 λεπτά
- Προσθήκη 4 σταγόνων από το αντιδραστήριο NH₄-3 και δυνατή ανάδευση
- Χρόνος αντίδρασης 5 λεπτά.
- Άδειασμα του διαλύματος σε κυψελίδα.
- Μέτρηση με το φωτόμετρο Spectroquant NOVA 60 της Merck

Περιοχή μέτρησης **2- 150 mg/l**

Μέτρηση P, Κωδ Merck 1.14729

Για την μέτρηση ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία :

- Έλεγχος του pH ώστε να κυμαίνεται στο εύρος 0-10.
- Προσθήκη 1 ml δείγματος στην κυψελίδα με το test και ανάμιξη.
- Προσθήκη μίας δόσης του αντιδραστηρίου P 1K και ανακίνηση.
- Τοποθέτηση της κυψελίδας με το τεστ στον βιοαντιδραστήρα Spectroquant TR 420 της Merck, για 30min στους 120 °C.
- Αναμονή ώστε η κυψελίδα να έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- Προσθήκη 5 σταγόνων του αντιδραστηρίου P-2K και ανάμιξη.
- Δυνατή ανακίνηση για να διαλυθεί το στερεό αντιδραστήριο.
- Προσθήκη μίας δόσης του αντιδραστηρίου P-3K.
- Χρόνος αντίδρασης 5 λεπτά.
- Μέτρηση με το φωτόμετρο Spectroquant NOVA 60 της Merck

Περιοχή μέτρησης **0,5 – 25 mg/l**

Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν τα όργανα φωτόμετρο και θερμοαντιδραστήρας που παρουσιάζονται στις παρακάτω φωτογραφίες.



Εικόνα 7: Το φωτόμετρο Spectroquant NOVA 60 της Merck



Εικόνα 8: Θερμοαντιδραστήρας Spectroquant TR 420 της Merck

5.3.3 Μέτρηση Συγκέντρωσης Βαρέων Μετάλλων

Για την μέτρηση των βαρέων μετάλλων προηγήθηκε μια προεργασία για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων.

Αρχικά, πλαστικά δοχεία που προορίζονται να αποθηκευτούν τα προς εξέταση δείγματα τοποθετηθήκαν σε διάλυμα (περιεκτικότητας 1% HNO_3) για 24 ώρες έτσι ώστε να εξαφανίσουν τυχόν υπάρχοντες ρύποι και τα δοχεία να είναι έτοιμα προς χρησιμοποίηση και μετά την συλλογή του δείγματος που έγινε με χρήση κατάλληλου οργάνου ποσότητας 20ml διηθήθηκε με φίλτρο 0,45μm και στη συνέχεια έγινε η οξίνιση των δειγμάτων με HNO_3 υψηλής καθαρότητας(1%) και συντήρηση τους στους 4 °C μέχρι την ανάλυσή τους.

Στη συνέχεια τα επεξεργασμένα δείγματα μετρήθηκαν στο «Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής Και Αποκατάστασης Εδαφών» του Πολυτεχνείου Κρήτης, όπου προσδιορίστηκε η περιεκτικότητά τους σε βαρέα μέταλλα με χρήση της μεθόδου ICP- MS.

Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. (ICP-MS)

Η φασματομετρία μάζας (Mass Spectrometry) συνδυασμένη με το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (Inductively Coupled Plasma), ως πηγή ατομοποίησης των στοιχείων (μετάλλων και κάποιων αμέταλλων), είναι η πλέον ευαίσθητη τεχνική πολυστοιχειακής ανάλυσης.

Τα κύρια τμήματα ενός οργάνου ICP-MS είναι:

1. Το σύστημα εισαγωγής του δείγματος

Το υγρό δείγμα εισάγεται με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας στον εκνεφωτή με σταθερή ροή, όπου μετατρέπεται σε αερόλυμα με πολύ μικρές σταγόνες (aerosol).

2. Το σύστημα ατομοποίησης του ICP

Εξ' ορισμού το πλάσμα είναι ένα αέριο (αργό, Ar) σε πολύ υψηλή θερμοκρασία, τα άτομα ή μόρια του οποίου είναι ιονισμένα. Με την εφαρμογή ραδιοσυχνότητας το αέριο αργό (Ar) θερμαίνεται επαγωγικά σε υψηλή θερμοκρασία (6000-10000 K). Επιπλέον, το αέριο εμπλουτίζεται με ηλεκτρόνια, με τη βοήθεια ενός σπινθήρα. Τα ηλεκτρόνια

επιταχυνόμενα ιονίζουν τα άτομα του αργού, που με τη σειρά τους συγκρούονται και ιονίζουν άλλα άτομα αργού (συντηρώντας έτσι το πλάσμα). Τέλος, οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην περιοχή του πλάσματος και αφορούν στο δείγμα είναι:

- Απομάκρυνση του διαλύτη από το δείγμα
- Διάσπαση των συστατικών του δείγματος
- Ατομοποίηση των στοιχείων
- Διέγερση και ιοντισμός (λόγω της σύγκρουσης με τα ιόντα του αργού)

3. Το σύστημα εισαγωγής των ιόντων

Τα ιόντα που δημιουργούνται στην περιοχή του πλάσματος, οδηγούνται στον αναλυτή μάζας, ως δέσμη ιόντων μέσω δυο κώνων με πολύ μικρή οπή, με τη βοήθεια ηλεκτρικών πεδίων που λειτουργούν ως φακοί ιόντων (ion lenses) στην είσοδο του αναλυτή μάζας.

4. Ο αναλυτής μάζας

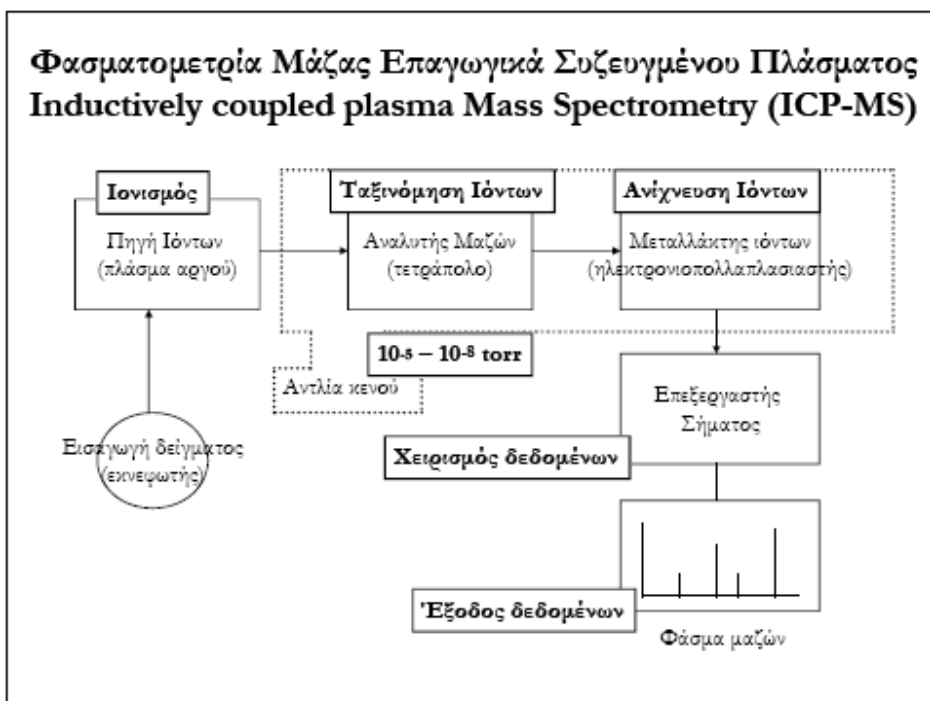
Ο αναλυτής μάζας διαχωρίζει και ταξινομεί τα ιόντα με βάση το λόγο μάζας προς φορτίο m/z , και έτσι προκύπτει τελικά ένα φάσμα μάζας που ουσιαστικά είναι η καταγραφή του πλήθους των ιόντων που αντιστοιχούν σε κάθε τιμή m/z .

5. Ο ανιχνευτής ιόντων

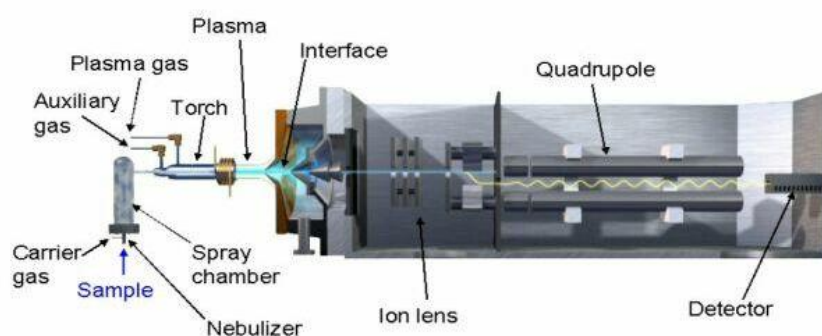
Πρόκειται για ένα πολλαπλασιαστή ηλεκτρονίων που ανιχνεύει εντάσεις ρεύματος μικρότερες από 10^{-15} A. Το σήμα αυτό με μια σειρά από διαδικασίες πολλαπλασιάζεται ώστε να μπορεί να καταγραφεί.

6. Το σύστημα καταγραφής και η έξοδος των αποτελεσμάτων σε Η/Υ.

Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται τα τμήματα του ICP-MS περιγραφικά καθώς και ένα τυπικό φάσμα μάζας διαφόρων στοιχείων με τη συγκεκριμένη τεχνική.



Διάγραμμα 1: Διάγραμμα λειτουργίας ICP-MS



Εικόνα 9: Φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος ICP-MS

Τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της τεχνικής ICP-MS είναι:

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
<ul style="list-style-type: none">• Ταχεία πολυστοιχειακή ανάλυση• Χαμηλά όρια ανίχνευσης• Δυνατότητα ισοτοπικής ανάλυσης• Μεγάλη γραμμική περιοχή• Απλότητα φασμάτων	<ul style="list-style-type: none">• Ισοβαρείς παρεμποδίσεις (που όμως αντιμετωπίζονται με επιλογή κατάλληλου ισοτόπου, ή/και collision/reaction mode του οργάνου)• Υψηλό κόστος λειτουργίας (εκτός αν εκτελούνται πολλοί προσδιορισμοί)

5.3.4. Μέτρηση Συγκέντρωσης Πετρελαϊκών Ρύπων (BTEX, MTBE, TAME)

Τα δείγματα που συλλέχθηκαν, αναλύθηκαν σε έναν αέριο χρωματογράφο (GCMS-QP2010 Plus)(Shimadzu) με ανιχνευτή φασματομετρίας μαζών (MS) και με χρήση μεθόδου μικροεκχύλισης στερεής φάσης – SPME. Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα στο εργαστήριο Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

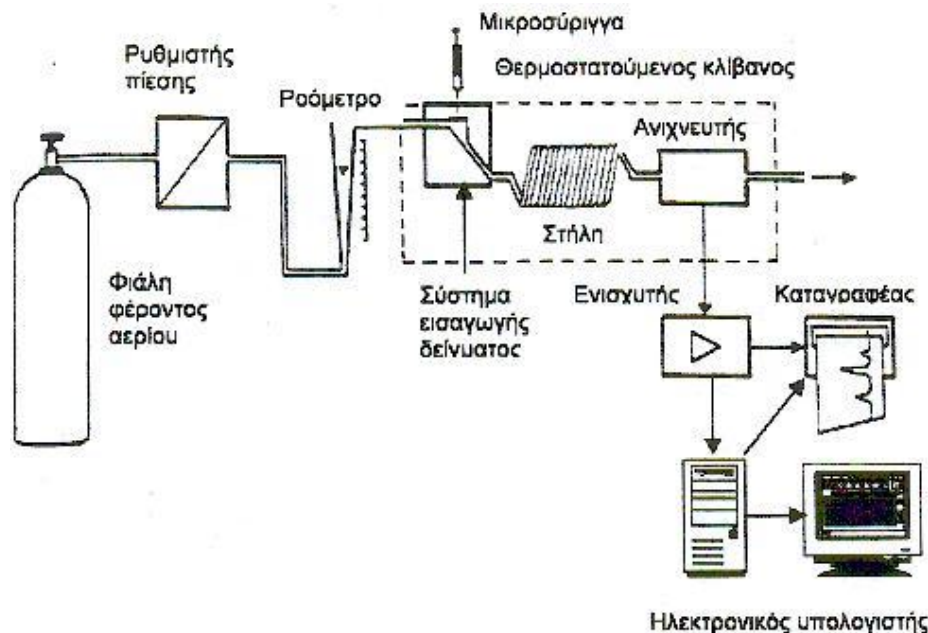


Εικόνα 9 : Αέριος χρωματογράφος (GCMS-QP2010 Plus). (Shimadzu)

Αρχή Αέριας Χρωματογραφίας

Η χρωματογραφία είναι μια τεχνική διαχωρισμού μειγμάτων. Ο διαχωρισμός στηρίζεται στις διαφορετικές κατανομές των συστατικών ενός μείγματος μεταξύ δυο φάσεων. Η μια φάση παραμένει σταθερή στο σύστημα και λέγεται ακίνητη φάση, ενώ η άλλη λέγεται κινητή φάση και διέρχεται μέσα ή επάνω από την επιφάνεια της σταθερής φάσης. Η κινητή φάση προκαλεί μετατόπιση των συστατικών ενός μείγματος σε διάφορες θέσεις μέσα στην χρωματογραφική στήλη, με αποτέλεσμα το διαχωρισμό τους. Στην αέρια χρωματογραφία η κινητή φάση αποτελείται από ένα χημικά αδρανές αέριο.

Ένας αέριος χρωματογράφος είναι ένα τελείως κλειστό σύστημα (εκτός από την έξοδο του αερίου στο τέλος), με τα βασικά χαρακτηριστικά του είναι ο θάλαμος εισαγωγής του δείγματος, η χρωματογραφική στήλη και ο ανιχνευτής [22].



Εικόνα 10 :Διάταξη Αέριας Χρωματογραφίας.

Το φέρον αέριο περιέχεται σε χαλύβδινους κυλίνδρους με μεγάλη πίεση και παρέχεται στην συσκευή με έναν ή περισσότερους ρυθμιστές πίεσης, που ρυθμίζουν την ταχύτητα ροής. Το δείγμα εισάγεται σε έναν θερμαινόμενο θάλαμο με μια σύριγγα που τρυπάει μια ειδική βαλβίδα.

Τα φέρον αέριο μεταφέρει τα συστατικά του δείγματος μέσα στη στήλη όπου διαχωρίζονται το ένα μετά το άλλο και διέρχονται από τον ανιχνευτή, που στέλνει ένα σήμα στον καταγραφέα. Η στήλη, το σύστημα εισαγωγής του δείγματος και ο ανιχνευτής βρίσκονται μέσα σε ένα θερμοστατούμενο φούρνο, αν και τα δύο τελευταία μπορούν να θερμανθούν ξεχωριστά.

Σε κανονικές πιέσεις και θερμοκρασίες, τα συνηθισμένα φέροντα αέρια θεωρούνται χημικά αδρανή, για παράδειγμα, το ήλιο, το υδρογόνο και το αργό. Επειδή είναι αδρανή, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του δείγματος και των μορίων του φέροντος αερίου μπορούν να αγνοηθούν. Η επιλογή του φέροντος αερίου εξαρτάται από την κατάσταση καθαρότητας στην οποία βρίσκεται ή από τις απαιτήσεις του ανιχνευτή,

που πρέπει να ανιχνεύετε συστατικά που βρίσκονται στο φέρον αέριο σε πολύ μεγάλη αραίωση. Η καθαρότητα του φέροντος αερίου είναι πολύ σημαντική, αφού και ίχνη ακαθαρσιών μπορούν να προκαλέσουν θόρυβο στο σήμα του ανιχνευτή.

Οι στήλες διαχωρισμού, που αποτελούν την στατική φάση της χρωματογραφίας, μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες, τις γεμισμένες και τις τριχοειδείς.

- Οι γεμισμένες στήλες κατασκευάζονται ευκολότερα, είναι φθηνότερες, έχουν μεγάλη χωρητικότητα, μεγάλο χρόνο ζωής και είναι κατάλληλες για τους πιο δύσκολους διαχωρισμούς. Έχουν συνήθως μήκος 1 έως 20 m και διάμετρο 3 έως 10mm. Είναι κατασκευασμένες από γυαλί, μέταλλο (ανοξείδωτο, χαλκό, αλουμίνιο) ή Teflon και γεμισμένες με πλυρωτικά υλικό (ζεόλιθο, διατομική γη, silica gel, αλουμίνα, ενεργό άνθρακα κτλ.) Τα όργανα που χρησιμοποιούν την κατηγορία αυτή των στηλών ονομάζονται χρωματογράφοι αέριας-στερεάς φάσης (GSC).
- Οι τριχοειδείς στήλες έχουν μήκος 10 έως 50 m και διάμετρο 0,2 έως 1,2mm. Οι στήλες αυτές έχουν καλυμμένη την εσωτερική τους επιφάνεια με στοιβάδα υγρού που έχει διαλυτικές ή πολικές ιδιότητες και ως εκ τούτου τα όργανα που χρησιμοποιούν την κατηγορία αυτή των στηλών ονομάζονται χρωματογράφοι αέριας-υγρής φάσης (GLC).

Όλοι οι διαχωρισμοί που γίνονται μέσα στη στήλη πρέπει οπωσδήποτε να ανιχνευθούν και να καταγραφούν. Όλα τα συστατικά του δείγματος έχουν μικρή συγκέντρωση στο φέρον αέριο. Ακόμα, οι ουσίες που δίνουν οξείες κορυφές έκλυσης διέρχονται από τον ανιχνευτή σε χρόνο λιγότερο από ένα δευτερόλεπτο, ενώ άλλες κορυφές έκλυσης εμφανίζονται μετά από ώρες και είναι τόσο μικρές, ώστε μόλις διακρίνονται πάνω από τη γραμμή βάση. Οπωσδήποτε, ο ανιχνευτής πρέπει να αγνοεί το μεγάλο ποσό του φέροντος αερίου και να ανιχνεύει και τα μικρά ίχνη κάθε συστατικού που περιέχεται στο φέρον αέριο [22].

Η επιλογή του ανιχνευτή πρέπει να είναι πολύ προσεκτική και να βασίζεται σε κριτήρια όπως

- η ειδική εφαρμογή του στο συγκεκριμένο πρόβλημα
- η ευελιξία του
- η ακρίβεια του
- η εύκολη επισκευή του
- το κόστος του.

Οι σπουδαιότεροι από τους ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι οι διαφορετικοί ανιχνευτές, που μετρούν στιγμιαίες συγκεντρώσεις ή στιγμιαίες ταχύτητες εμφάνισης των συστατικών και οι ολοκληρωμένοι ανιχνευτές, που αθροίζουν τα στιγμιαία σήματα και δίνουν το ολικό ποσό που έχει μετρηθεί μέχρι μια ορισμένη στιγμή. Τα σήματα των διαφορετικών ανιχνευτών ολοκληρώνονται στην ποσοτική ανάλυση, ενώ τα σήματα των ολοκληρωμένων ανιχνευτών διαφορίζονται για να διευκολύνουν την ποιοτική ανάλυση (κάθε σήμα μπορεί να παραχθεί από το άλλο) [22].

Από τους πιο συχνά χρησιμοποιούμενους ανιχνευτές είναι:

- Ανιχνευτής Θερμικής Αγωγιμότητας (TCD)
- Ανιχνευτής Ιονισμού Φλόγας (FID)
- Ανιχνευτής Δέσμευσης Ηλεκτρονίων (ECD)
- Ανιχνευτής Φωτοϊονισμού (PID)
- Ανιχνευτής Φασματομετρίας Μαζών (MS) που είναι ο πλέον δημοφιλής όσον αφορά την ανίχνευση και τον προσδιορισμό οργανικών ουσιών.

Η φασματομετρία μαζών βασίζεται στην παραγωγή δέσμης ιοντικών θραυσμάτων με βομβαρδισμό των εξεταζόμενων μορίων συνήθως με ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας. Τα παραγόμενα θραύσματα στη συνέχεια διαχωρίζονται με εφαρμογή ηλεκτρικού ή μαγνητικού πεδίου ή με συνδυασμό και των δύο. Ο διαχωρισμός βασίζεται στον διαφορετικό λόγο μάζας-προς-φορτίο (m/z) κάθε ιοντικού θραύσματος. Στις περισσότερες περιπτώσεις τα θραύσματα είναι μονοφορτισμένα ($z=1$) και για τον λόγο αυτό ο όρος "λόγος μάζα-προς-φορτίο" αντικαθίσταται από τον πλέον εύχρηστο όρο μάζα.

Μικροέκχυλιση Στερεής Φάσης (SPME)

Η SPME είναι μια μέθοδος που αναπτύχθηκε για την προετοιμασία του δείγματος στην ανάλυση πτητικών και ημι-πτητικών, πολικών και μη πολικών ενώσεων σε διάφορες μήτρες. Οι παραδοσιακές μέθοδοι προετοιμασίας δειγμάτων χρειάζονται χρόνο και εργατικό δυναμικό, αποτελούνται από διεργασίες πολλαπλών σταδίων και χρησιμοποιούν τοξικούς διαλύτες (Soxhlet extraction και Liquid-Liquid extraction, LLE) [22].

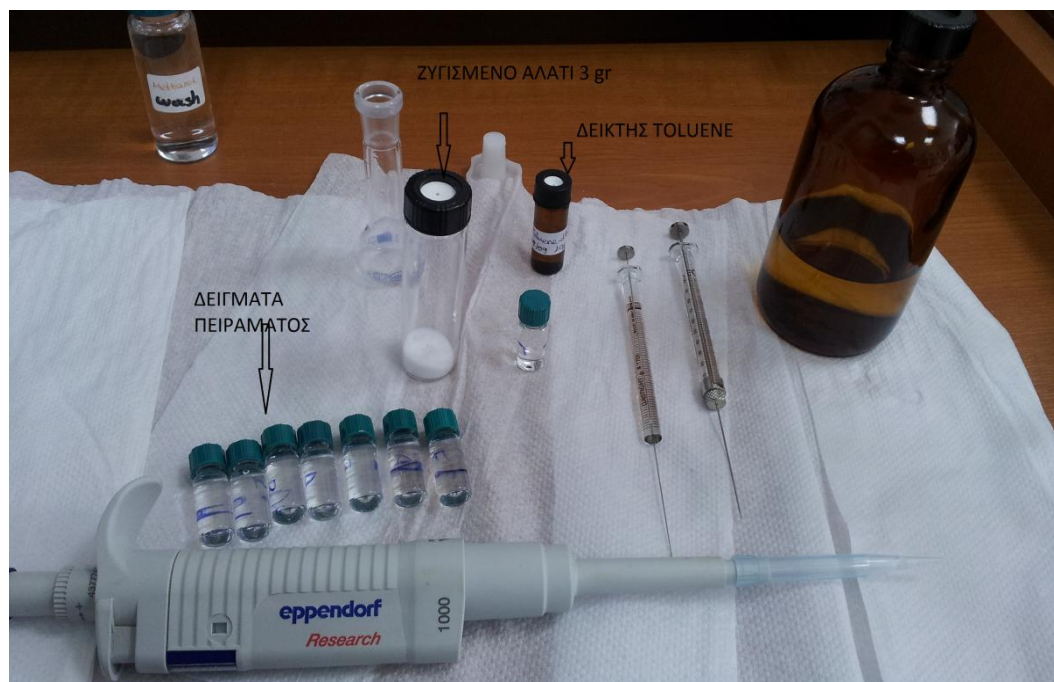
Η τεχνική SPME αποτελείται από δύο στάδια: στο πρώτο στάδιο γίνεται διαχωρισμός των προς ανάλυση συστατικών μεταξύ του επικαλυπτικού στρώματος και της μήτρας του δείγματος. Μια ίνα, η οποία περιέχεται στη βελόνα μιας σύριγγας βυθίζεται είτε στη μήτρα του δείγματος είτε εκτίθεται στο χώρο πάνω από το υδατικό δείγμα. Οι προς καταμέτρηση ουσίες κατανέμονται ανάμεσα στο δείγμα και την ίνα. Αφού επέλθει ισορροπία η ίνα αποσύρεται μέσα στη βελόνα για αποθήκευση των συστατικών πριν την ανάλυση. Κατά το δεύτερο στάδιο πραγματοποιείται η εκρόφηση του συγκεντρωμένου εκχυλίσματος στο ακολουθούμενο αναλυτικό όργανο GC. Στον αέριο χρωματογράφο (GC) η ίνα ενώ βρίσκεται μέσα στη βελόνα, εισάγεται απευθείας στον εισαγωγέα του χρωματογράφου και εξέρχεται από αυτήν όταν η βελόνα τρυπήσει το septum του εισαγωγέα.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε στην παρούσα εργασία έχει ως εξής:

A) Προετοιμασία δείγματος

- Ζύγιση 3gr χλωριούχου νατρίου (NaCl).
- Μεταφορά αυτών σε δοχείο 22ml.
- Πλήρωση ογκομετρικής φιάλης 10ml με το δείγμα που εξετάζουμε λίγο πιο κάτω από την χαραγή.
- Προσθήκη 1μL εσωτερικού προτύπου (Toluene-d8 – 10ppm) – Ανάδευση
- Συμπλήρωση ογκομετρικής φιάλης με δείγμα που εξετάζουμε έως την χαραγή – Ανάδευση.
- Μεταφορά περιεχομένου κωνικής φιάλης στο δοχείο των 22ml.

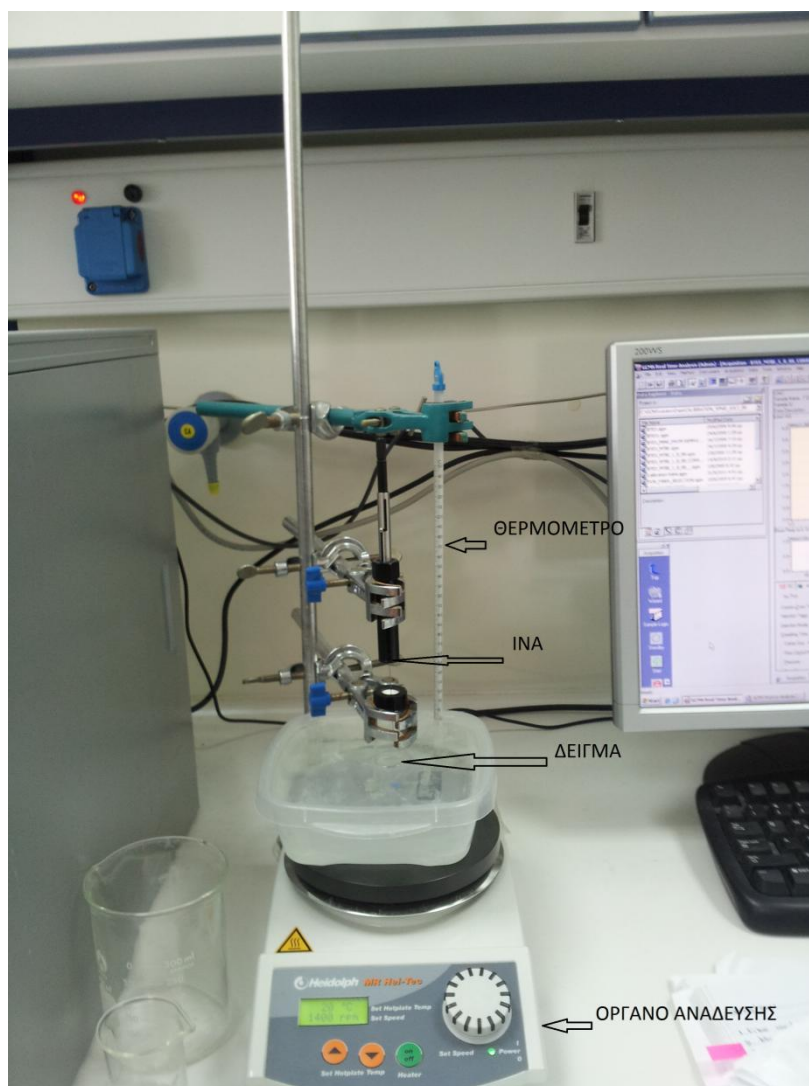
Στην παρακάτω Εικόνα φαίνονται όλα τα απαραίτητα για τις χημικές αναλύσεις των δειγμάτων μας.



Εικόνα 11: Εξοπλισμός πειράματος

B) Ανάλυση δείγματος νερού για BTEX –MtBE-TAME

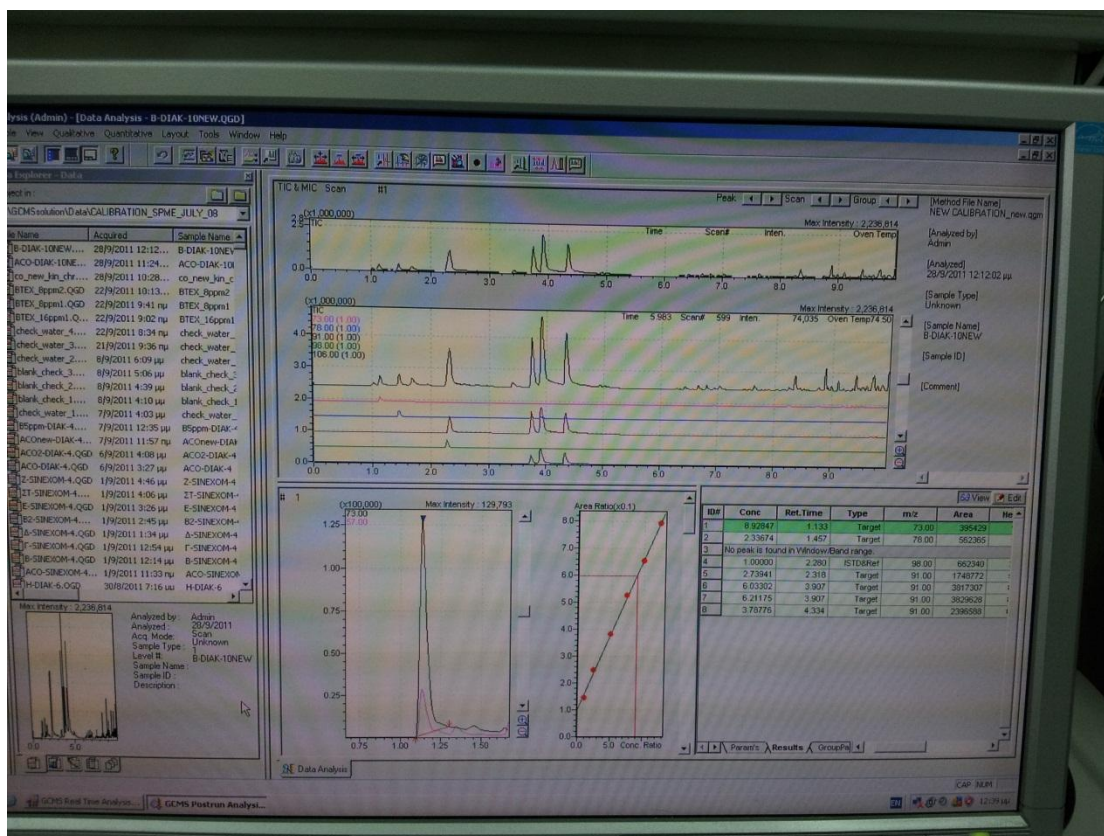
- Έλεγχος θερμοκρασίας νερού (~20°C)
- Επιλογή μέγιστων στροφών ανάδευσης (1400).
- Τοποθέτηση δοχείου δείγματος (22ml) στον μαγνητικό αναδευτήρα για 1min, προκειμένου να διαλυθεί το χλωριούχο νάτριο.
- Εισαγωγή ίνας στο δοχείο (22ml) για 19 min.
- Εισαγωγή ίνας στο GC. Παραμονή για 2 min.
- Η λήψη και η επεξεργασία των χρωματογραφημάτων έγιναν με την βοήθεια υπολογιστή που ήταν συνδεδεμένος με τον ανιχνευτή φασματομέτρα μαζών (MS) και με την χρήση του ειδικού λογισμικού.



Εικόνα 12 : Φωτογραφία του δείγματος και της ίνας μέσα σε αυτό.
(Πειραματική Διάταξη)

Οι συνθήκες ανάλυσης του αέριου χρωματογράφου (GC-MS) ήταν οι εξής:

- Θερμοκρασία εισαγωγέα: 250°C
- Θερμοκρασία πηγής ιόντων: 200°C
- Θερμοκρασία interface: 280°C
- Αρχική θερμοκρασία: 40°C (1 min)
- Ρυθμός ανόδου: 5°C/min έως 60°C (0,5 min)
- Ρυθμός ανόδου: 30°C/min έως 270°C (2 min)
- Τελική θερμοκρασία: 270°C
- Χρόνος παραμονής ίνα στον εισαγωγέα: 2 min
- Αρχικά splitless και split στα 5 min (1/50)



Εικόνα 13 : Φωτογραφία προγράμματος ανάλυσης και επεξεργασίας δείγματος -POSTRUM ANALYSIS.

Κεφάλαιο 6^ο

6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ –ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

Πραγματοποιήθηκαν τρεις δειγματοληψίες σε τρεις διαφορετικές χρονικές περιόδους, και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες. Συγκεκριμένα η 1^η δειγματοληψία έγινε τον Μάρτιο, η 2^η τον Ιούνιο και η 3^η τον Νοέμβριο, 2013.

6.1 Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά

Στο πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων, σύμφωνα με τις εργαστηριακές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν.

Πίνακας 6: Αποτελέσματα μετρήσεων pH στα δείγματα 1 έως 7 κατά τις τρεις δειγματοληψίες .

	1 ^η δειγματοληψία	2 ^η δειγματοληψία	3 ^η δειγματοληψία
Δείγμα	pH(μονάδες)	pH(μονάδες)	pH(μονάδες)
1	7,56	7,47	7,50
2	7,48	7,37	7,42
3	7,67	7,58	7,47
4	8,02	7,85	7,73
5	8,03	7,84	7,70
6	8,05	7,94	7,75
7	7,73	7,67	7,52

Από τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν παρατηρούμε ότι οι τιμές του pH στα 3 πρώτα δείγματα είναι χαμηλότερες από τις τιμές των υπολοίπων δειγμάτων και αυτό είναι προφανές, γιατί τα δείγματα αυτά προέρχονται από το δίκτυο ύδρευσης της πόλης των Χανίων στο οποίο και πραγματοποιείται η διαδικασία της απολύμανσης και έτσι μέσω αυτής

της διαδικασίας το pH οδηγείται σε ένα πιο ουδέτερο εύρος τιμών κοντά στο $\text{pH} = 7$.

Για τα επόμενα 3 (4-5-6) δείγματα τα οποία προέρχονται από παραθαλάσσια περιοχή παρατηρούμε ότι οι τιμές pH που υπολογίστηκαν είναι κοντά στο 8 και αυτό είναι παρά πολύ φυσικό λόγω τις ύπαρξης ιόντων χλωρίου και νατρίου.

Τέλος, για το δείγμα 7 το οποίο προέρχεται από την λίμνη της Αγιάς παρατηρούμε ότι το pH κυμαίνεται γύρω στο 7.7 και η τιμή είναι παρά πολύ καλή εφόσον τα επιτρεπτά όρια από την νομοθεσία θεωρούν αποδεκτά όρια από 6,5 έως 8,5 για τα επιφανειακά ύδατα.

Οι μικρές αποκλίσεις που παρατηρούνται στις τιμές στις 3 δειγματοληψίες οφείλονται στις διαφορετικές περιόδους που συλλέχτηκαν τα δείγματα και ιδιαίτερα στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος που επικρατούσε τις αντίστοιχες ημέρες.

6.2 Συγκεντρώσεις Χημικών Ενώσεων και Στοιχείων

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις που προκύπτουν από την χημική ανάλυση των δειγμάτων οι οποίες και έγιναν μέσω των test-kit της εταιρείας Merck. Συγκεκριμένα τα αποτελέσματα της μέτρησης NO_3^- και η σύγκρισή τους με τα νομοθετικά όρια (τελευταία στήλη) φαίνονται στον παρακάτω πίνακα για θαλάσσιο νερό, νερό ύδρευσης και νερό λίμνης.

Πίνακας 7 : Συγκεντρώσεις NO_3^- στα δείγματα 1 έως 7 κατά την πρώτη δειγματοληψία.

1 ^η δειγματοληψία		
	NO_3^- (mg/l)	Νομοθετικά όρια (mg/l)
Δείγμα		
1 ^ο	<0,5	25
2 ^ο	<0,5	25
3 ^ο	<0,5	25
4 ^ο	0,6	20
5 ^ο	0,5	20
6 ^ο	0,4	20
7 ^ο	<0,5	20

Όσο αφορά τα αμμωνιακά και τα φωσφορικά ιόντα παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες 8 και 9 :

Πίνακας 8 : Συγκεντρώσεις NH_4^+ στα δείγματα 1 έως 7 κατά την πρώτη δειγματοληψία.

1 ^η δειγματοληψία		
	NH_4^+ (mg/l)	Νομοθετικά όρια (mg/l)
Δείγμα		
1 ^ο	<0,1	0,5
2 ^ο	<0,1	0,5
3 ^ο	<0,1	0,5
4 ^ο	<0,1	0,3
5 ^ο	<0,1	0,3
6 ^ο	<0,1	0,3
7 ^ο	<0,1	0,3

Πίνακας 9 : Συγκεντρώσεις PO_4^- στα δείγματα 1 έως 7 κατά την πρώτη δειγματοληψία.

1 ^η δειγματοληψία		
	$\text{PO}_4\text{-P}(\text{mg/l})$	Νομοθετικά όρια (mg/l)
Δείγμα		
1 ^ο	0,1	0,4
2 ^ο	0,2	0,4
3 ^ο	0,2	0,4
4 ^ο	0,02	0,1
5 ^ο	0,01	0,1
6 ^ο	0,015	0,1
7 ^ο	0,04	0,1

Η δεύτερη δειγματοληψία έγινε τον Ιούνιο και τα αντίστοιχα αποτελέσματα φαίνονται στους παρακάτω πίνακες που ακολουθούν. Αρχικά τα NO_3^- που μετρήθηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα 10.

Πίνακας 10 : Συγκεντρώσεις NO_3^- στα δείγματα 1 έως 7 κατά την δεύτερη δειγματοληψία.

2 ^η δειγματοληψία		
	$\text{NO}_3^-(\text{mg/l})$	Νομοθετικά όρια (mg/l)
Δείγμα		
1 ^ο	<0,5	25
2 ^ο	<0,5	25
3 ^ο	<0,5	25
4 ^ο	0,6	20
5 ^ο	0,4	20
6 ^ο	0,5	20
7 ^ο	<0,5	20

Έπειτα στον πίνακα 11 παρουσιάζονται οι μετρήσεις για τα αμμωνιακά ιόντα από την δεύτερη μέτρηση.

Πίνακας 11 : Συγκεντρώσεις NH_4^+ στα δείγματα 1 έως 7 κατά την δεύτερη δειγματοληψία.

2 ^η δειγματοληψία		
	NH_4^+ (mg/l)	Νομοθετικά όρια (mg/l)
Δείγμα		
1 ^ο	<0,1	0,5
2 ^ο	<0,1	0,5
3 ^ο	<0,1	0,5
4 ^ο	<0,1	0,3
5 ^ο	<0,1	0,3
6 ^ο	<0,1	0,3
7 ^ο	<0,1	0,3

Και τέλος στον πίνακα 12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των φωσφορικών ιόντων

Πίνακας 12 : Συγκεντρώσεις PO_4^- στα δείγματα 1 έως 7 κατά την δεύτερη δειγματοληψία

2 ^η δειγματοληψία		
	$\text{PO}_4\text{-P}$ (mg/l)	Νομοθετικά όρια (mg/l)
Δείγμα		
1 ^ο	0,1	0,4
2 ^ο	0,1	0,4
3 ^ο	0,1	0,4
4 ^ο	0,01	0,1
5 ^ο	0,02	0,1
6 ^ο	0,02	0,1
7 ^ο	0,07	0,1

Η τρίτη και τελευταία δειγματοληψία έγινε τον Νοέμβριο και τα αντίστοιχα αποτελέσματα φαίνονται στους παρακάτω πίνακες που ακολουθούν. Αρχικά τα NO_3^- που μετρήθηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα 13.

Πίνακας 13 : Συγκεντρώσεις NO_3^- στα δείγματα 1 έως 7 κατά την τρίτη δειγματοληψία.

3 ^η δειγματοληψία		
	NO_3^- (mg/l)	Νομοθετικά όρια (mg/l)
Δείγμα		
1 ^ο	0,77	25
2 ^ο	1,07	25
3 ^ο	0,97	25
4 ^ο	1,4	20
5 ^ο	1,5	20
6 ^ο	1,45	20
7 ^ο	0,71	20

Έπειτα στον πίνακα 14 παρουσιάζονται οι μετρήσεις για τα αμμωνιακά ιόντα από την τρίτη μέτρηση

Πίνακας 14 : Συγκεντρώσεις NH_4^+ στα δείγματα 1 έως 7 κατά την τρίτη δειγματοληψία.

3 ^η δειγματοληψία		
	NH_4^+ (mg/l)	Νομοθετικά όρια (mg/l)
Δείγμα		
1 ^ο	<0,1	0,5
2 ^ο	<0,1	0,5
3 ^ο	<0,1	0,5
4 ^ο	<0,1	0,3
5 ^ο	<0,1	0,3
6 ^ο	<0,1	0,3
7 ^ο	<0,1	0,3

Και τέλος στον πίνακα 15 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των φωσφορικών ιόντων.

Πίνακας 15 : Συγκεντρώσεις $\text{PO}_4\text{-P}$ στα δείγματα 1 έως 7 κατά την τρίτη δειγματοληψία.

3 ^η δειγματοληψία		
	$\text{PO}_4\text{-P}(\text{mg/l})$	Νομοθετικά όρια (mg/l)
Δείγμα		
1 ^ο	0,05	0,4
2 ^ο	0,04	0,4
3 ^ο	0,09	0,4
4 ^ο	0,04	0,1
5 ^ο	0,04	0,1
6 ^ο	0,05	0,1
7 ^ο	0,08	0,1

Από τους παραπάνω πίνακες προκύπτει ότι οι συγκεντρώσεις των χημικών ενώσεων και στοιχείων που εξετάστηκαν είναι πολύ χαμηλές στα πλαίσια των ποιοτικών ορίων που θέτει η Ευρωπαϊκή και η Ελληνική νομοθεσία.

Οι συγκεντρώσεις των NO_3^- και στις τρεις δειγματοληψίες είναι μικρές έως μηδαμινές και έτσι δεν μπορούν να θεωρηθούν επικίνδυνες για τον άνθρωπο για τη διαβίωσή του.

Οι συγκεντρώσεις των αμμωνιακών ιόντων κυμαίνονται εντός των αποδεκτών ορίων, ενώ για τα φωσφορικά οι τιμές είναι σχεδόν μηδενικές για όλα τα δείγματα.

6.3 Συγκεντρώσεις Βαρέων Μετάλλων

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων που προκύπτουν από την ανάλυση των δειγμάτων που πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο ICP-MS.

Στο Πίνακα 16 φαίνονται τα αποτελέσματα για τα βαρέα μέταλλα από τα δείγματα 1-2-3.

Πίνακας 16 : Αποτελέσματα συγκεντρώσεων από τις μετρήσεις για βαρέα μέταλλα.

1 ^η δειγματοληψία					
		1 ^ο	2 ^ο	3 ^ο	Νομοθετικά όρια(μg/l)
Στοιχείο	Μονάδες				
Χρώμιο-Cr	μg/l	0,84	0,67	0,47	50
Νικέλιο-Ni	μg/l	<DL	<DL	<DL	20
Χαλκός-Cu	μg/l	4,96	7,91	4,22	20
Ψευδάργυρος-Zn	μg/l	10,54	10,97	4,30	500
Αρσενικό-As	μg/l	<DL	<DL	<DL	10
Κάδμιο-Cd	μg/l	<DL	<DL	<DL	5
Υδράργυρος-Hg	μg/l	<DL	<DL	<DL	1
Μόλυβδος-Pb	μg/l	0,84	1,26	1,08	25

Και στον Πίνακα 17 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δειγμάτων 4-5-6-7.

Πίνακας 17: Αποτελέσματα συγκεντρώσεων από τις μετρήσεις για βαρέα μέταλλα.

1 ^η δειγματοληψία						
		4 ^ο	5 ^ο	6 ^ο	7 ^ο	Νομοθετικά όρια(μg/l)
Στοιχείο	Μονάδες					
Χρώμιο-Cr	μg/l	0,39	0,66	0,24	0,96	50
Νικέλιο-Ni	μg/l	<DL	<DL	<DL	<DL	20
Χαλκός-Cu	μg/l	<DL	<DL	<DL	<DL	20
Ψευδάργυρος-Zn	μg/l	<DL	0,57	0,11	13,62	500
Αρσενικό-As	μg/l	<DL	<DL	<DL	<DL	10
Κάδμιο-Cd	μg/l	<DL	<DL	<DL	<DL	5
Υδράργυρος-Hg	μg/l	<DL	<DL	<DL	<DL	1
Μόλυβδος-Pb	μg/l	0,11	0,20	0,20	2,99	25

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων για βαρέα μέταλλα κατά την διάρκεια της δεύτερης δειγματοληψίας.

Πίνακας 18: Αποτελέσματα συγκεντρώσεων από τις μετρήσεις για βαρέα μέταλλα.

2 ^η δειγματοληψία					
		1 ^ο	2 ^ο	3 ^ο	Νομοθετικά όρια(μg/l)
Στοιχείο	Μονάδες				
Χρώμιο-Cr	μg/l	<DL	<DL	<DL	50
Νικέλιο-Ni	μg/l	<DL	<DL	<DL	100
Χαλκός-Cu	μg/l	19,52	29,58	15,34	50
Ψευδάργυρος-Zn	μg/l	19,61	12,47	25,53	1000
Αρσενικό-As	μg/l	<DL	<DL	<DL	30
Κάδμιο-Cd	μg/l	<DL	<DL	<DL	15
Υδράργυρος-Hg	μg/l	<DL	<DL	<DL	5
Μόλυβδος-Pb	μg/l	<DL	<DL	<DL	50

Ακολουθούν στον πίνακα 19 τα αποτελέσματα για τα δείγματα 4 έως 7.

Πίνακας 19 : Αποτελέσματα συγκεντρώσεων από τις αναλύσεις των βαρέων μετάλλων.

2 ^η δειγματοληψία						
		4 ^ο	5 ^ο	6 ^ο	7 ^ο	Νομοθετικά όρια(μg/l)
Στοιχείο	Μονάδες					
Χρώμιο-Cr	μg/l	<DL	<DL	<DL	<DL	50
Νικέλιο-Ni	μg/l	<DL	<DL	<DL	<DL	100
Χαλκός-Cu	μg/l	<DL	<DL	<DL	1,17	50
Ψευδάργυρος-Zn	μg/l	<DL	70,69	<DL	29,99	1000
Αρσενικό-As	μg/l	<DL	<DL	<DL	<DL	30
Κάδμιο-Cd	μg/l	<DL	<DL	<DL	<DL	15
Υδράργυρος-Hg	μg/l	<DL	<DL	<DL	<DL	5
Μόλυβδος-Pb	μg/l	<DL	<DL	<DL	<DL	50

Οι τιμές των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων είναι πολύ ικανοποιητικές, καθώς βρίσκονται εντός των ορίων που θέτει η Ελληνική και η Ευρωπαϊκή νομοθεσία.

Από τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων τόσο στην πρώτη όσο και στην δεύτερη δειγματοληψία κυμαίνονται σε πολύ χαμηλά όρια έως και κάτω από το όριο ανίχνευσης.

Στην δεύτερη δειγματοληψία παρατηρείται μια μικρή αύξηση στις τιμές του χαλκού και του ψευδαργύρου αλλά αυτό δεν μπορεί να θεωρηθεί ως πρόβλημα καθώς και πάλι οι τιμές παραμένουν πολύ κάτω από τα ανώτατα επιτρεπτά όρια που θεσπίζονται από τη νομοθεσία . Η μικρή αυτή αύξηση μπορεί να αιτιολογηθεί και από το γεγονός ότι καθώς επέρχεται μια μικρή πτώση του pH στα δείγματα μας αυτό έχει σαν αποτέλεσμα και την ανάλογη αύξηση στις τιμές του ψευδαργύρου.

Στοιχειό	Όριο ποσοτικοποίησης οργάνου	Όριο ανίχνευσης οργάνου
Cr	4,16E-02	1,39E-01
Ni	3,52E-02	1,17E-01
Cu	3,82E-02	1,27E-01
Zn	2,31E-01	7,69E-01
As	7,64E-03	2,55E-02
Cd	2,65E-02	8,84E-02
Hg	1,01E-01	3,38E-01
Pb	1,32E-02	4,40E-02

6.4 Συγκεντρώσεις Πετρελαϊκών Ρύπων

Οι μετρήσεις για την τυχόν ύπαρξη πετρελαϊκών ρύπων όπως BTEX, MTBE και TAME πραγματοποιήθηκαν με την μέθοδο μικροενόχλησης στερεής φάσης και τα αποτελέσματα από τις τρεις διαφορετικές δειγματοληψίες παρουσιάζονται στους πινάκες που ακολουθούν(Πίνακες 20-22).

Πίνακας 20: Συγκεντρώσεις πετρελαϊκών ρύπων (BTEX,MTBE ΚΑΙ TAME) από την πρώτη δειγματοληψία.

1 ^η δειγματοληψία									Νομοθετικά όρια
ρύπος		1 ^ο	2 ^ο	3 ^ο	4 ^ο	5 ^ο	6 ^ο	7 ^ο	
	Μονάδες								
MTBE	ppb	0,123	-	-	-		-	-	10
BENZENE	ppb	0,180	-	-	-	-	-	-	10
TAME	ppb	-	-	-	-	-	-	-	10
TOLUENE	ppb	0,170	0,166	0,162	0,164	0,128	0,174	0,148	10
ETHYLBENZENE	ppb	0,05	0,02	0,05	0,07	0,05	0,06	0,05	10
m,p-XYLENE	ppb	0,120	0,048	<LOD	0,177	0,124	0,062	0,05	10
o-XYLENE	ppb	0,07	0,015	<LOD	0,087	0,022	<LOD	<LOD	10

Πίνακας 21: Συγκεντρώσεις πετρελαϊκών ρύπων (BTEX,MTBE ΚΑΙ TAME) από την δεύτερη δειγματοληψία.

2 ^η δειγματοληψία									
ρύπος		1 ^ο	2 ^ο	3 ^ο	4 ^ο	5 ^ο	6 ^ο	7 ^ο	Νομοθετικά όρια
	Μονάδες								
MTBE	ppb	-	-	-	-		-	-	10
BENZENE	ppb	-	-	-	-	-	-	-	10
TAME	ppb	-	-	-	-	-	-	-	10
TOLUENE	ppb	0,165	0,154	0,148	0,158	0,118	0,160	0,139	10
ETHYLBENZENE	ppb	0,043	<LOD	0,035	0,051	0,03	0,03	0,035	10
m-,p-XYLENE	ppb	0,09	0,03	<LOD	0,162	0,105	0,045	0,04	10
o-XYLENE	ppb	0,05	<LOD	<LOD	0,062	<LOD	<LOD	<LOD	10

Πίνακας 22: Συγκεντρώσεις πετρελαϊκών ρύπων (BTEX,MTBE ΚΑΙ TAME) από την τρίτη δειγματοληψία.

3 ^η δειγματοληψία									
ρύπος		1 ^ο	2 ^ο	3 ^ο	4 ^ο	5 ^ο	6 ^ο	7 ^ο	Νομοθετικά όρια
	Μονάδες								
MTBE	ppb	-	-	-	-		-	-	10
BENZENE	ppb	-	-	-	-	-	-	-	10
TAME	ppb	-	-	-	-	-	-	-	10
TOLUENE	ppb	0,126	0,103	0,132	0,126	0,135	0,235	0,078	10
ETHYLBENZENE	ppb	0,08	0,548	0,110	0,09	0,07	0,055	0,076	10
m-,p-XYLENE	ppb	0,298	0,681	<LOD	0,250	0,165	0,078	0,04	10
o-XYLENE	ppb	0,105	0,163	0,115	0,09	0,06	<LOD	<LOD	10

Όπου LOD: ΟΡΙΟ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΤΗΣ ΟΥΣΙΑΣ (Η χαμηλότερη συγκέντρωση της ουσίας που μπορεί να διακριθεί από τον θόρυβο υποβάθρου σε ένα συγκεκριμένο βαθμό εμπιστοσύνης. Συνήθως signal to noise ratio=3)

Τα χαρακτηριστικά όρια ανίχνευσης για τους εξεταζόμενους ρύπους σύμφωνα με την μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε καταγράφονται στον πίνακα 23 που ακολουθεί.

Πίνακας 23 : Όρια ανίχνευσης μεθόδου για την μέτρηση πετρελαϊκών ρύπων

Ρύπος	Όριο Ανίχνευσης (ppb)
MTBE	0,014
BENZENE	0,015
TAME	0,015
TOLUENE	0,013
ETHYLBENZENE	0,014
m-,p-XYLENE	0,028
o-XYLENE	0,014

Οι τιμές των συγκεντρώσεων των (BTX,TAME και MTBE) είναι παρά πολύ χαμηλές και αυτό υποδηλώνει την μη ύπαρξη πετρελαϊκών υπολειμμάτων στα εξεταζόμενα δείγματα κάτι το οποίο είναι και προφανές καθώς και οι περιοχές από όπου συλλέχτηκαν τα δείγματα βρίσκονται μακριά από πηγές ρύπανσης από τέτοιους ρύπους, όπως π.χ. βενζινάδικα. Ακόμα και τα δείγματα που πάρθηκαν από την παραθαλάσσια περιοχή της Σούδας δεν παρουσιάζουν κάποια ανησυχητικά αποτελέσματα ως προς την ύπαρξη τέτοιων ρύπων παρόλο την μεγάλη και καθημερινή κίνηση που παρατηρείται στην περιοχή από τα πλοία που καταπλέουν στον παρακείμενο λιμένα.

Επιπλέον, μπορεί να αναφερθεί ότι οι ουσίες που εξετάζουμε είναι πολύ πτητικές και έτσι εξηγείται το γεγονός ότι δεν εμφανίζουν μεγάλες συγκεντρώσεις.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

7.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ:

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις δειγμάτων νερού που προέρχονταν από διάφορα υδατικά συστήματα όπως θάλασσα και λίμνη καθώς επίσης και από το δίκτυο ύδρευσης της πόλης των Χανίων καθώς και των Κουνουπιδιανών.

Για τον προσδιορισμό των BTEX TAME και MTBE έχει χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της μικρο-εκχύλισης στερεής φάσης (SPME) η οποία προσαρμόστηκε ανάλογα. Αποτελεί μια απλή και αποτελεσματική τεχνική προσρόφησης/απορρόφησης και εκρόφησης, η οποία εξαλείφει την ανάγκη διαλυτών και συνδυάζει τη δειγματοληψία ,την απομόνωση και τον εμπλουτισμό σε ένα βήμα.

Βάσει των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν προκύπτει ότι τα εξεταζόμενα δείγματα παρουσιάζουν μεγάλο βαθμό καθαρότητας και μπορούν να χαρακτηριστούν ως "καθαρά" και καλής ποιότητας.

Το αποτέλεσμα αυτό έχει προκύψει από τις επιμέρους αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν σε κάθε ένα από τα δείγματα για τα βαρέα μέταλλα όσο και για τους πετρελαϊκούς ρύπους. Τα επίπεδα των παραμέτρων που εξετάστηκαν κυμαίνονται εντός των νομοθετικών ορίων που ορίζει η Ελληνική όσο και η Ευρωπαϊκή Νομοθεσία .

7.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Από τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας προκύπτουν οι ακόλουθες προτάσεις:

1. Προτείνεται η διεξαγωγή αναλύσεων δειγμάτων λιμνών, θαλασσών και δικτύων ύδρευσης ως προς την ρύπανση αυτών από πετρελαϊκούς ρύπους (BTEx, MTBE και TAME) από διαφορετικές περιοχές από αυτές που μελετήθηκαν στην συγκεκριμένη εργασία, έτσι ώστε να αποκτηθεί μια καλύτερη εικόνα για τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των υδάτων του νομού Χανίων.
2. Προτείνεται να γίνεται συχνότερη δειγματοληψία ώστε να καλυφτεί μεγαλύτερη χρονικά περίοδος πχ ένα έτος ή περισσότερο.
3. Προτείνεται να γίνει δειγματοληψία και έλεγχος των δειγμάτων από σημεία που πιθανόν να είναι πιο επιβαρυμένα όπως π.χ. λιμάνια.

Βιβλιογραφία

Ξένη Βιβλιογραφία :

14.Chisala B.N., Tait N.G. and Lerner D.N. (2007) Evaluating the risks of methyl tertiary butyl ether (MTBE) pollution of urban groundwater, J. Contam. Hydrol., Vol. 91, pp. 128-145.

28.Dean J.G., Bosqui F.L. and Lanouette V.H.: Removing heavy metals from waste water , Environ., Sci.Technol. 6 ,pp. 518-522 ,1972.

29.Forstner U .and Wittman G .: metal pollution in the Aquatic Environment.

30. Fabiano M., Danovaro R., Magi E. and Mazzucotelli, A. <<Effects of heavy metals on benthic bacteria in coastal marine sediments: a field result>> Marine Pollution Bulletin 28 , 18-23,1994.

17.Lin T.F., Liu C.L., Yang F.C. and Hung H.W. (2003) Effect of residual chlorine on the analysis of geosmin, 2-MIB and MTBE in drinking water using the SPME technique, Wat. Res., Vol. 37, pp 21- 26.

15. Ouyang G. and Pawliszyn J. (2006a) SPME in environmental analysis, Anal. Bioanal. Chem. Vol. 386, pp 1059-1073.

18.Ouyang G. and Pawliszyn J. (2006b) Recent developments in SPME for on-site analysis and monitoring, Trends Anal. Chem., Vol. 25(7), pp 692-703.

21. Pawliszyn J. (1997) Solid phase microextraction - Theory and Practice - SPME, Wiley-VCH, Inc., ISBN 0-471-19034-9.

16.Peñalver A., Pocurull E., Borrull F. and Marcé R.M. (1999) Trends in solid-phase microextractin for determining organic pollutants in environmental samples, Trends Anal. Chem., Vol. 18(8), pp 557- 268.

19.Tena M.T. and Carrillo J.D. (2007) Multiple solid-phase microextraction: Theory and applications, Trends Anal. Chem., Vol. 26(3), pp 206-214.

7.Urban P.Lucas E., Pelclous D. et al, „“ Neurological and Neurephysiological follow up on workers with severe chronic exposure to toluene““, 2003.

Ελληνική Βιβλιογραφία:

1. Ευαγγελος Γιδαρακος, Μαρια Αϊβαλιωτη : "Τεχνολογίες αποκαταστασης εδαφων και υπογείων υδάτων από επικίνδυνους ρύπους", Εκδοσεις Ζυγός Θεσσαλονίκη
- 2.Οικονομόπουλος Αλέξανδρος, «Ρύπανση και Έλεγχος Ρύπανσης Νερών», Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2005.
- 3.Ζανακακη Κ .2001. Έλεγχος ποιότητας νερού Εκδόσεις Ιων
- 4.Τσιουρης Σωτήριος 1999 .Θέματα προστασίας περιβάλλοντος .Εκδόσεις Γαρταγανης
- 7.Βαμβασάκης Ι., "Μελετη ρόφησης BTEX και MTBE σε διατομική γη", Διπλωματική εργασία Πολυτεχνείο Κρήτης 2007
20. Αιβαλιώτη Μαρία "Αποκατάσταση υδάτων ρυπασμένων από BTEX και MTBE με χρήση φυσικού και τροποποιημένου διατομίτη-Σύγκριση και συνδυασμός με αλλά φυσικά προσροφητικά υλικά" Διδακτορική Διατριβή Πολυτεχνείο Κρήτης 2011(ανάπτυξη μεθόδου SPME)
22. Pecsok/Shields/Cairns/McWilliam, Σύγχρονες μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση Εκδόσεις Πνευματικός.
- 23.Γατσιος Ε, "Εργαστηριακή εφαρμογή της τεχνολογίας AIR-SPARGING για την απομάκρυνση πετρελαϊκών ρύπων (BTEX)" Διπλωματική εργασία Πολυτεχνείο Κρήτης 2011
- 24.Μητρακάς Μανασσης.2001 Ποιοτικά χαρακτηριστικά και επεξεργασία νερού Εκδόσεις Τζιολα
25. Μιχαλόπουλου Χαρίκλεια 2004.Νομοθεσία για το περιβάλλον Εκδόσεις Ζήτη
22. Pecsok/Shields/Cairns/McWilliam, Συγχρονες μεθοδοι στη Χημικη Αναλυση Εκδοσεις Πνευματικος.

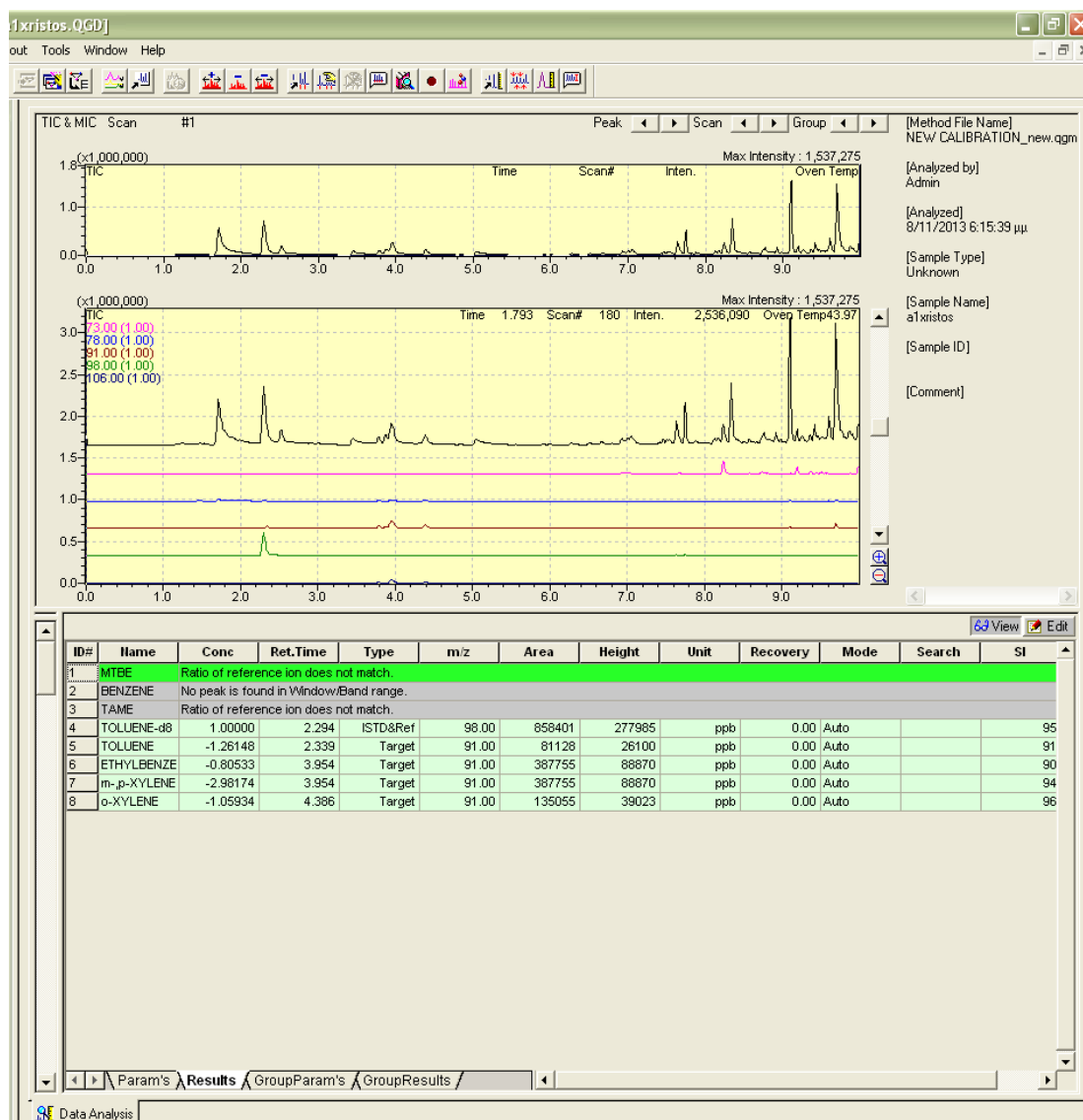
Διαδικτυακές πηγές:

5. <http://en.wikipedia.org/wiki/Benzene>
6. <http://en.wikipedia.org/wiki/Toluene>
8. <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/toluene.html>
9. <http://en.wikipedia.org/wiki/Ethylbenzene>
10. <http://en.wikipedia.org/wiki/Xylene>
- 11 <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/xylenes.html>
- 12 <http://www.temarry.com/chemicals/xylene.htm>
13. <http://en.wikipedia.org/wiki/MTBE>
26. <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/ethylben.html>
27. <http://www.epa.gov/mtbe/faq.htm>

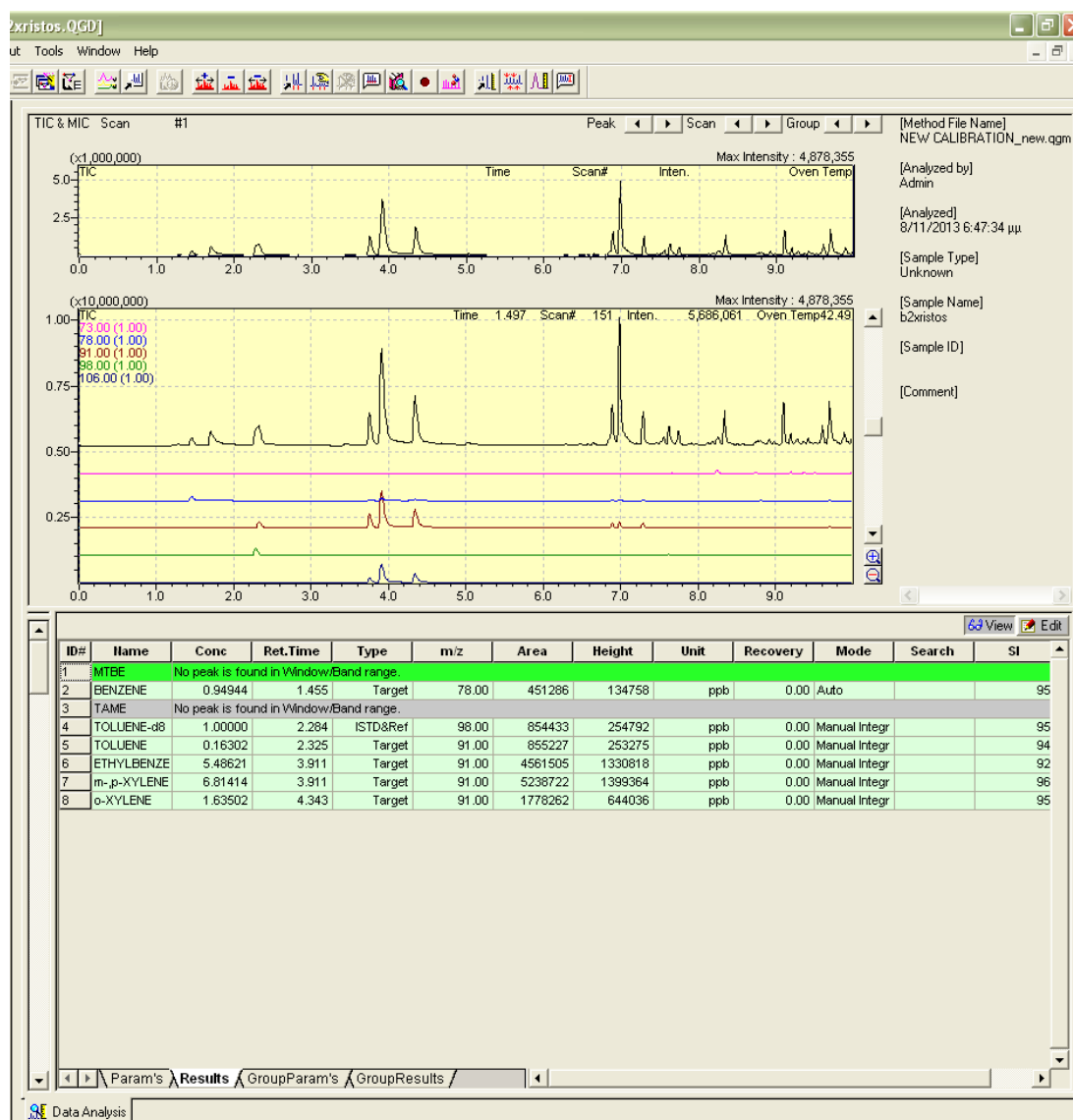
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Αποτελέσματα αναλύσεων δειγμάτων για πετρελαϊκούς ρύπους (BTX MTBE ΚΑΙ TAME) από το συστημα GC-MS Shimadzu

Στις εικόνες που ακολουθούν εμφανίζονται τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις για πετρελαϊκούς ρύπους που έγιναν με την μέθοδο μικροεκχυλίστης στερεής φάσης (SPME)



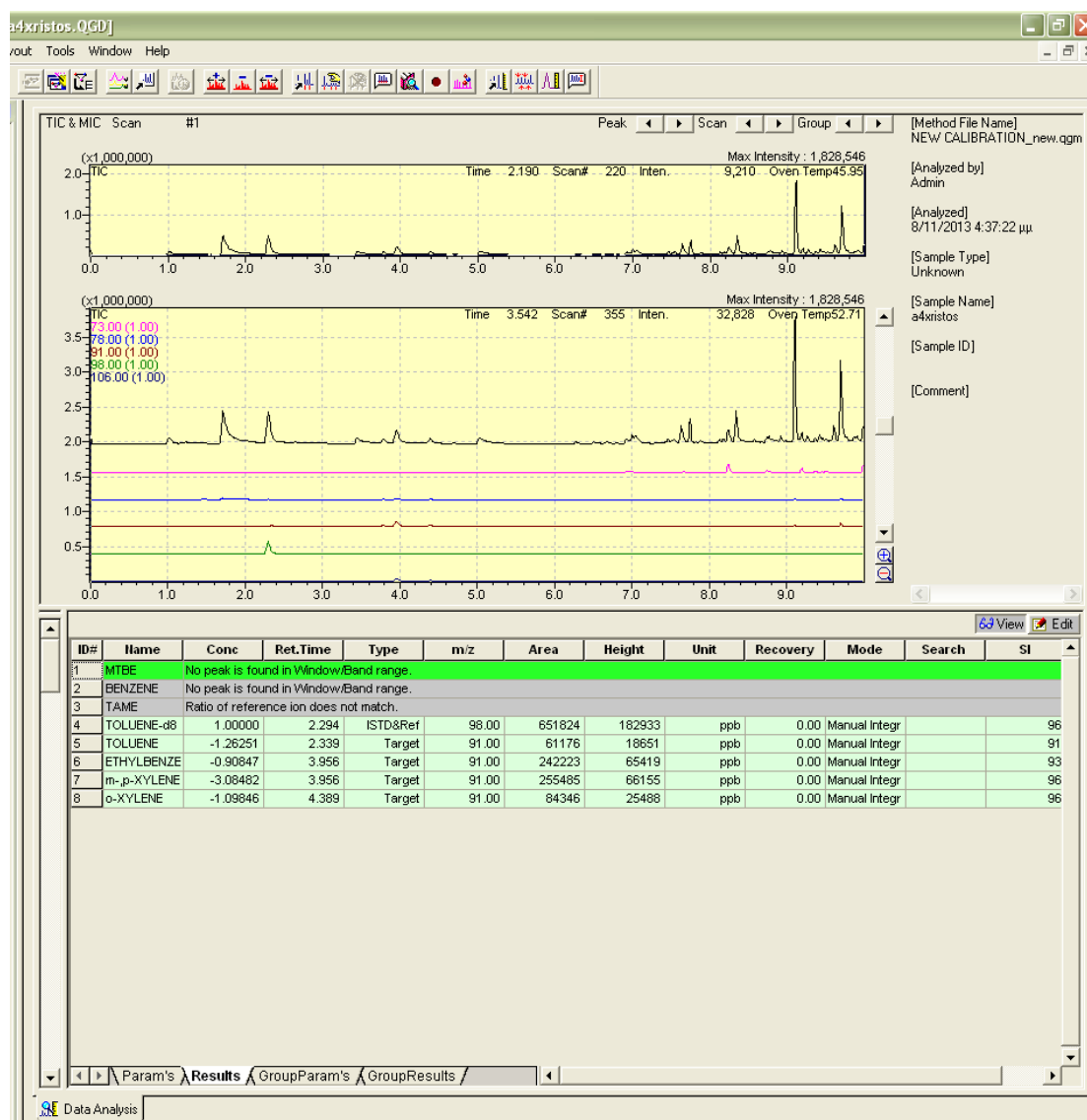
Εικόνα 10: GC-MS Χρωματογράφημα για το δείγμα 1



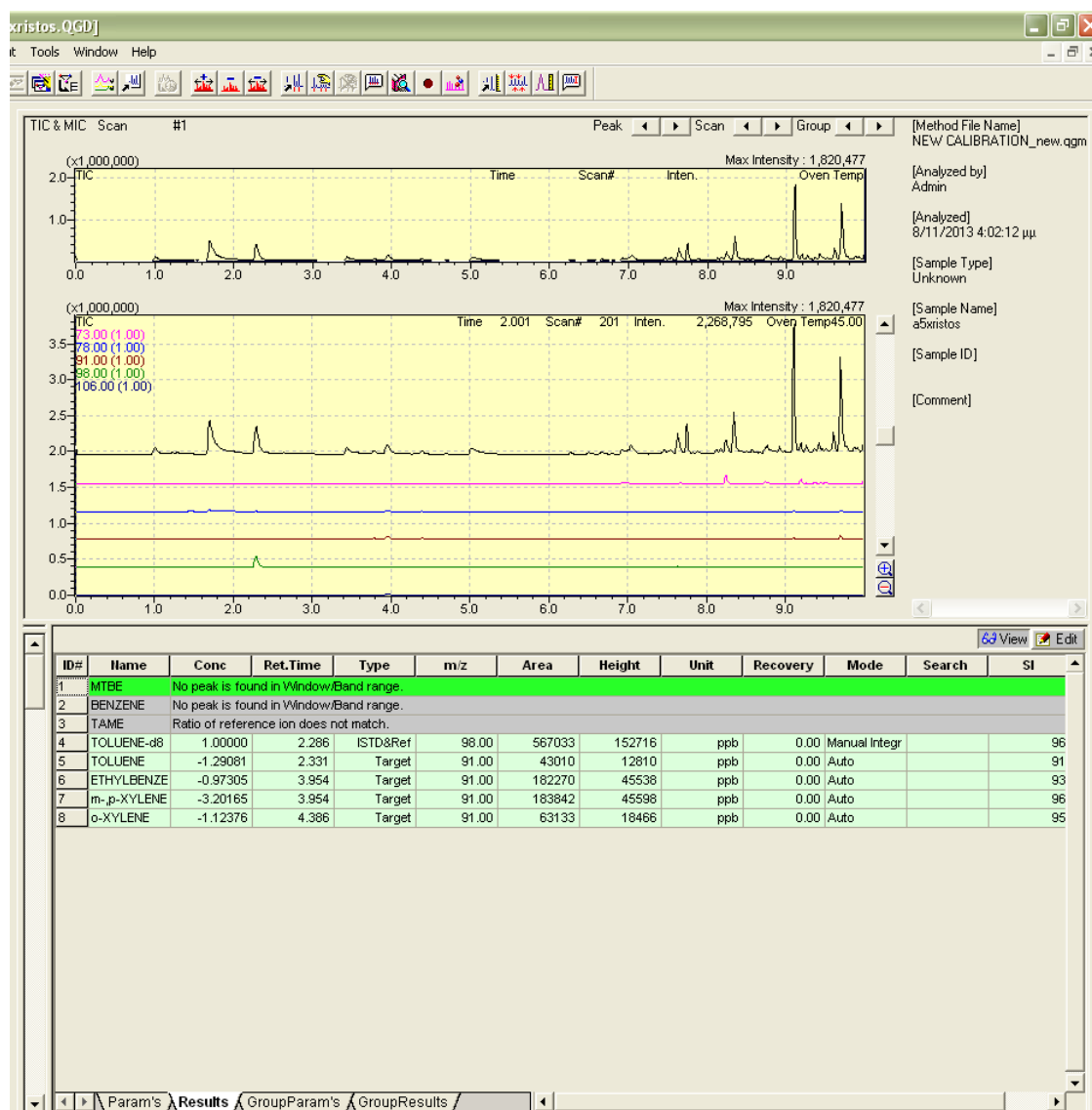
Εικόνα 11: GC-MS Χρωματογράφημα για το δείγμα 2



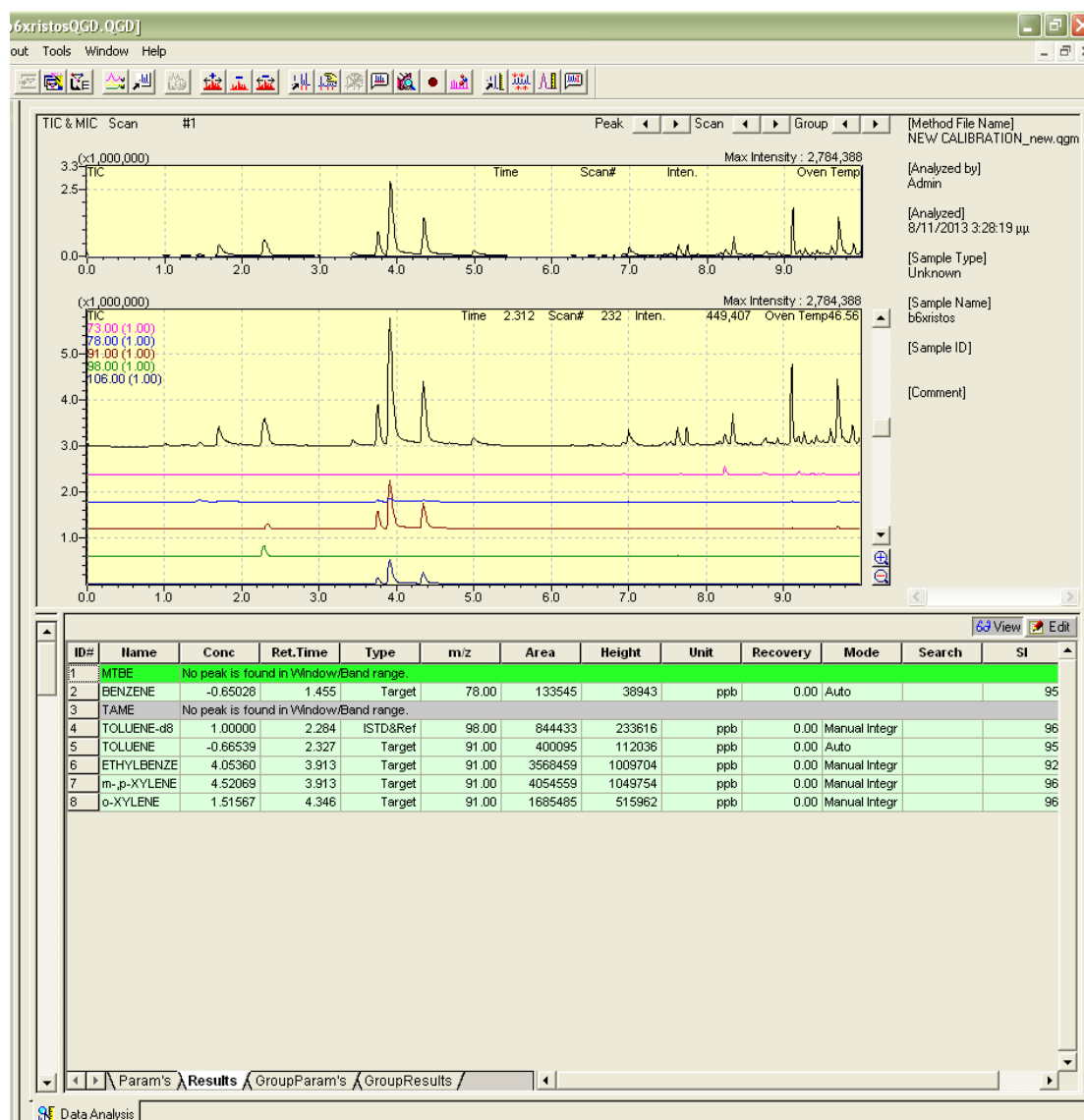
Εικόνα 12: GC-MS Χρωματογράφημα για το δείγμα 3



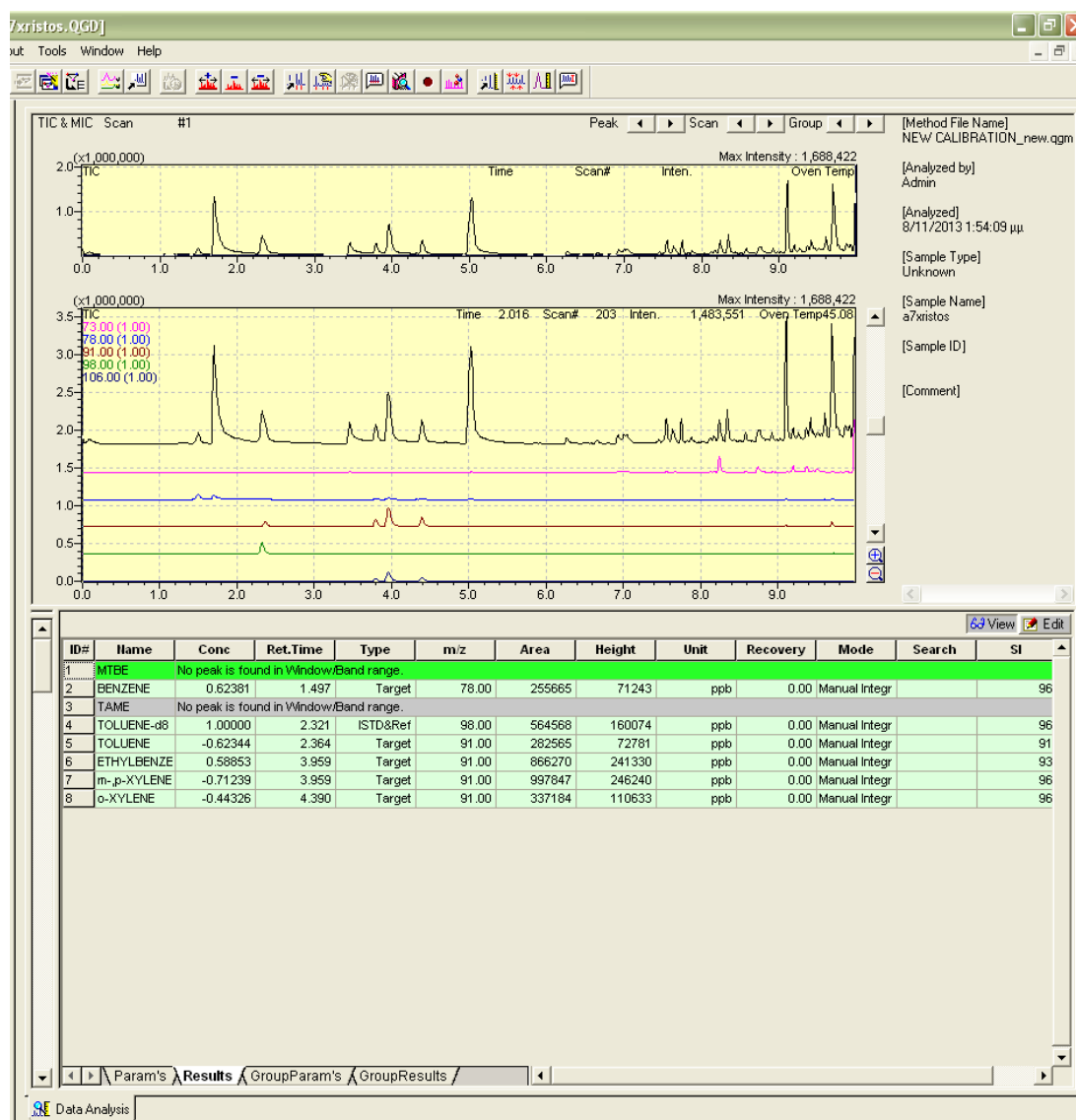
Εικόνα 4: GC-MS Χρωματογράφημα για το δείγμα 4



Εικόνα 5: GC-MS Χρωματογράφημα για το δείγμα 5



Εικόνα 6: GC-MS Χρωματογράφημα για το δείγμα 6



Εικόνα 7: GC-MS Χρωματογράφημα για το δείγμα 7