

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ - ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ –
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
‘ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ’**

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΞΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΧΛΩΡΙΩΣΗΣ ΥΔΡΟΦΙΛΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ
ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ.**

ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ :

ΓΡΑΜΜΙΚΩΝ ΑΛΚΥΛΟΒΕΝΖΟΣΟΥΛΦΟΝΙΚΩΝ,

ΝΑΦΘΑΛΕΝΟΣΟΥΛΦΟΝΙΚΩΝ

ΚΑΙ

ΛΙΓΝΟΣΟΥΛΦΟΝΙΚΩΝ ΑΛΑΤΩΝ.

ΜΑΡΙΑ Γ. ΚΟΥΡΤΗ

2001

Στο σύζυγο μου, Γιάννη

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστώ το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης καθώς επίσης και το Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών 'Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος' για την ευκαιρία που μου προσέφεραν να εκπονήσω αυτή την εργασία καθώς και για την οικονομική ενίσχυση που μου παρείχαν.

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών υπό την επιστημονική επιμέλεια του καθηγητή κ. Ευριπίδη Στεφάνου, στον οποίο εκφράζω τις πιο θερμές αλλά και ειλικρινείς ευχαριστίες μου για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση αυτής της εργασίας αλλά και την διαρκή καθοδήγηση και ενθάρρυνσή του για την ολοκλήρωση αυτής της διατριβής.

Ευχαριστώ τους καθηγητές κ. Χ. Κατερινόπουλο και κ. Ν. Μιχαλόπουλο για τη συμμετοχή τους ως εξεταστική επιτροπή καθώς και για τις πολύτιμες συμβουλές τους.

Ευχαριστώ τον Dr. Α. Κουβαράκη την Dr. Α. Καμπιώτη για την άψογη συνεργασία και τις πολύτιμες υποδείξεις τους για ολόκληρο το χρονικό διάστημα εκπόνησης της εργασίας.

Επίσης, ευχαριστώ τους Μ. Αιβαλιώτη και Ν. Μανουσάκη για την άριστη συνεργασία και τη συνεισφορά τους στην παρούσα εργασία.

Ακόμα, ευχαριστώ θερμά την καλή φίλη και συνάδελφο Τάνια Βλάχου για την υποστήριξη αλλά κυρίως για τη φιλία της αυτά τα χρόνια.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον αγαπημένο μου σύζυγο Γιάννη αλλά και τους γονείς μας, για την συμπαράστασή τους σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Περιεχόμενα

Συντομογραφίες.....	6
Κεφάλαιο Πρώτο - Εισαγωγή	
1.1. Υδρόφιλες ενώσεις στο περιβάλλον.....	8
<i>Επεξεργασία υγρών αποβλήτων.....</i>	8
<i>Εισαγωγή σε σταθμούς επεξεργασίας λυμάτων.....</i>	12
1.2. Εισαγωγή στα γραμμικά άλκυλοβενζοσουλφονικά άλατα.....	13
<i>Στατιστικά στοιχεία</i>	14
<i>Ιδιότητες.....</i>	15
1.3. Εισαγωγή στα ναφθαλενοσουλφονικά άλατα.....	16
<i>Στατιστικά στοιχεία.....</i>	17
<i>Ιδιότητες.....</i>	18
<i>Επίδραση των πλαστικοποιητών στο σκυρόδεμα.....</i>	18
<i>Εφαρμογές των Ναφθαλενοσουλφονικών αλάτων.....</i>	19
1.4. Εισαγωγή στα λιγνοσουλφονικά άλατα.....	20
<i>Στατιστικά στοιχεία</i>	23
<i>Ιδιότητες.....</i>	23
1.5. Γίνεσθαι των ενώσεων στο περιβάλλον.....	25
<i>Γραμμικά άλκυλοβενζοσουλφονικά άλατα.....</i>	25
<i>Επίδραση των προσθετικών σκυροδέματος στο περιβάλλον.....</i>	28
<i>Ναφθαλενοσουλφονικά άλατα.....</i>	30
<i>Λιγνοσουλφονικά άλατα.....</i>	30
1.6. Απολύμανση λυμάτων με χρήση χλωρίου.....	31
1.7. Αλογονωμένα οργανικά παραπροϊόντα της χλωρίωσης.....	33
<i>Παράγοντες που επηρεάζουν το σχηματισμό παραπροϊόντων.....</i>	34
1.8. Σκοπός της μελέτης.....	36
Κεφάλαιο Δεύτερο – Αναλυτική Μεθοδολογία	
2.1. Προσδιορισμός υδρόφιλων ενώσεων με Υγρή Χρωματογραφία	
Υψηλής Απόδοσης.....	38
2.1.1 Υλικά.....	40
<i>Γραμμικά λιγνοσουλφονικά άλατα.....</i>	40

<i>Ναφθαλενοσουλφονικά άλατα</i>	41
<i>Λιγνοσουλφονικά άλατα</i>	42
2.1.2. Εμπλουτισμός Δειγμάτων.....	44
<i>Γραμμικά άλκυλοβενζοσουλφονικά άλατα</i>	44
<i>Ναφθαλενοσουλφονικά άλατα</i>	45
<i>Εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE)</i>	46
<i>Λιγνοσουλφονικά άλατα</i>	51
2.1.3. Ποιοτικός και Ποσοτικός Προσδιορισμός υδρόφιλων ενώσεων.....	51
<i>Ανάλυση γραμμικών άλκυλοβενζοσουλφονικών αλάτων</i>	52
<i>Ανάλυση ναφθαλενοσουλφονικών αλάτων</i>	55
<i>Ανάλυση λιγνοσουλφονικών αλάτων</i>	57
2.2. Διερεύνηση δραστικότητας υδρόφιλων ενώσεων με χλώριο.....	60
2.2.1. Διερεύνηση δραστικότητας των γραμμικών άλκυλοβενζοσουλφονικών αλάτων με χρήση υγρής χρωματογραφίας.....	60
<i>Προετοιμασία δειγμάτων</i>	60
2.2.2. Διερεύνηση δραστικότητας των ναφθαλενοσουλφονικών οξέων με χρήση υγρής χρωματογραφίας.....	61
<i>Προετοιμασία δειγμάτων</i>	62
2.2.3. Διερεύνηση δραστικότητας των λιγνοσουλφονικών αλάτων.....	62
A. Διερεύνηση δραστικότητας των λιγνοσουλφονικών αλάτων με χρήση Φασματοφωτομετρίας UV/VIS.....	62
<i>Προετοιμασία δειγμάτων</i>	
B. Διερεύνηση δραστικότητας των λιγνοσουλφονικών αλάτων με χρήση υγρής χρωματογραφίας.....	63
<i>Προετοιμασία δειγμάτων</i>	63
Γ. Διερεύνηση δραστικότητας των λιγνοσουλφονικών αλάτων με χρήση Φασματοσκοπίας NMR.....	63
<i>Προετοιμασία δειγμάτων</i>	64
2.3. Διερεύνηση πτητικών παραπροϊόντων χλωρίωσης των λιγνοσουλφονικών αλάτων.....	64
<i>Προετοιμασία δειγμάτων</i>	64
<i>Μελέτη σχηματισμού αλογονωμένων παραπροϊόντων</i>	65
<i>Αναλυτική μεθοδολογία</i>	66

2.4. Προσδιορισμός των ημι-πτητικών παραπροϊόντων της χλωρίωσης υδατικών διαλυμάτων του λιγνοσουλφονικού άλατος.....	67
<i>Αναλυτική μεθοδολογία.....</i>	69
<i>Εμπλουτισμός δειγμάτων.....</i>	70
<i>Ανάλυση με Αέρια Χρωματογραφία / Φασματοσκοπίας Μάζας.....</i>	70
 Κεφάλαιο Τρίτο – Αποτελέσματα και Συζήτηση	
3.1 Ανάλυση υδρόφιλων ενώσεων.....	73
3.1.1. Γραμμικά άλκυλοβενζοσουλφονικά άλατα	73
<i>Χρωματογραφική ανάλυση.....</i>	73
<i>Απόδοση μεθόδου εμπλουτισμού.....</i>	75
3.1.2. Ναφθαλενοσουλφονικά άλατα.....	76
<i>Χρωματογραφική ανάλυση.....</i>	76
<i>Απόδοση μεθόδου εμπλουτισμού.....</i>	78
3.1.3. Λιγνοσουλφονικά άλατα.....	85
<i>Χρωματογραφική ανάλυση.....</i>	85
<i>Απόδοση μεθόδου εμπλουτισμού.....</i>	86
<i>Υπολογισμός Ορίου Ανίχνευσης.....</i>	87
<i>Γραμμικότητα – Επαναληψιμότητα.....</i>	89
3.2 Δραστικότητα υδρόφιλων ενώσεων ως προς τα μέσα απολύμανσης.....	91
3.2.1. Γραμμικά άλκυλοβενζοσουλφονικά άλατα.....	91
3.2.2. Ναφθαλενοσουλφονικά οξέα.....	93
3.2.3. Λιγνοσουλφονικά άλατα.....	98
<i>A. Ανάλυση με φασματοφωτόμετρο UV/VIS.....</i>	98
<i>B. Ανάλυση με Υγρή Χρωματογραφία.....</i>	99
<i>Γ. Ανάλυση με χρήση Φασματοσκοπίας NMR.....</i>	106
3.3. Μελέτη των πτητικών παραπροϊόντων της χλωρίωσης υδατικών διαλυμάτων λιγνοσουλφονικών αλάτων.....	109
<i>I. Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του λιγνοσουλφονικού άλατος και του χλωρίου στο σχηματισμό DBP's.....</i>	110
<i>II. Μελέτη του σχηματισμού χλωροφορμίου ως προς το χρόνο αντίδρασης παρουσία του λιγνοσουλφονικού άλατος.....</i>	113
<i>III. Μελέτη του σχηματισμού των DBP's σε υπόγειο νερό παρουσία LS.....</i>	114
<i>IV. Μελέτη σχηματισμού των THM's ως προς την συγκέντρωση του LS</i>	

σε υπόγειο νερό και της διακύμανσης του διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) κατά τη χλωρίωση.....	118
<i>V. Μελέτη του σχηματισμού των DBP's ως προς την συγκέντρωση του χλωρίου παρουσία χουμικού οξέος και λιγνοσουλφονικού άλατος.....</i>	<i>121</i>
<i>3.4. Ταυτοποίηση των ημι-πτητικών παραπροϊόντων της χλωρίωσης υδατικών διαλυμάτων του λιγνοσουλφονικού άλατος.....</i>	<i>123</i>
<i>35.1. Παρουσία των γραμμικών άλκυλοβενζοσουλφονικών αλάτων στο περιβάλλον και γίνεσθαι μετά από επεξεργασία</i>	<i>126</i>
<i>3.5.2 Παρουσία των ναφθαλενοσουλφονικών αλάτων και των μονομερών τους στο περιβάλλον.....</i>	<i>132</i>
<i>3.5.3. Παρουσία των λιγνοσουλφονικών αλάτων στο περιβάλλον.....</i>	<i>135</i>
Κεφάλαιο Τέταρτο-Συμπεράσματα	
4.1. Γραμμικά άλκυλοβενζοσουλφονικά άλατα.....	141
4.2. Ναφθαλένοσουλφονικά οξέα.....	142
4.3. Λιγνοσουλφονικά άλατα.....	143
Βιβλιογραφία.....	146

<i>Προϊόντα Συμπύκνωσης Ναφθαλενοσουλφονικών με Φορμαλδεύδη</i>	<i>Sulfonated Naphthalene -Formaldehyde-Condensates</i>	<i>SNFC's</i>
<i>Προϊόντα Συμπύκνωσης Ναφθαλενοσουλφονικών Με Μελαμίνη</i>	<i>Sulfonated Naphthalene -Melamine - Condensates</i>	<i>SMFC's</i>
<i>Ναφθαλενοσουλφονικά άλατα</i>	<i>Naphthalene Sulfonates</i>	<i>NS</i>
<i>Λιγνοσουλφονικά άλατα</i>	<i>Lignin Sulfonates</i>	<i>LS</i>
<i>Γραμμικά άλκυλοβενζο- σουλφονικά άλατα</i>	<i>Linear Alkylbenzene Sulfonates</i>	<i>LAS</i>
<i>Παραπροϊόντα απολύμανσης</i>	<i>Disinfection Byproducts</i>	<i>DBP's</i>
<i>Πλαστικοποιητές</i>	<i>Superplasticizers</i>	
<i>Σουλφο-φαίνυλο καρβοξυλικά οξέα</i>	<i>Sulfo-Phenyl Carboxylic acid</i>	<i>SPC</i>
	<i>Dialkyl-Tetralin Sulfonates</i>	<i>DATS</i>
<i>Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος</i>	<i>Environmental Protection Agency</i>	<i>EPA</i>
<i>Όξινο Θειικό Τετραβούτυλο Αμμώνιο</i>	<i>Tetrabutyl Ammonium Hydrogen Sulfate</i>	<i>TBA-HS</i>
<i>Τετραβούτυλο Αμμώνιο Βρωμίδιο</i>	<i>Tetrabutyl Ammonium Bromide</i>	<i>TBA-Br</i>
<i>Όριο Ανίχνευσης</i>	<i>Limit Of Detection</i>	<i>LOD</i>
<i>Όριο Ποσοτικοποίησης</i>	<i>Limit Of Quantitation</i>	<i>LOQ</i>
<i>1,5 Ναφθαλένο δισουλφονικό οξύ</i>	<i>1,5 Naphthalene Disulfonic acid</i>	<i>1,5 NDS</i>
<i>Χρωματογραφία ζεύγους ιόντων ανάστροφης φάσης</i>	<i>Reversed Phase Ion Pair Chromatography</i>	<i>RP-IPC</i>
<i>Δωδέκυλο Σουλφονικό Νάτριο</i>	<i>Sodium Dodecyl Sulfate</i>	<i>SDS</i>

Συνομογραφίες και οι ερμηνείες τους στην Ελληνική και την Αγγλική γλώσσα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

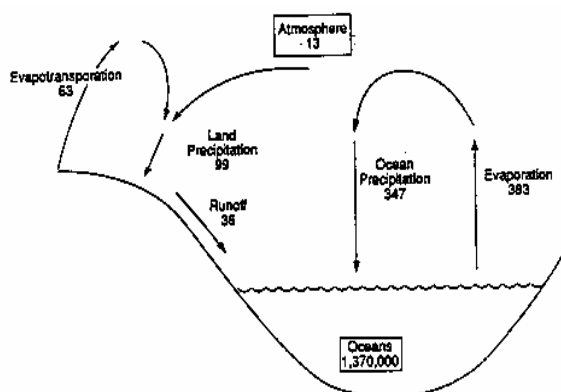
1.1. Υδρόφιλες ενώσεις στο περιβάλλον

Η συνεχής δημιουργία νέων υλικών από τις παραγωγικές και άλλες ανθρώπινες δραστηριότητες, συνοδεύεται από αυξανόμενη ροή χημικών ενώσεων στο περιβάλλον, που μπορεί να είναι φυσικής προέλευσης όπως το πετρέλαιο, ή συνθετικές όπως είναι τα επιφανειοδραστικά, τα φυτοφάρμακα, τα προσθετικά σκυροδέματος κ.α. Οι εκπομπές αυτών των ενώσεων στο περιβάλλον προκαλούν ρύπανση και είναι αναγκαία η ταυτοποίησή τους καθώς και ο προσδιορισμός της κατανομής στις διάφορες φάσεις του υδατικού περιβάλλοντος, όπου είναι πιθανό να συσσωρεύονται.

Επεξεργασία υγρών αποβλήτων

Η κατανάλωση προϊόντων της χημικής βιομηχανίας και η κάθε είδους δραστηριότητα που σχετίζεται με αυτά παράγει απόβλητα τα οποία είναι αναγκαίο να επιστραφούν στη φύση. Κάθε προϊόν αποσυντίθεται και επιστρέφει τελικά στη φύση, ολοκληρώνοντας ένα φυσικό κύκλο. Απόβλητα, καλούνται τα παραπροϊόντα κάθε δραστηριότητας τα οποία μη έχοντας άλλη χρησιμότητα πρέπει να διατεθούν άμεσα στο φυσικό περιβάλλον. Στην διαφορετική διάθεση των αποβλήτων ανάλογα με την φάση, στερεή η υγρή έγκειται και ο διαχωρισμός τους.

Τα υγρά απόβλητα έχουν ως κύριο συστατικό το νερό. Στη φύση, το νερό ανακυκλώνεται συνεχώς μέσω της εξάτμισης των υδάτινων όγκων και της διαπνοής των φυτών, ενώ επιστρέφει από την ατμόσφαιρα στη γη μέσω της κατακρήμνισης και της απορροής όπου χρησιμοποιείται από τους έμβιους οργανισμούς για να οδηγηθεί τελικά στους υδάτινους αποδέκτες [1].



Σχήμα 1.1

Ο υδρολογικός κύκλος [2].

Οι τελευταίοι αντιπροσωπεύονται από την θάλασσα, τα ποτάμια και τις λίμνες αλλά και τον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα. Λόγω του ότι τα επιφανειακά νερά είναι κατά κύριο λόγο υφάλμυρα, τα νερά που είναι διαθέσιμα για χρήση είναι σχετικά περιορισμένα σε ποσοστό 0,014% της συνολικής ποσότητας. Παρόλο που οι φυσικές διεργασίες δίνουν στο νερό την δυνατότητα αυτοκαθαρισμού, η σύσταση του νερού, σε κάθε υδάτινο όγκο, επηρεάζεται άμεσα από την εναπόθεση αποβλήτων εφόσον οδηγεί σε ποιοτική υποβάθμιση των υδάτων. Σε προγενέστερα χρόνια η παραγωγή υγρών αποβλήτων ήταν πολύ περιορισμένη, τώρα όμως που η παραγωγή και η κατανάλωση γίνεται με ρυθμούς μεγαλύτερους του φυσικού ρυθμού αυτοκαθαρισμού, διαγράφεται ο κίνδυνος της μη αντιστρεπτής διαταραχής των ισορροπιών. Εκτός από την αύξηση της ποσότητας των αποβλήτων που παράγονται, αυξάνεται πολύ και η τοξικότητά τους. Υπεύθυνη είναι η ανεξέλεγκτη διάθεση συνθετικών ουσιών από τη βιομηχανία. Έτσι, οι τοξικές ενώσεις και οι παθογόνοι οργανισμοί στα απόβλητα μπορούν να προσβάλουν σημαντικά την δημόσια υγεία αλλά και την μακροπρόθεσμη πορεία του οικοσυστήματος. Η ανάγκη προστασίας των τελευταίων επιβάλλουν την παρέμβαση με επεξεργασία των αποβλήτων πριν από τη διάθεση.

Η επεξεργασία πραγματοποιείται με χρήση των φυσικά απαιτούμενων διεργασιών που επιτελούνται από μικροοργανισμούς. Αυτό επιτυγχάνεται με τη δημιουργία ευνοϊκού περιβάλλοντος στους βιολογικούς καθαρισμούς λυμάτων. Ανάλογα με τη φύση των

λυμάτων, η προσέγγιση μπορεί να απαιτεί χειρισμό με φυσικοχημικές μεθόδους που να τα καθιστά βιοεπεξεργάσιμα. Τέτοιες διεργασίες απαιτούνται κυρίως για τα απόβλητα των βιομηχανιών.

Στην παρούσα εργασία μελετώνται υδρόφιλες ενώσεις – εκείνες δηλαδή που εμφανίζουν υψηλή διαλυτότητα στο νερό και άρα συγκεντρώνονται κυρίως στην υδατική φάση. Ένας από τους παράγοντες κλειδιά που καθορίζουν την συμπεριφορά μιας ένωσης στο περιβάλλον, είναι το κατά πόσο τείνει να περιβάλλεται από μόρια ύδατος [3]. Μια πρώτη εικόνα για το αν μια ένωση είναι υδρόφιλη, παρέχεται από τη μέτρηση της διαλυτότητάς της που δεν είναι άλλη από το ποσοστό της ουσίας ανά μονάδα όγκου της υδατικής φάσης όταν το διάλυμα βρίσκεται σε ισορροπία σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Η τιμή της διαλυτότητας για διάφορες ενώσεις κυμαίνεται από το άπειρο για την αιθανόλη, έως το 4.9×10^{-5} mg/l για το βενζοπυρένιο. Ο λόγος για το ότι οι ενώσεις παρουσιάζουν διαφορετικές διαλυτότητες οφείλεται σε ένα μεγάλο βαθμό από την πολικότητα της κάθε ένωσης, που με τη σειρά της εξαρτάται από τα άτομα από τα οποία αποτελείται και από τη μοριακή της δομή. Η πολικότητα κυρίως οφείλεται στην άνιση κατανομή του φορτίου στο μόριο. Όσον αφορά το ίδιο το νερό, πρόκειται για ιδιαίτερα πολικό μόριο, με περίσσεια αρνητικού φορτίου στο άτομο του οξυγόνου που ισοσταθμίζεται από την περίσσεια θετικού φορτίου από τα άτομα του υδρογόνου. Γενικά ισχύει ότι οι μη πολικές ενώσεις συνδέονται ισχυρότερα με μη πολικές φάσεις και το αντίστροφο. Έτσι, στο νερό διαλύονται οι πολικές – υδρόφιλες ενώσεις.

Η πολικότητα όμως μιας ένωσης είναι συνυφασμένη με τη σταθερά οκτανόλης / νερού K_{ow} [3]. Η τελευταία, εκφράζει το ποσοστό της συγκέντρωσης μιας ένωσης στην οκτανόλη ως προς την συγκέντρωσή της στο νερό, σε ισορροπία. Γενικά, ισχύει το ότι μικρά στο μέγεθος και πολικά μόρια διαλύονται ευκολότερα στο νερό και άρα η σταθερά K_{ow} παίρνει χαμηλή τιμή, ενώ παράλληλα παρουσιάζουν χαμηλή τάση συσσώρευσης σε στερεά όπως για παράδειγμα προσρόφηση από το έδαφος. Μόρια μεγαλύτερα στο μέγεθος και λιγότερα πολικά παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές στην σταθερά K_{ow} .

Η παρούσα μελέτη θα προσεγγίσει τη συμπεριφορά υδρόφιλων και υδατοδιαλυτών ενώσεων που περιέχονται σε προϊόντα. Τα τελευταία, ξεκινώντας από την βιομηχανική τους σύνθεση εισέρχονται στην κατανάλωση από το ευρύ κοινό άμεσα ή έμμεσα και αφού ολοκληρωθεί η χρήση τους καταλήγουν με τη μορφή αποβλήτων στους υδάτινους

αποδέκτες. Ειδικότερα, μελετάται το τμήμα των αστικών λυμάτων που πριν από τη διάθεση έχει υποστεί επεξεργασία από μονάδα επεξεργασίας λυμάτων. Το γεγονός ότι οι ενώσεις είναι υδρόφιλες περιορίζει την έρευνα σε απόβλητα υγρής φάσης και συνεπώς η ενεργός λάσπη ή τα ιζήματα δεν θα απασχολήσουν αυτή την εργασία.

Μια κατηγορία ενώσεων που παράγεται και καταναλώνεται σε μεγάλο εύρος είναι τα απορρυπαντικά. Χρησιμοποιούνται σε όλες τις δραστηριότητες διότι διασφαλίζουν την υγιεινή σε όλους τους χώρους. Το γεγονός ότι συναντώνται σε μεγάλες ποσότητες στα αστικά λύματα, μετέτρεψε τα επιφανειοδραστικά σε μείζον περιβαλλοντικό ζήτημα. Αντιπροσωπευτικές ενώσεις της κατηγορίας των επιφανειοδραστικών αποτελούν τα γραμμικά άλκυλοβενζοσουλφονικά άλατα του νατρίου (LAS). Μελετάται η πορεία των ενώσεων αυτών κατά την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία καθώς και την συμπεριφορά τους κατά την απολύμανση των υγρών αποβλήτων.

Λιγότερης προσοχής τυγχάνουν μικρότερες και περισσότερο υδρόφιλες ενώσεις όπως είναι τα ναφθαλένοσουλφονικά άλατα (NS) και σε αυτό συμβάλλουν τρεις βασικοί λόγοι. Πρώτον, η παρουσία τους συνδέεται αποκλειστικά με βιομηχανικές εφαρμογές, δεύτερον δεν έχουν αναφερθεί στοιχεία που να τα κατατάσσουν στις πολύ τοξικές ενώσεις και τέλος τα διαθέσιμα αναλυτικά όργανα για ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό δεν επαρκούσαν για τόσο χαμηλές συγκεντρώσεις. Τα NS χρησιμοποιούνται ευρέως από τη βιομηχανία, κυρίως ως πρόσθετα. Μια ακόμα κατηγορία ενώσεων για τις οποίες τα στοιχεία που διαθέτει η βιβλιογραφία είναι ελάχιστα, είναι τα λιγνοσουλφονικά άλατα (LS). Πρόκειται για πολικές ενώσεις με βιομηχανική χρήση που όπως και πριν, βρίσκουν κυρίως εφαρμογή ως προσθετικά στο σκυρόδεμα.

Αρχικά θα πρέπει να διευκρινισθεί ποια ακριβώς είναι η επεξεργασία που υφίστανται τα λύματα όταν εισάγονται στους σταθμούς επεξεργασίας, μια διαδικασία που είναι ασφαλώς κοινή και τις τρεις κατηγορίες ενώσεων που μελετώνται.

Εισαγωγή σε σταθμούς επεξεργασίας λυμάτων.

Στην ταξινόμηση των διαφόρων διεργασιών αναγνωρίζονται τα εξής επίπεδα:

Προεπεξεργασία

Πρόκειται για την προετοιμασία των αποβλήτων για την κυρίως επεξεργασία. Πραγματοποιείται με χρήση φυσικών λειτουργιών όπως σχάρισμα, αμμοσυλλογή, λιποσυλλογή κ.α.

Πρωτοβάθμια επεξεργασία

Όταν τα λύματα εισέρχονται σε ένα σταθμό επεξεργασίας λυμάτων υφίστανται αρχικά την πρωτοβάθμια επεξεργασία όπου στοχεύει στην απομάκρυνση των στερεών. Τρεις είναι οι συνήθεις μέθοδοι που χρησιμοποιούνται, η καθίζηση, η επίπλευση και η χημική κατακρήμνιση. Και οι τρεις στοχεύουν στην αποτελεσματική απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών και των κolloειδών [1].

Δευτεροβάθμια επεξεργασία

Κατά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία πραγματοποιούνται βιολογικές διεργασίες που περιλαμβάνουν μικροβιακή ανάπτυξη σε αιώρημα. Η διεργασία της δραστικής λάσπης περιλαμβάνει μια δεξαμενή αερισμού όπου γίνεται και η βιολογική οξείδωση των οργανισμών, και τη δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης όπου καθιζάνουν οι μικροοργανισμοί. Το οξυγόνο παρέχεται με διαχυτήρες ενώ η παροχή αερισμού εξασφαλίζει την καλή ανάμειξη του υγρού. Η βιολογική οξείδωση οδηγεί σε ανάπτυξη μικροοργανισμών που συνοδεύεται από παραγωγή μεταβολικών προϊόντων όπως CO_2 , NO_3^- και SO_4^{2-} . Οι μικροοργανισμοί παράγουν πολυμερή που προκαλούν συσσωμάτωση σε κροκίδες. Το τελευταίο αποτελεί και την ενεργό ιλύ που απορροφά

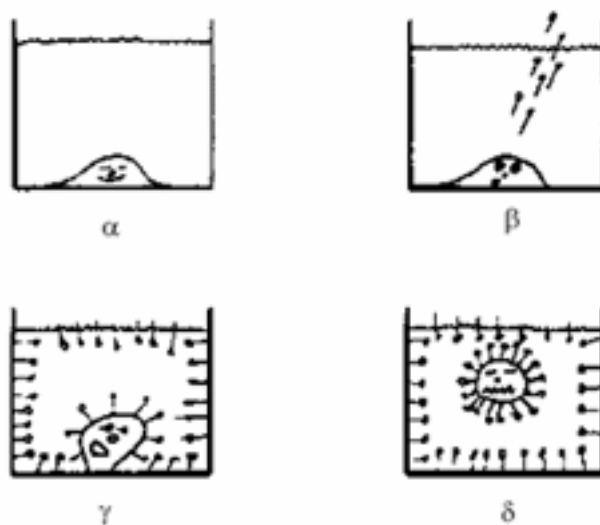
τα διαλυμένα και αιωρούμενα οργανικά και ανόργανα στερεά τα οποία και οξειδώνει βιολογικά.

Επεξεργασία λάσπης

Η λάσπη που παράγεται από τις επιμέρους διεργασίες έχει υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό φορτίο οπότε πριν από τη διάθεση είναι απαραίτητη η σταθεροποίηση και η αφυδάτωσή της. Αυτό πραγματοποιείται με την προεπεξεργασία, προετοιμασία της λάσπης για τις κύριες διεργασίες, την πύκνωση (απομάκρυνση της υγρασίας), τη σταθεροποίηση της λάσπης (καταστροφή των οργανισμών), την απολύμανση και τέλος την αφυδάτωσή της.

1.2. Εισαγωγή στα γραμμικά άλκυλοβενζοσουλφονικά άλατα

Οι ενώσεις που καλούνται ‘επιφανειοδραστικά’ ασκούν την απορρυπαντική δράση τους ενεργώντας στη μεσοφάση, μεταξύ του διαλύτη και του λιπαρού ανεπιθύμητου μορίου. Κάθε επιφανειοδραστική ένωση αποτελείται από δύο μέρη, μια υδρόφοβη αλειφατική αλυσίδα και μια υδρόφιλη πολική ομάδα. Σε ένα διάλυμα (Σχήμα 1.2), το υδρόφοβο άκρο (β,γ) διατάσσεται γύρω από το λιπαρό μόριο (α), ενώ η τάση του υδρόφιλου άκρου που δεσμεύεται στο νερό το σπάει, απομακρύνοντας το από την επιφάνεια και μετατρέποντάς το σε αιώρημα στο διάλυμα (δ).

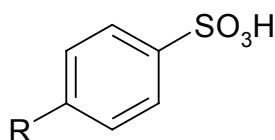


Σχήμα 1.2

Δράση τασιενεργών ενώσεων. [4]

Στατιστικά στοιχεία

Τα επιφανειοδραστικά χωρίζονται σε τρεις κύριες κατηγορίες, τα ανιονικά, τα κατιονικά και τα μη ιονικά. Τα linear alkylbenzene sulfonates (LAS) είναι από τα πιο συνηθισμένα ανιονικά επιφανειοδραστικά που χρησιμοποιούνται στις σύγχρονες χώρες: Μια μακράς αλυσίδας αλκυλική ομάδα είναι συνδεδεμένη σε ένα βενζολικό δακτύλιο με την ενέργεια ενός καταλύτη Friedel-Craft και ενός αλκυλαλογονιδίου, αλκενίου ή μιας αλκοόλης. Σουλφούρωση και εξουδετέρωση παράγει το απορρυπαντικό. Στο παρελθόν, στη σύνθεση των αλκυλοβενζοσουλφονικών ενώσεων χρησιμοποιείτο συνήθως πολυπροπυλένιο, αλλά οι εξαιρετικά διακλαδισμένες παράπλευρες αλυσίδες που παράγει, εμποδίζει την ταχεία βιολογική αποσύνθεση των λυμάτων. Περίπου από το 1965 στις ΗΠΑ, τέτοιου είδους σκληρά απορρυπαντικά, αντικαταστάθηκαν από μαλακά, βιοαποσυντεθέμενα άλκυλο-θειικά και άλκυλοβενζοσουλφονικά στα οποία η φαινολική ομάδα είναι τυχαίως συνδεδεμένη στις διάφορες δευτεροταγείς θέσεις μιας μεγάλου μήκους αλυσίδας [5]. Μόνο στις ΗΠΑ, τα γραμμικά αλκυλοβενζοσουλφονικά άλατα αποτελούσαν το 34% των απορρυπαντικών το 1990, ενώ το επόμενο έτος καταναλώθηκαν 390×10^6 kg το 88% των οποίων ήταν οικιακά απορρυπαντικά (γενικής χρήσης και πλυντηρίων). Σχεδόν ολόκληρη η ποσότητα των LAS που καταναλώνεται, καταλήγει σε σταθμούς επεξεργασίας αστικών λυμάτων και από εκεί στους υδάτινους αποδέκτες που στη χώρα μας είναι κατά κύριο λόγο η θάλασσα.



Σχήμα 1.3

Γενικός τύπος των LAS

Ιδιότητες

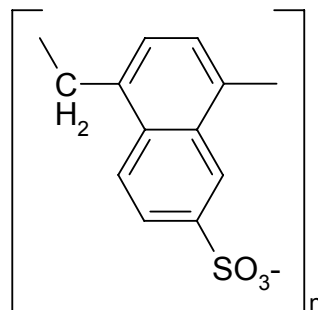
Τα LAS αποτελούν μίγμα ομολόγων που διαθέτουν αλκυλικές αλυσίδες με μήκη να ποικίλουν από 10 έως 14 άτομα άνθρακα, ενώ κάποια ισομερή έχουν την φαινυλομάδα στις θέσεις από 2 έως 7 πράγμα που τελικά αυξάνει το σύνολο των ενώσεων σε 26. Έτσι τα LAS παρουσιάζουν διαλυτότητα στο νερό από 0,2 έως 160 mg/l ενώ η σταθερά κατανομής στο ίζημα k_d ποικίλει από 1000 έως 6000 l/kg.

Τα μήκη των μη υποκατεστημένων αλυσίδων ποικίλουν και συνεπώς κάθε ομόλογο έχει διαφορετικά χαρακτηριστικά όσον αφορά την προσρόφηση και την βιοαποδόμηση. Η προσρόφηση αυξάνει με την αύξηση του μήκους της αλυσίδας καθώς επίσης και όταν η θέση της φαινυλομάδας πλησιάζει την άκρη της αλυσίδας στα αντίστοιχα ισομερή. Οι ρυθμοί βιοαποδόμησης αυξάνουν καθώς αυξάνει η απόσταση της σουλφομάδας από το άλλο άκρο της αλυσίδας. Παρόλο που καθεαυτές οι ενώσεις δεν είναι τοξικές, η βιοσυσσώρευση όσον αφορά τους οργανισμούς είναι πλέον αποδεδειγμένη λόγω του εύρους κατανάλωσης και εναπόθεσης στους φυσικούς αποδέκτες που έχει σοβαρές οικολογικές συνέπειες. Παραταύτα, υπόκεινται σε αποδόμηση παράγοντας τα σουλφοφαίνυλο καρβοξυλικά οξέα. Τα LAS δεν είναι πτητικά και δεν συμμετέχουν σε αντιδράσεις που επηρεάζουν την ατμόσφαιρα, ενώ αντιδράσεις φωτόλυσης και υδρόλυσης έχουν μικρή επίδραση στο περιβάλλον.

Όπως προαναφέρθηκε, αυτές οι ενώσεις δρουν κατά τον ίδιο τρόπο με τους κοινούς σάπωνες, η ευρεία χρήση τους όμως έγκειται στην ύπαρξη ιδιοτήτων όπου οι τελευταίοι δεν διαθέτουν. Για παράδειγμα τα θειικά και τα σουλφονικά διατηρούν την αποτελεσματικότητά τους σε σκληρό νερό, εφόσον τα αντίστοιχα άλατα ασβεστίου και μαγνησίου είναι διαλυτά. Επίσης ως άλατα ισχυρών οξέων παράγουν ουδέτερα διαλύματα σε αντίθεση με τους σάπωνες, οι οποίοι ως άλατα ασθενών οξέων παράγουν ελαφρώς αλκαλικά διαλύματα [5].

1.3. Εισαγωγή στα ναφθαλενοσουλφονικά άλατα.

Ως βελτιωτικά των ιδιοτήτων του σκυροδέματος που εφαρμόζεται σε ποικίλες κατασκευές από βιομηχανίες παρασκευής δομικών υλικών, χρησιμοποιούνται οι συνθετικές οργανικές σουλφοενώσεις. Οι τελευταίες ήδη χρησιμοποιούνται σε αφθονία, ενώ μελλοντικά αναμένεται οι απαιτήσεις σε αυτές να αυξηθούν πολύ. Οι σουλφοενώσεις αποτελούν αυτή τη στιγμή τη μεγαλύτερη κατηγορία των οργανικών προσθετικών του σκυροδέματος ενώ προστίθενται σε ποσοστό 0,5 έως 2% στο σκυρόδεμα. Κυριότερα μέλη της ομάδας αυτής των πλαστικοποιητών του σκυροδέματος είναι τα ολιγομερή και τα πολυμερή των ναφθαλενοσουλφονικών προϊόντων συμπύκνωσης της φορμαλδεΐδης SNFC's (Σχήμα 1.4) με τα οποία ασχολείται η παρούσα μελέτη καθώς και τα ναφθαλενοσουλφονικά προϊόντα συμπύκνωσης της μελαμίνης, SMFC's. Επίσης μεγάλη εφαρμογή ως πλαστικοποιητές σκυροδέματος αποτελούν και τα λιγνοσουλφονικά άλατα που εξετάζονται λεπτομερώς σε επόμενη ενότητα.



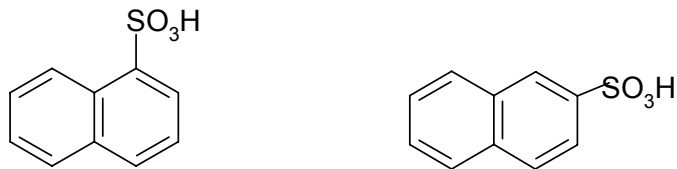
Σχήμα 1.4

Δομή των SNFC. [6]

Τα πολυμερή αυτά και ειδικότερα τα SNFC's αποτελούν προϊόντα συμπύκνωσης του 2-ναφθαλένοσουλφονικού οξέος με τη φορμαλδεΐδη. Το μοριακό τους βάρος

κυμαίνεται γύρω στο 2000 ενώ ο αριθμός των μονομερών μονάδων κυμαίνεται από 5 έως 10.

Τα διαλύματα των προσθετικών που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία είναι 30% υδατικά διαλύματα και χρησιμοποιούνται σε συγκεντρώσεις 0.2 έως 0.5 % (v/v).



Ναφθαλένο- 1,5 δισουλφονικό οξύ Ναφθαλένο2 σουλφονικό οξύ

Σχήμα 1.5

Μονομερή των ναφθαλενοσουλφονικών αλάτων.

Στατιστικά στοιχεία

Η χρήση των προσθετικών σκυροδέματος σε μεγάλες Ευρωπαϊκές χώρες όπως η Γερμανία και η Ιταλία, υπολογίζεται σε περίπου 100,000 και 70,000 τόνους αντίστοιχα, σε ετήσια κατανάλωση. Εδώ πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι τα προσθετικά αποτελούν το 80% του συνολικού ποσού. Στην Ελβετία το 1993 πουλήθηκαν 14,000 τόνοι προσθετικών σκυροδέματος σύμφωνα με εσωτερική αναφορά του Swiss Organization of Producers of Concrete Plastisiers [7].

Έχει σημειωθεί μια σημαντικά αυξητική τάση στην κατανάλωση των εν λόγω ενώσεων. Το 30 % των σύγχρονων κατασκευών βασίζονται στις ενώσεις αυτές, ενώ είναι απολύτως απαραίτητη η χρήση τους σε κατασκευές όπως τούνελ, γέφυρες και σκυρόδεμα υψηλής αντοχής.

Ιδιότητες

Η κυριότερη ιδιότητα των μονομερών των ναφθαλενοσουλφονικών αλάτων είναι η υψηλή πολικότητα λόγω της παρουσίας της σουλφομάδας, καθώς και της υδροξυλομάδας και της αμινομάδας ως υποκαταστάτες. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την υψηλή διαλυτότητα σε πολικούς διαλύτες και ειδικότερα στο νερό. Είναι ισχυρά οξέα με $k > 10$. Έτσι δίνεται η δυνατότητα της γρήγορης μετανάστευσης από το σκυρόδεμα στα υπόγεια νερά. Επίσης η ιδιότητα αυτή εξασφαλίζει την αδυναμία συσσώρευσης σε εδάφη και οργανισμούς. Παράλληλα οι ενώσεις αυτές είναι δύσκολο να απομακρυνθούν από τη λάσπη με προσρόφηση μέσω των σταδίων επεξεργασίας λυμάτων, ενώ αντίθετα παρουσιάζουν υψηλή κινητικότητα στο υδάτινο περιβάλλον.

Επίδραση των πλαστικοποιητών στο σκυρόδεμα.

Οι πλαστικοποιητές χρησιμοποιούνται είτε για την αύξηση της εργασιμότητας του μπετόν, είτε για την αύξηση των αντοχών, μειώνοντας το νερό που προστίθεται, κατά ένα ποσοστό. Συνήθως, ισχύει και ένας συμβιβασμός ανάμεσα στα δύο. Μεγάλες ποσότητες νερού στο σκυρόδεμα, μειώνουν τις αντοχές του. Με την προσθήκη πλαστικοποιητών περιορίζεται το απαιτούμενο νερό κατά 10-15%, διατηρώντας την ίδια εργασιμότητα.

Η προσρόφηση των φορτισμένων σωματιδίων του πλαστικοποιητή στην επιφάνεια του σκυροδέματος μειώνει τις ελκτικές δυνάμεις ανάμεσα στους κόκκους του τσιμέντου. Ουσιαστικά μειώνεται η επιφανειακή τάση του νερού και έτσι επιτυγχάνεται διασπορά των κόκκων και πληρέστερη ενυδάτωσή τους:

Οι σουλφομάδες του πολυμερούς διατάσσονται με φορά προς τα έξω στα μόρια του νερού. Τα ανιόντα αυτά έλκονται από την επιφάνεια των κόκκων του σκυροδέματος και τελικά προσροφώνται σε σημαντικό ποσοστό ώστε να σχηματίσουν ένα στρώμα γύρω από αυτά. Τα σωματίδια τελικά βρίσκονται σε αιώρημα. Το νερό που έχει παγιδευτεί απελευθερώνεται και μπορεί να συμμετέχει στην κινητικότητα της πάστας του σκυροδέματος και συνεπώς στην ευπλαστότητα του τσιμέντου [8].

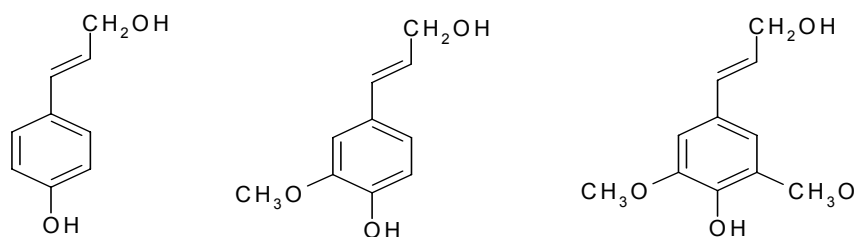
Εφαρμογές των Ναφθαλενοσουλφονικών αλάτων.

Τα αρωματικά σουλφονικά άλατα παρασκευάζονται σε μεγάλη κλίμακα από τη χημική βιομηχανία από τον δέκατο ένατο αιώνα κυρίως ως ενδιάμεσα στην παραγωγή βαφών. Στη σύγχρονη βιομηχανία έχουν γίνει απαραίτητα, διότι χρησιμοποιούνται στην παρασκευή και άλλων προϊόντων όπως λευκαντικά, χρωστικούς παράγοντες, καθώς και φαρμακευτικά προϊόντα. Κυριότερη εφαρμογή όμως βρίσκουν ως πλαστικοποιητές σκυροδέματος.

1.4. Εισαγωγή στα λιγνοσουλφονικά άλατα

Η λιγνίνη είναι μια πολυφαινολική ένωση υψηλού μοριακού βάρους, που προκύπτει από αντιδράσεις συμπύκνωσης (αφυδρογόνωση και αφυδάτωση) μεταξύ τριών κύριων «δομικών λίθων» της p-κουμαρικής, κωνοφερικής και σιναπικής αλκοόλης. (Σχήμα 1.6). Οι παραπάνω αλκοόλες βιοσυντίθενται ενζυματικά από την γλυκόζη. Η λιγνίνη σχηματίζει ένα δίκτυο γύρω από τις ίνες της κυτταρίνης στα ξύλινα τμήματα των φυτών, λειτουργώντας έτσι ως συνδετικός παράγοντας, σχηματίζοντας μια άκαμπτη ξύλινη δομή. Αποτελεί το 20-40% του ξύλινου ιστού των ανωτέρων φυτών [1]. Παρόλο που η ακριβής δομή της λιγνίνης δεν είναι ακόμα γνωστή, θεωρείται ότι πρόκειται για ένα μίγμα ολιγομερικών ενώσεων με κυμαινόμενα μοριακά βάρη. Ολα είναι τρισδιάστατα πολυμερή που στερούνται οργανωμένης δομής. Περιέχουν ένα βενζολικό δακτύλιο με μια πλευρική αλυσίδα τριών ανθράκων. Τρία είναι τα είδη των φαινυλοπροπανικών ομάδων, στα οποία οφείλονται και τα διαφορετικά είδη της λιγνίνης και δεν είναι άλλα από τις αλκοόλες που αναφέρθηκαν παραπάνω. Επίσης, η παρουσία της λιγνίνης έχει ταυτιστεί με εκείνης του κυρίως προπομπού των χουμικών οξέων του εδάφους παρόλο που μια πληθώρα φυσικών προϊόντων συμβάλλουν στη σύνθετη δεξαμενή του οργανικού υλικού [6].

p-κουμαρική αλκοόλη κωνοφερική αλκοόλη σιναπική αλκοόλη

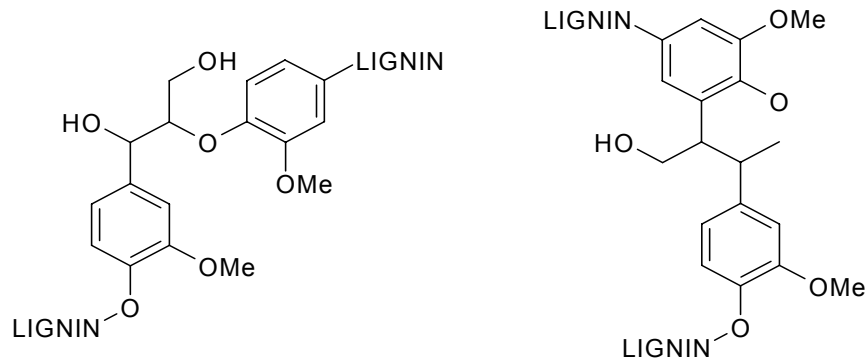


Σχήμα 1.6

Είδη μονομερών που συνθέτουν τη δομή της λιγνίνης. [6].

Η σύνθετη δομή της λιγνίνης είναι αποτέλεσμα μιας αντίδρασης πολυμερισμού ελευθέρων ριζών. Ενζυμα ενεργοποιούν τη διαδικασία με ομολυτική σχάση του δεσμού μεταξύ του φαινολικού οξυγόνου και του υδρογόνου, σχηματίζοντας κατά αυτόν τον τρόπο μια ελεύθερη ρίζα (Σχήμα 1.7) Το φορτίο της τελευταίας

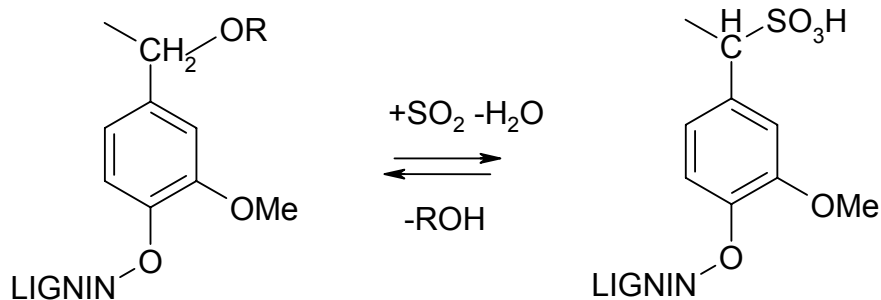
σταθεροποιείται λόγω συντονισμού και έτσι το ηλεκτρονιακό νέφος να απεντοπίζεται ούτως ώστε να είναι δυνατόν να είναι δυνατό να σχηματισθούν ομοιοπολικοί δεσμοί, με το φαινολικό οξυγόνο, τον αρωματικό δακτύλιο ή την πλευρική αλυσίδα [6].



Σχήμα 1.7

Ενδομοριακοί δεσμοί σε μόρια λιγνίνης. [6]

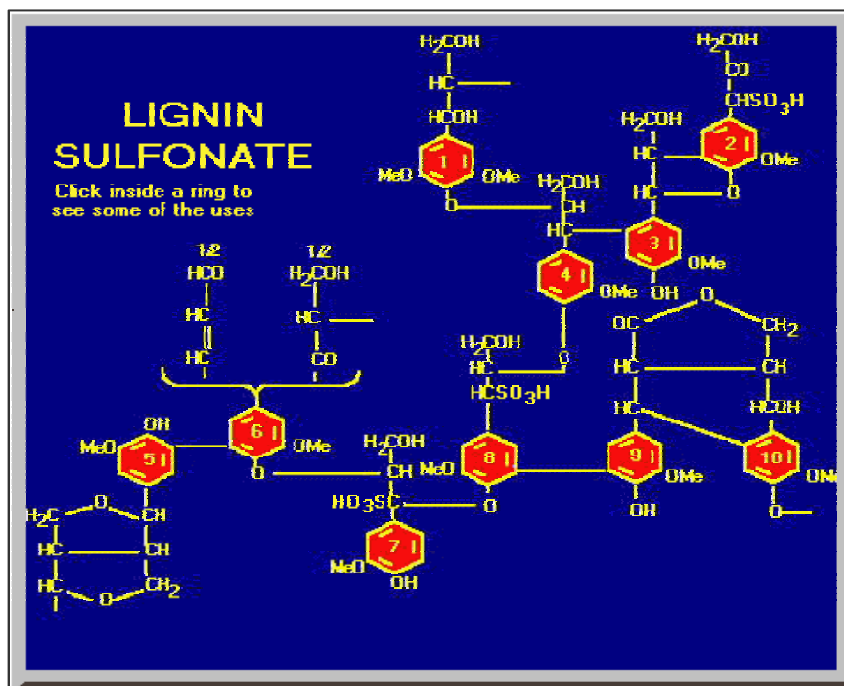
Κατά τη διεργασία της θειώδους πολτοποίησης του ξύλου ή διαφορετικά απολιγνοποίηση, σχηματίζονται τα λιγνοσουλφονικά άλατα [10]. Ουσιαστικά, κατά τη διεργασία αυτή η λιγνίνη μετατρέπεται στα υδατοδιαλυτά λιγνοσουλφονικά άλατα με συνδυασμό αποπολυμερισμού και σούλφωσης. Η σούλφωση λαμβάνει χώρα στο βενζυλικό τμήμα του αρωματικού δακτυλίου, καθιστώντας έτσι το μόριο της λιγνίνης υδατοδιαλυτό (Σχήμα 1.8). Συνεπώς η δομή των λιγνοσουλφονικών αλάτων είναι όμοια με εκείνης της λιγνίνης, δεδομένου ότι η τελευταία κατά τη διεργασία της θειώδους πολτοποίησης δεν υφίσταται αποπολυμερισμό ή αποσύνθεση.



Σχήμα 1.8

Σούλφωση της λινγίνης, παρασκευή των λιγνοσουλφονικών αλάτων. [6]

Όπως και στη λινγίνη έτσι και στα λιγνοσουλφονικά άλατα τα μοριακά τους βάρη κυμαίνονται από μερικές εκατοντάδες έως και εκατό χιλιάδες. Οι περισσότερες από τις σουλφονικές ομάδες στα λιγνοσουλφονικά άλατα θεωρείται ότι συνδέονται με τους α-άνθρακες των πλευρικών αλυσίδων με αναλογία μία περίπου σουλφονική ρίζα για δύο φαίνυλπροπανικές ομάδες (Σχήμα 1.9).



Σχήμα 1.9

Δομή λιγνοσουλφονικών αλάτων. [9]

Στατιστικά στοιχεία

Τα λιγνοσουλφονικά άλατα είναι προϊόντα φυσικά και συνεπώς μη τοξικά ενώ εκτός των άλλων ιδιαίτερα εύκαμπτα στην συμπεριφορά, ιδιότητες που γρήγορα τα κατέστησαν απαραίτητα σε βιομηχανικές εφαρμογές.

Ιστορικά, οι εν λόγω ενώσεις πέρασαν στην παραγωγή από το 1948 όπου σημειώθηκαν και οι πρώτες πωλήσεις. Τη χρονιά εκείνη 4,000 τόνοι του υγρού προϊόντος καταναλώθηκαν μόνο στις Ηνωμένες Πολιτείες. Σήμερα περίπου 100,000 τόνοι κονιοποιημένου και 200,000 τόνοι υγρού προϊόντος καταναλώνονται παγκοσμίως για ποικίλη χρήση [9].

Τα προϊόντα της λιγνίνης αρχικά χρησιμοποιήθηκαν ως προσθετικά σε μικρό εύρος. Παρατηρήθηκε όμως μεγάλη επιτυχία των προϊόντων της λιγνίνης ως πρόσθετα μείωσης της υγρασίας, και έτσι η μεγάλης κλίμακας παραγωγή τους στοχεύει όχι μόνο στη βελτίωση της συμπεριφοράς κάποιων υλικών αλλά και την αντικατάσταση ασύμφορων οικονομικά πετρελαϊκών συνθετικών ενώσεων σχετικής χρήσης.

Ιδιότητες

Οι κυριότερες ιδιότητες των λιγνοσουλφονικών αλάτων είναι η διαλυτότητα στο νερό, η προσροφητικότητα, η ηλεκτρολυτική ισχύ και η συνεκτικότητα. Οι ιδιότητες αυτές κυμαίνονται ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της λιγνίνης από την οποία προκύπτουν και άρα εξαρτώνται από τους παρακάτω παράγοντες:

Την μοριακή δομή – το σχήμα και το μέγεθος.

Τις χαρακτηριστικές ομάδες – είδος (σουλφονικές, υδροξυλικές, μεθοξυλικές, καρβοξυλικές), αριθμό και θέση.

Την καθαρότητα και την ομοιομορφία.

Εφαρμογές των προϊόντων της λιγνίνης

Χαρακτηριστική είναι η ιδιότητα των λιγνοσουλφονικών αλάτων να επιβραδύνουν το χρόνο σταθεροποίησης του σκυροδέματος. Αυτή είναι και η κυριότερη εφαρμογή τους, να χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα στο σκυρόδεμα βελτιώνοντας τις ιδιότητες του

τελευταίου. Ως πρόσθετο, ορίζεται το υλικό που εισάγεται σε μικρές ποσότητες (έως 5% του βάρους του τσιμέντου) στο σκυρόδεμα κατά τη διαδικασία ανάμειξης, με σκοπό την μεταβολή των ιδιοτήτων του [10]. Διαιρούνται σε κατηγορίες ανάλογα με την χαρακτηριστική τους ιδιότητα. Έτσι, βρίσκουν εφαρμογή ως προς :

- Τη μείωση του νερού που απαιτείται για την επεξεργασία
- Την επιβράδυνση / επιτάχυνση στερεοποίησης
- Τη ρευστοποίηση
- Τη ρύθμιση των πόρων
- Την αναστολή διάβρωσης – στεγανοποίηση
- Τον έλεγχο της συρρίκνωσης
- Την αντοχή σε πήξη και τήξη.

Ακόμα χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο των σωματιδίων της σκόνης στους δρόμους καθώς και την σταθεροποίηση του εδάφους [9]. Αυτή η ιδιότητα, που έγκειται στην πρόσδεση του υλικού με τη σκόνη εφαρμόζεται κυρίως σε περιοχές με ξηρά κλίματα, γιατί η βροχή είναι ένας παράγοντας που επηρεάζει το χρόνο που το υλικό χρειάζεται να μείνει στην επιφάνεια του δρόμου, από την άλλη όμως με τον τρόπο αυτό εισχωρεί στη βάση του δρόμου και προσφέρει τέλεια συμπύκνωση.

Εκτός των άλλων βρίσκουν εφαρμογή ως χρωστικές στα δερμάτινα είδη σε συνδυασμό με τις παραδοσιακές χρωστικές, μειώνοντας έτσι το κόστος και βελτιώνοντας την ποιότητα του δέρματος.

Τα λιγνοσουλφονικά άλατα χρησιμοποιούνται και ως πρόσθετα στην κατασκευή κεραμικών και πορσελάνης, μειώνοντας έτσι την απαίτηση σε υγρασία του υλικού, εμποδίζοντας τα σπασίματα και το ξέφτισμα πριν από το ψήσιμο.

Στην βιομηχανία παρασκευής βαφών είναι απαραίτητος ένας διαλύτης φθηνός και παράλληλα διαλυτός στο νερό-χαρακτηριστικά που διαθέτουν τα προϊόντα της λιγνίνης.

Κάποια φυτοφάρμακα δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερη διαλυτότητα στο νερό κάτι που δεν επιτρέπει στο μίγμα να εφαρμοστεί με μορφή εκνεφώματος. Το τελευταίο αντιμετωπίζεται με προσθήκη λιγνοσουλφονικού άλατος στο μίγμα του παρασιτοκτόνου.

Βιομηχανικά, κάποια προϊόντα με πρώτη ύλη τα λιγνοσουλφονικά άλατα, χρησιμοποιούνται ως βελτιωτικά ιξώδους, αντοχής gel, και απώλειας υγρασίας σε υψηλές θερμοκρασίες.

Τέλος, σημαντική είναι η εφαρμογή των εν λόγω ενώσεων σε τρόφιμα. Σε πολλές ζωοτροφές χρησιμοποιούνται ως γαλακτοματοποιητές ενώ παράλληλα αποτελούν μια άριστη πηγή ενέργειας. Χρησιμοποιούνται ακόμα ως πρώτη ύλη για την παρασκευή της βανιλίνης στη βιομηχανία τροφίμων και την κοσμετολογία [9].

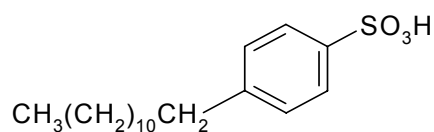
1.5. Γίνεσθαι των ενώσεων στο περιβάλλον

Γραμμικά άλκυλοβενζοσουλφονικά άλατα

Παρόλο που τα επιφανειοδραστικά δεν κατατάσσονται στις επικίνδυνες ενώσεις, οι επιπτώσεις τους στο οικοσύστημα, λόγω των ιδιαίτερα υψηλών ποσοτήτων που παράγονται και καταναλώνονται, πρέπει να ληφθούν υπόψη. Λόγω της δομής τους μπορούν να επηρεάσουν τοξικά τους υδρόβιους οργανισμούς όπως τα ψάρια και τα άλγη. Εκτός από τη χρόνια, συμβαίνει και άμεση τοξικότητα που φτάνει έως και το 1 mg/l.

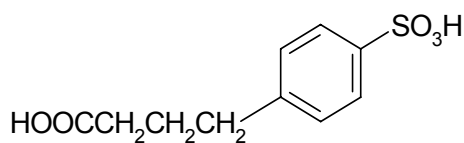
Αξίζει να σημειωθεί ότι επιβεβαιώθηκε η παρουσία τους στα επιφανειακά νερά από τον Charles Tabor για την οποία υπεύθυνη είναι η μεγάλη τους ποικιλότητα ενώ σημαντική είναι και η συσσώρευσή τους στη βιολογική λάσπη κατά την επεξεργασία των λυμάτων.

Κατά την βιολογική αποδόμηση των LAS παράγονται μεταβολίτες γνωστοί ως σουλφο-φαίνυλο καρβοξυλικά οξέα (SPC). Το αρχικό βήμα της βιοαποδόμησης είναι η οξειδωση του τελικού άκρου της αλυσίδας που ακολουθείται από μια β-οξειδωση για το σχηματισμό των p - σουλφοφαίνυλο καρβοξυλικών οξέων. Απομάκρυνση της σουλφομάδας συντελεί στο σχηματισμό υδρόξυ - φαίνυλο καρβοξυλικών οξέων ή φαίνυλο καρβοξυλικών οξέων [11]. Τέλος, αποδομούνται από βακτήρια στα στοιχεία από τα οποία προήλθαν. Η διαδικασία περιγράφεται σχηματικά στο σχήμα 1.10:

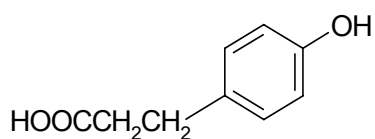


1- (p-σουλφο-φαίνυλο) δωδεκάνιο (LAS)

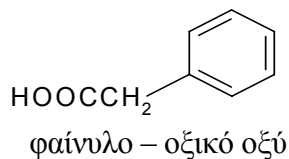
Μεταβολικά προϊόντα



4 - (p-σουλφο-φαίνυλο) βουτυρικό οξύ (SPC)

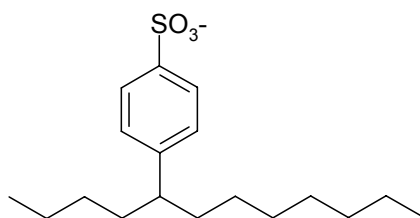
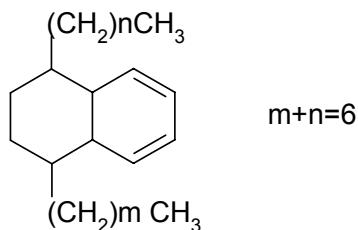


3 - (p-υδρόξυ-φαίνυλο) προπιονικό οξύ

**Σχήμα 1.10**

Προϊόντα αποδόμησης του 1-παρα-σουλφοφαινυλο δωδεκανίου. [11]

Η παρουσία των SPC στο νερό και στα ιζήματα είναι σημαντική διότι υποδηλώνει βιοαποδόμηση των LAS. Ενδεικτικές για την παρουσία των LAS είναι και τα dialkyl-tetralin sulfonates (DATS) τα οποία είναι παραπροϊόντα κατά την βιομηχανική σύνθεση των LAS (Σχήμα 1.11).

*5 – C12 LAS**C12 DATS***Σχήμα 1.11**

Δομές των LAS και DATS. [12]

Τα DATS αποτελούν το 0,4 έως 14% του παραγόμενου βάρους των LAS ενώ οι δομές τους είναι περισσότερο σύνθετες λόγω του πιθανού σχηματισμού των cis και trans ισομερών [12].

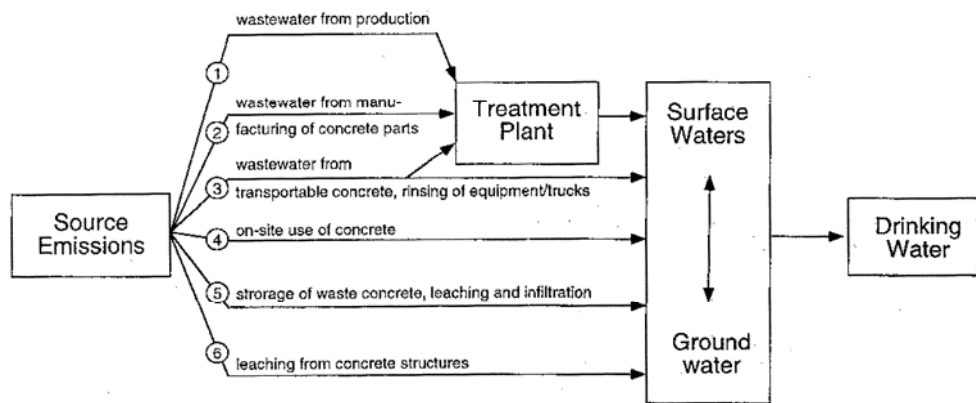
Σύμφωνα με τα παραπάνω τα LAS πρέπει να διέλθουν από μια επεξεργασία πριν από τη διάθεση στους υδάτινους αποδέκτες προκειμένου να μειωθεί η συγκέντρωση και η κινητικότητα τους στο περιβάλλον. Τα αστικά λύματα που έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε απορρυπαντικά, υφίστανται όλα τα στάδια της επεξεργασίας σε σταθμούς επεξεργασίας αποβλήτων. Η βιολογική οξείδωση μειώνει σημαντικά την ποσότητα των LAS στο νερό της εκροής.

Επίδραση των προσθετικών σκυροδέματος στο περιβάλλον

Η μέχρι τώρα έρευνα σχετικά με την πορεία των προσθετικών σκυροδέματος στο περιβάλλον από τον τόπο παρασκευής τους έως τον κυριότερο αποδέκτη τους, τα υπόγεια και επιφανειακά νερά, είναι περιορισμένη. Όσα είναι έως τώρα γνωστά παρουσιάζονται σε ένα γενικό σχήμα (Σχήμα 1.12), που είναι κοινό για τα ναφθαλενοσουλφονικά και τα λιγνοσουλφονικά άλατα. Περιγράφει τα στάδια κατά τα οποία οι ενώσεις καταλήγουν στους σταθμούς επεξεργασίας αποβλήτων και έτσι έμμεσα ή άμεσα στο περιβάλλον. Τα στάδια αυτά όπως έχει ήδη φανεί περιλαμβάνουν :

1. Τα απόβλητα από την παραγωγή αυτών καθαυτών των ενώσεων.
2. Τα απόβλητα από την κατασκευή υλικών από σκυρόδεμα.
3. Τα απόβλητα από μεταφερόμενο σκυρόδεμα, ξέπλυμα εξοπλισμού / οχημάτων.
4. Επί τόπου χρήση σκυροδέματος.
5. Αποθήκευση και απόπλυση αποβλήτων από σκυρόδεμα (μπάζα).
6. Απόπλυση από οικοδομές.

Ακολουθώντας τις παραπάνω διαδρομές, αναμένεται τα ναφθαλενοσουλφονικά και τα λιγνοσουλφονικά άλατα να ρυπαίνουν τα υπόγεια και επιφανειακά νερά, και τελικά τα πόσιμα νερά με κάποιες σημαντικές διαφοροποιήσεις σχετικές με τις ιδιότητες της κάθε κατηγορίας. Πριν από οποιαδήποτε όμως κινδυνολογία, θα πρέπει να εξετασθεί το κατά πόσο επιβλαβείς είναι οι ενώσεις που μελετώνται, τόσο στο υδάτινο περιβάλλον, τους υδρόβιους οργανισμούς, κατά πόσο μεταφέρεται στην τροφική αλυσίδα μέσω βιοσυσσωρεύσης και τελικά τον άνθρωπο, ως αναπόσπαστο κομμάτι του συνόλου. Στη συνέχεια περιγράφεται ξεχωριστά, η επίδραση της κάθε κατηγορίας προσθετικών στο περιβάλλον.



Σχήμα 1.12

Γίνεσθαι των προσθετικών σκυροδέματος στο υδάτινο περιβάλλον. [6]

Ναφθαλενοσουλφονικά άλατα

Τα αρωματικά σουλφονικά καθώς και τα άμινο και υδρόξυ παράγωγά τους φαίνονται μη τοξικά, η παρουσία τους όμως στο περιβάλλον θα πρέπει να περιοριστεί εφόσον και μόνο πρόκειται για ανθρωπογενή εκπομπή. Κάποιες μελέτες έχουν ήδη δείξει τη ρύπανση από ναφθαλενοσουλφονικά άλατα σε ποτάμια, λίμνες και απορροή από βροχοπτώσεις [13].

Πολύ λίγα είναι γνωστά σχετικά με το γίνεσθαι των ενώσεων αυτών από τότε που εισήχθησαν στο περιβάλλον. Δεδομένου ότι πρόκειται για υδατοδιαλυτές ενώσεις φαίνεται πολύ πιθανή η διάδοσή τους μέσω των υδάτινων ρευμάτων [13].

Αξίζει να σημειωθεί ότι μια χημική βιομηχανία στο Cengio της Ιταλίας που παρήγαγε για πολλές δεκαετίες αρωματικά σουλφονικά άλατα πριν από τη διακοπή της παραγωγής το 1992, έριχνε τα λύματα στον ποταμό Borinida. Δείγματα έως και 72 km κατά μήκος του ποταμού αναλύθηκαν, και τα ναφθαλενοσουλφονικά άλατα βρέθηκαν σε συγκεντρώσεις έως και 1660000 μg/l.

Από ότι είναι έως σήμερα γνωστό, τα ναφθαλενοσουλφονικά και μελαμινοσουλφονικά άλατα δεν αποδομούνται στα φυσικά νερά, ενώ τα περισσότερα από τα μονομερή τους είναι αποδομήσιμα σε ένα μεγάλο βαθμό όμως τα προϊόντα αποδόμησης δεν είναι γνωστά έως σήμερα. Παρόλο που πρόκειται για αρωματικές ενώσεις σχετικά χαμηλής τοξικότητας η παρουσία τους στο υδάτινο περιβάλλον μπορεί να αποτελέσει σημαντική απειλή στην παροχή υπόγειου και πόσιμου ύδατος.

Τα ναφθαλενοσουλφονικά άλατα μπορούν να τροποποιηθούν από μικροοργανισμούς. Φάνηκε [7] ότι τα κυανά άλγη χρησιμοποιούν το 1- ναφθαλένο σουλφονικό οξύ ως πηγή θείου ακόμα και παρουσίας θειϊκών αφήνοντας τον ναφθαλενικό δακτύλιο ανέπαφο. Επίσης, βακτήρια παράγουν το 5 σουλφοσαλκυλικό οξύ ως ενδιάμεσο κατά την βιοαποδόμηση του 1,6 και 2,6 ναφθαλενο δισουλφονικού οξέος. Δυστυχώς πολύ λίγα είναι γνωστά για τις συνέπειες της παρουσίας τέτοιων ενώσεων στο περιβάλλον.

Στο σχήμα 1.12 φαίνεται η πορεία των προσθετικών σκυροδέματος από τα αστικά και βιομηχανικά λύματα στο περιβάλλον.

Λιγνοσουλφονικά άλατα

Η εκτεταμένη χρήση των προϊόντων της λιγνίνης υποκίνησε μελέτες για την επίδρασή τους στο περιβάλλον

Τα λιγνοσουλφονικά άλατα είναι ενώσεις ιδιαίτερα πολικές λόγω της παρουσίας της σουλφομάδας αλλά και των φαινολικών ομάδων στο μόριο. Έτσι, δεν αναμένεται να συσσωρεύονται σε ιζήματα ποταμών και λιμνών. Επίσης δεν αναμένεται να συσσωρεύονται στον λιπαρό ιστό των οργανισμών και έτσι εκ των πραγμάτων δεν τίθεται θέμα εισαγωγής τους στην τροφική αλυσίδα. Λόγω όμως της μεγάλης κινητικότητας που παρουσιάζουν στο υδάτινο περιβάλλον, τίθεται ένα εξίσου σοβαρό περιβαλλοντικό ζήτημα για τις ενώσεις αυτές. Λίγα είναι τα δεδομένα της βιβλιογραφίας όσον αφορά το γίνεσθαι αυτών των ενώσεων στο περιβάλλον. Κατά την εισαγωγή των λυμάτων στους σταθμούς επεξεργασίας, όπως προκύπτει από την παρούσα μελέτη κατά την απολύμανση με χλώριο τα λιγνοσουλφονικά άλατα, επιτρέπουν το σχηματισμό επικίνδυνων για την υγεία ενώσεων. Πρόκειται για ενώσεις πτητικές, γνωστές ως παραπροϊόντα απολύμανσης (DPD's).

Γίνεται λοιπόν σαφές, ότι παρόλο που τα λιγνοσουλφονικά άλατα δεν είναι σε καμία περίπτωση τοξικά, η κατάληξή τους σε δεξαμενές χλωρίωσης συμβάλει σημαντικά στην παραγωγή τοξικών ενώσεων.

1.6. Απολύμανση λυμάτων με χρήση χλωρίου.

Στους σταθμούς επεξεργασίας λυμάτων, το νερό που προέρχεται από πρωτοβάθμια, δευτεροβάθμια και τριτοβάθμια επεξεργασία συνήθως είναι απαραίτητο να απολυμανθεί πριν οδηγηθεί στους υδάτινους αποδέκτες. Απολύμανση επίσης απαιτείται και σε ύδατα που συλλέγονται και διανέμονται για διάφορες χρήσεις. Η απολύμανση συνίσταται στην καταστροφή μικροοργανισμών που βρίσκονται σε αιώρηση και μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση φυσικών μεθόδων (θερμότητα, ακτινοβολία UV) ή χημικών μεθόδων με προσθήκη ουσιών που καταστρέφουν το κύτταρο. Οι φυσικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται κυρίως για αποστείρωση – πλήρη εξουδετέρωση των μικροοργανισμών – ενώ για απολύμανση – εξουδετέρωση του μεγαλύτερου μέρους κολοβακτηριδίων – χρησιμοποιείται κυρίως η προσθήκη χημικών όπως χλώριο, βρώμιο, όζον και άλλα [1]. Από όλα τα προηγούμενα εκείνο που χρησιμοποιείται σε μεγάλο εύρος είναι το αέριο χλώριο εξαιτίας όμως της τοξικότητάς του αντικαθίσταται από τα υποχλωρικά άλατα του χλωρίου όπως το NaOCl και το Ca(OCl)₂. Οι αντιδράσεις υδρόλυσης και ιονισμού του αερίου χλωρίου στο νερό φαίνονται παρακάτω:

Υδρόλυση



Το HOCl είναι ασθενές οξύ με pKa=7.5 οπότε υφίσταται μερική διάσταση σχηματίζοντας το υποχλωριώδες ανιόν.

Ιονισμός



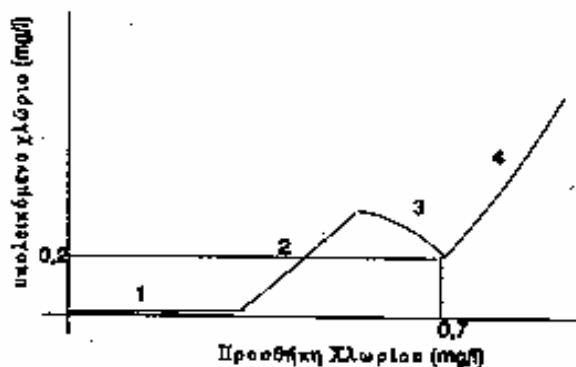
Οι αντιδράσεις αυτές έχουν σταθερές ισορροπίας K_H και K_I αντίστοιχα όπου:

$$K_H = \frac{[\text{HOCl}][\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{Cl}_2]} \quad (1.3)$$

$$K_I = \frac{[\text{H}^+][\text{OCl}^-]}{[\text{HOCl}]} \quad (1.4)$$

Το Cl⁻ είναι σχετικά αδρανές και δεν συμμετέχει στην απολύμανση ή σε άλλη αντίδραση σε αντίθεση με το HOCl στο οποίο η οξειδωτική βαθμίδα του χλωρίου είναι +1. Το υποχλωριώδες οξύ αντιδρά με την υπάρχουσα αμμωνία στο νερό και μέσω μιας σειράς αντιδράσεων παράγει τις χλωραμίνες οι οποίες έχουν και αυτές απολυμαντική

δράση αλλά μικρότερη εκείνης του χλωρίου. Το υπολειπόμενο χλώριο συναρτήσε του προστιθέμενου χλωρίου περιγράφεται από το διάγραμμα θραύσεως.



Εικόνα 11.1. Διάγραμμα θραύσεως.

Σχήμα 1.13

Διάγραμμα θραύσεως. [1]

Διακρίνονται 4 περιοχές:

1. Το προστιθέμενο χλώριο δεσμεύεται λόγω οξείδωσης Fe^{2+} Mn^{2+} H_2S και οργανικής ύλης.
2. Το χλώριο αντιδρά για το σχηματισμό χλωραμινών και χλωροοργανικών ενώσεων.
3. Οι χλωραμίνες οξειδώνονται μειώνοντας το χρήσιμο χλώριο για απολύμανση.
4. Η αρχή αυτής της περιοχής καλείται σημείο θραύσεως και είναι περίπου 7.6 προς 1 σε αναλογία βάρους χλωρίου και αμμωνιακού αζώτου. Περαιτέρω προσθήκη χλωρίου δεν δεσμεύεται πλέον.

Η απαιτούμενη συγκέντρωση χλωρίου για την απολύμανση των λυμάτων είναι 2-8 mg/l.

Η αναλογία του $HOCl$ και OCl^- καθορίζεται από την θερμοκρασία το pH και τη ολική συγκέντρωση του χλωρίου. Με την αύξηση του pH η ισορροπία της (1.2) μετακινείται προς τα δεξιά και συνεπώς για μεγάλες τιμές pH το OCl^- αποτελεί την κυρίως ένωση ενώ αντίθετα για μικρές τιμές υπερισχύει το $HOCl$. Στην περιοχή pH μεταξύ 7 και 8 συνυπάρχουν και οι δύο μορφές. Γίνεται λοιπόν σαφές ότι η απολυμαντική δράση του χλωρίου μειώνεται για τιμές pH άνω του 8 [1].

Το χλώριο σήμερα θεωρείται ως το κυριότερο μέσο απολύμανσης διότι χαρακτηρίζεται από μεγάλη βακτηριοκτόνο δράση, εύκολη χρήση καθώς και χαμηλό κόστος όμως το κύριο μειονέκτημα της απολύμανσης με χλώριο είναι η παραγωγή παραπροϊόντων που οφείλεται στην μη εκλεκτική δραστηριότητά του.

1.7. Αλογονωμένα οργανικά παραπροϊόντα της χλωρίωσης.

Όπως ήδη αναφέρθηκε, η χλωρίωση των φυσικών υδάτων υπήρξε η κυριότερη μέθοδος απολύμανσης για αρκετές δεκαετίες. Μέχρι πρότινος δεν είχε αμφισβητηθεί διότι τα οφέλη από την διασφάλιση της υγείας ήταν προφανή. Υπήρχαν συχνά περιστατικά δυσάρεστης οσμής και γεύσης αλλά ήταν περιστασιακά και δεν επηρέαζαν την δημόσια υγεία. Μόνο το 1974 οι Rook (Ολλανδία) και Bellar (ΗΠΑ) ανέφεραν ότι το χλώριο αντιδρά με οργανικούς προπομπούς παράγοντας το πολύ τοξικό χλωροφόρμιο. Περαιτέρω μελέτες απέδειξαν το σχηματισμό πληθώρας αλογονωμένων ενώσεων που προέρχονται από την αντίδραση του χλωρίου με την φυσική οργανική ύλη (Natural Organic Matter-NOM). Μερικά από τα πλέον σημαντικά παραπροϊόντα της απολύμανσης είναι τα τριαλομεθάνια (THM's), τα αλογονωμένα οξικά οξέα (HAA's) και τα αλογονωμένα ακετονιτρίλια (HAN's). Επίσης, η παρουσία ιόντων βρωμίου αποτελεί σημαντική παράμετρο στο σχηματισμό παραπροϊόντων της χλωρίωσης. Μεγάλη συγκέντρωση ιόντων βρωμίου ευνοεί τον σχηματισμό βρωμιωμένων και πολυαλογονωμένων (βρωμιωμένων / χλωριωμένων) οργανικών ενώσεων [14]. Εκτός όμως από αυτές τις ενώσεις σχηματίζονται και άλλα προϊόντα κατά την χλωρίωση σε μικρότερες όμως ποσότητες, όπως χλωριωμένες κετόνες και αλδεύδες, η χλωράλη η χλωροπικρίνη (τρίχλωρονιτρομεθάνιο) καθώς και άλλες αλογονωμένες αλειφατικές και αρωματικές ενώσεις.

Οι οργανικές ενώσεις που έχουν συνδεθεί με το σχηματισμό των οργανικών αλογονωμένων ενώσεων και βρίσκονται στα φυσικά νερά είναι οι χουμικές και φουλβικές ενώσεις, η προερχόμενη από φύκη οργανική ύλη, τα αμινοξέα και ο ολικός οργανικός άνθρακας. Η αντίδραση σχηματισμού των τριαλομεθανίων είναι η αλοφορμική. Η χλωροπικρίνη σχηματίζεται με αντικατάσταση του υδρογόνου του χλωροφορμίου από μια νιτρομάδα. Παρόλο που η ίδια η χλωροπικρίνη δεν είναι τοξική η παρουσία της μπορεί να είναι ενδεικτική της παρουσίας άλλων περισσότερο τοξικών χλωρονιτροενώσεων.

Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι ο τετραχλωράνθρακας δεν παράγεται από την αλοφορμική αντίδραση, ούτε σύμφωνα με κάποιο άλλο μηχανισμό που εμπεριέχει ηλεκτρόφιλη υποκατάσταση χλωρίου σε καρβανιόν. Οι Snackelford και Keith το 1976 ανέφεραν την παρουσία του σε πόσιμα νερά ενώ δεν είχε ανιχνευθεί στα αντίστοιχα υπόγεια. Η κυριότερη πηγή σε αυτή την περίπτωση θεωρείται το ίδιο το χλώριο καθώς ο τετραχλωράνθρακας έχει χαρακτηριστεί ως παραπροϊόν της βιομηχανικής σύνθεσης του χλωρίου [15].

Τα βρωμιωμένα παράγωγα σχηματίζονται όταν τα φυσικά ύδατα περιέχουν ιόντα βρωμίου όπως ήδη αναφέρθηκε. Τα τελευταία προέρχονται είτε από ανθρωπογενείς πηγές είτε μέσω φυσικών διεργασιών, όπως είναι η διείσδυση θαλασσινού νερού στον υπόγειο ή επιφανειακό υδροφόρο ορίζοντα. Επίσης, βρωμιούχα ιόντα έχουν βρεθεί και στο χλώριο που χρησιμοποιείται για την απολύμανση. Οι αντιδράσεις σχηματισμού των βρωμιωμένων παραπροϊόντων περιγράφονται παρακάτω:

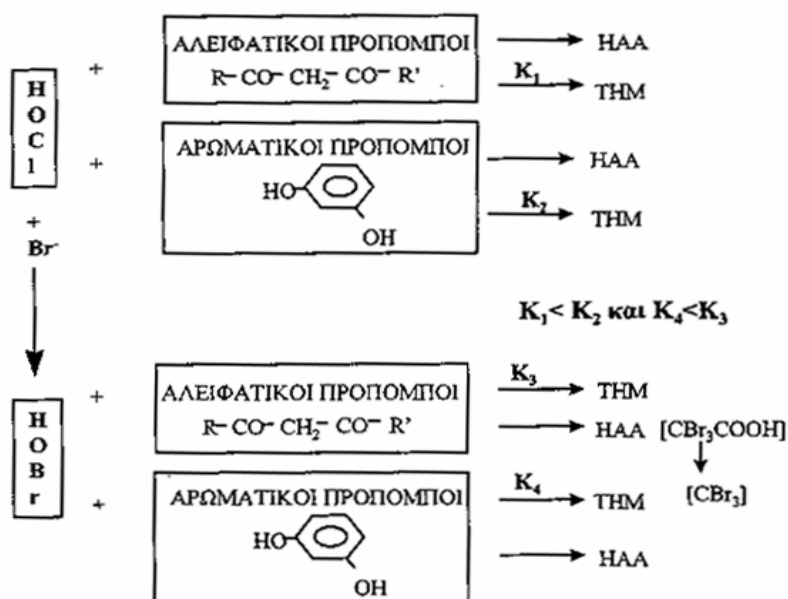


Αρχικά, τα ιόντα βρωμίου οξειδώνονται γρήγορα από το υποχλωριώδες οξύ και σχηματίζεται υποβρωμιώδες οξύ. Το τελευταίο είναι ασθενές οξύ και δίσταται μερικώς στο νερό σύμφωνα με την αντίδραση που ακολουθεί:



Τα HOBr και OBr συμμετέχουν σε αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης και δρουν ανταγωνιστικά ως προς τα αντίστοιχα χλωριωμένα HOCl και OCl. Έχει προταθεί ότι για την παραγωγή χαμηλού μοριακού βάρους αλογονωμένων παραπροϊόντων, η συμμετοχή του χλωρίου ευνοείται σε αντιδράσεις οξείδωσης ενώ του βρωμίου σε αντιδράσεις αλογόνωσης [15].

Από τους Heller-Grossman προτάθηκε ένας μηχανισμός σχηματισμού των THM's και των HAA που περιγράφεται σχηματικά παρακάτω.



Σχήμα 1.14

Μηχανισμός σχηματισμού των THM's και των HAA. [16]

Παρατηρείται ότι η ταχύτητα αντίδρασης του HOCl με τους αρωματικούς προπομπούς είναι υψηλότερη από εκείνης με τους αλειφατικούς (K₁<K₂), ενώ αντίθετα το HOBr αντιδρά ταχύτερα με τους αλειφατικούς προπομπούς (K₄<K₃). Συμπερασματικά μπορεί να θεωρηθεί ότι οι αρωματικοί προπομποί υφίστανται χλωρίωση ενώ οι αλειφατικοί υπόκεινται κυρίως σε βρωμίωση .

Παράγοντες που επηρεάζουν το σχηματισμό παραπροϊόντων.

Ο σχηματισμός των παραπροϊόντων κατά την απολύμανση με χλώριο επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες όπως το pH, η θερμοκρασία, η συγκέντρωση του χλωρίου και των προπομπών, η παρουσία ιόντων βρωμίου καθώς και ο χρόνος της αντίδρασης με το χλώριο.

Η αύξηση του pH ευνοεί το σχηματισμό των THM's πράγμα αναμενόμενο εφόσον η αντίδραση σχηματισμού τους λαμβάνει χώρα σε βασικό περιβάλλον. Αντίθετα η παραγωγή των HAA ευνοείται από χαμηλές τιμές pH [15].

Επίσης, ο χρόνος της αντίδρασης και συγκεκριμένα ο χρόνος επαφής του απολυμαντικού με τους προπομπούς δρα καθοριστικά όσον αφορά το σχηματισμό των αλογονωμένων παραπροϊόντων. Έχει παρατηρηθεί αύξηση των τελευταίων, αυξανόμενου του χρόνου αντίδρασης. Το 70% των THM σχηματίζεται κατά τις έξι πρώτες ώρες, ενώ όσον αφορά τα HAN η κύρια παραγωγή τους επιτυγχάνεται κατά τις πρώτες 48 ώρες.

Η παρουσία των βρωμιούχων ιόντων επηρεάζει τα συνολικά αλογονωμένα οργανικά παραπροϊόντα [15]. Αύξηση της συγκέντρωσης των Br⁻, οδηγεί σε αύξηση των βρωμιωμένων προϊόντων και μικρή μείωση των αντίστοιχων χλωριωμένων με συνολική αύξηση των ολικών αλογονωμένων. Σημαντική επίσης είναι η παρατήρηση ότι με την αύξηση της δόσης του χλωρίου μειώνεται η παραγωγή των βρωμιωμένων ομολόγων ενώ αντίθετα αυξάνεται εκείνη των χλωριωμένων.

Η συγκέντρωση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC) στο νερό αποτελεί ένα ακόμα παράγοντα που επηρεάζει το σχηματισμό των αλογονωμένων παραπροϊόντων. Έτσι, όταν η συγκέντρωση του DOC μειώνεται, παρατηρείται η ίδια ακριβώς τάση και στην παραγωγή των παραπροϊόντων της απολύμανσης.

Ανώτατα επιτρεπτά όρια για τα THM's και τα HAA's.

Η παρουσία των οργανικών παραπροϊόντων στο πόσιμο νερό έχει θεωρηθεί επιβλαβής για την δημόσια υγεία. Για το λόγο αυτό έχουν καθοριστεί τα ανώτατα επιτρεπτά όρια για τα ολικά THM's και τα HAA's από την USEPA, ως τα 80μg/l και τα 60μg/l αντίστοιχα. Επίσης ο παγκόσμιος οργανισμός υγείας WHO καθόρισε ξεχωριστά ανώτατα όρια για τα τέσσερα τριαλομεθάνια και το διβρωμο-ακετονιτρίλιο. Τέλος, η ευρωπαϊκή ένωση έχει προτείνει ανώτερο επιτρεπτό όριο για το χλωροφόρμιο 20μg/l και το βρώμοδιχλωρο-μεθάνιο τα 6μg/l ενώ δεν έχουν προταθεί τιμές για τα ολικά τριαλομεθάνια. Η διαφύλαξη της σωστής εφαρμογής του κανονισμού έγκειται στον έλεγχο των προπομπών των DPD's, του TOC και των ιόντων βρωμίου στα πόσιμα ύδατα [15].

1.8. Σκοπός της μελέτης

Κάθε μια από τις ενώσεις που μελετώνται, συμπεριφέρεται διαφορετικά κατά την βιολογική επεξεργασία και αυτό που τελικά ενδιαφέρει είναι κατά πόσο έχει μειωθεί η κινητικότητά τους στο υδάτινο περιβάλλον όπου τελικά διατίθεται. Συνεπώς, ανάλογα με τις ιδιότητες της κάθε κατηγορίας ενώσεων, ακολουθείται και μια διαφοροποιημένη αναλυτική μεθοδολογία και ανάλυση που περιλαμβάνει τα εξής σημεία:

1. Επιλογή μιας ολοκληρωμένης μεθόδου απομόνωσης των LAS και NS από πρότυπα διαλύματα ή περιβαλλοντικά δείγματα, μετά από δοκιμές μεθόδων που προτείνει η βιβλιογραφία.
2. Εφαρμογή μιας ολοκληρωμένης αναλυτικής μεθοδολογίας για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των LAS και NS όπως προτείνεται από τη βιβλιογραφία.
3. Λήψη και ανάλυση δειγμάτων από λύματα, επιφανειακά ύδατα και απορροές προκειμένου να διαπιστωθεί η ύπαρξη των εν λόγω υδρόφιλων ενώσεων σε αυτά.
4. Πραγματοποίηση πειραμάτων σταθερότητας ως προς το χλώριο, υδατικών διαλυμάτων των LAS, NS και LS.
5. Εφαρμογή μιας ολοκληρωμένης μεθόδου απομόνωσης των πτητικών παραπροϊόντων της χλωρίωσης εφόσον αυτά παράγονται, όπως προτείνεται από την EPA.
6. Εφαρμογή της αναλυτικής μεθοδολογίας της EPA, όσον αφορά τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των αλογονωμένων παραπροϊόντων της χλωρίωσης του LS.
7. Εφαρμογή της υγρού-υγρού εκχύλισης ως μεθόδου απομόνωσης των ημι-πτητικών παραπροϊόντων της χλωρίωσης του LS, εφόσον αυτά παράγονται καθώς και μιας αναλυτικής μεθοδολογίας για τον προσδιορισμό τους.
8. Μελέτη της επίδρασης των υδρόφιλων ενώσεων στο σχηματισμό των ημι-πτητικών παραπροϊόντων της χλωρίωσης του LS .

Στα κεφάλαια που ακολουθούν περιγράφονται λεπτομερώς οι μέθοδοι απομόνωσης και ανάλυσης που κάθε φορά εφαρμόστηκαν, οι δειγματοληψίες καθώς και τα συμπληρωματικά πειράματα της χλωρίωσης που πραγματοποιήθηκαν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

2.1. Προσδιορισμός υδρόφιλων ενώσεων με Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης.

Η χρωματογραφική ανάλυση περιλαμβάνει μια σειρά τεχνικών φυσικού διαχωρισμού και προσδιορισμού των συστατικών μείγματος ανόργανων και οργανικών ουσιών. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται με κατανομή των συστατικών μεταξύ δύο φάσεων, μιας στατικής και μιας κινητής που βρίσκονται στη χρωματογραφική στήλη.

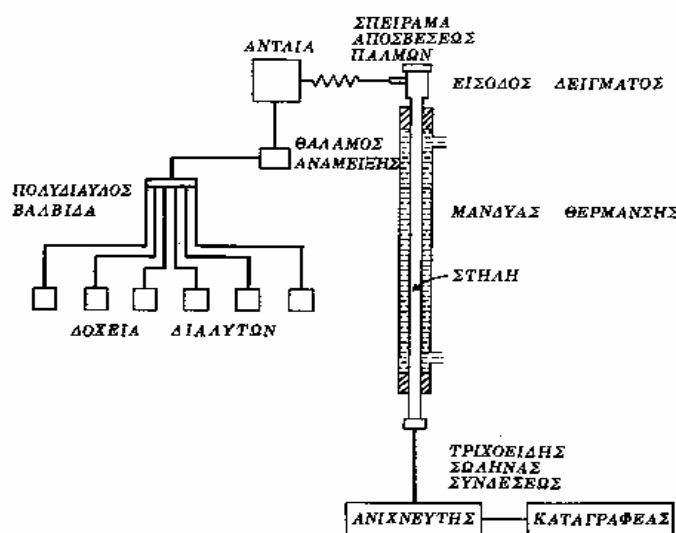
Μια στήλη διαχωρισμού που χρησιμοποιείται στην Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης, περιέχει υλικό πλήρωσης λεπτότατου διαμερισμού και υψηλής σφαιρικής κανονικότητας (ομοιομορφία) ενώ απαραίτητη προϋπόθεση είναι η υγρή στατική φάση να έχει μορφή λεπτότατου υμένα χωρίς λιμνάζοντες χώρους. Με τον τρόπο αυτό οι κορυφές που λαμβάνονται χαρακτηρίζονται από μικρό εύρος και μεγάλο ύψος, κατάλληλες δηλαδή για ποσοτική ανάλυση.

Ο Υγρός Χρωματογράφος αποτελείται από τα παρακάτω βασικά τμήματα:

- I. **Το σύστημα παροχής κινητής φάσης.** Αποτελείται από ένα σύστημα αντλιών, το οποίο έχει τη δυνατότητα πραγματοποίησης ισοκρατικής και βαθμιδωτής έκλουσης. Στην τελευταία, η σύσταση της κινητής φάσης μεταβάλλεται ως προς το χρόνο σύμφωνα με προγράμματα που παρέχει το λογισμικό του οργάνου. Στην παρούσα μελέτη, χρησιμοποιήθηκε σύστημα αντλιών Marathon IV της Rigas Labs.
- II. **Το σύστημα εισαγωγής δείγματος (injector).** Πρόκειται για μία περιστρεφόμενη βαλβίδα υψηλής πίεσης, που επιτρέπει την εισαγωγή όγκων δείγματος της τάξης των μl με μεγάλη ακρίβεια και επαναληψιμότητα. Χρησιμοποιήθηκε αυτόματος δειγματολήπτης Basic Marathon της Spark με loop 20 μl .
- III. **Τη στήλη διαχωρισμού.** Πρόκειται για ένα ευθύγραμμο σωλήνα από χάλυβα, με υλικό πλήρωσης ανάλογο της πολικότητας των προς ανάλυση ενώσεων.
- IV. **Το σύστημα ανίχνευσης.** Ο ανιχνευτής στην HPLC είναι βασικό στοιχείο του συστήματος γιατί κάνει ορατό το διαχωρισμό που γίνεται στη στήλη και επιτρέπει την αξιοποίησή του στην ανάλυση. Το σύστημα ανίχνευσης που εφαρμόστηκε στη μελέτη αυτή είναι UV/VIS-DAD και Fluorescence. Ο πρώτος

είναι ουσιαστικά ένα φασματοφωτόμετρο που μετρά την απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας σε σταθερό ή μεταβαλλόμενο μήκος κύματος. Χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο SSI 506 της Rigas Labs. Όσον αφορά τον ανιχνευτή φθορισμού, πρόκειται για μια παραλλαγή του πρώτου με τη διαφορά ότι αποκρίνεται σε φθορίζουσες ενώσεις. Η ευαισθησία του είναι πολύ μεγαλύτερη από εκείνη του UV/VIS-DAD. Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε είναι το Fasma 502 της Rigas Labs.

- V. Το καταγραφικό που χρησιμοποιήθηκε είναι Ηλεκτρονικός Υπολογιστής με λογισμικό EZChrom και Det 206.



Σχήμα 2.1

Διαγραμματική περιγραφή υγρού χρωματογράφου [16]

2.1.1 Υλικά

Στο κεφάλαιο αυτό αναφέρονται τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τον εμπλουτισμό και την ανάλυση των γραμμικών άλκυλοβενζοσουλφονικών, των ναφθαλενοσουλφονικών και των λιγνοσουλφονικών αλάτων καθώς και οι εταιρίες από τις οποίες προμηθεύτηκαν.

Γραμμικά άλκυλοβενζοσουλφονικά άλατα

Ενώσεις / Υλικά

Τα πρότυπα διαλύματα των LAS παρασκευάστηκαν από δύο μίγματα των C-12 και C-13 ισομερών, Chem. Service, West Chester PA.

Το C-8 LAS προμηθεύτηκε από την Aldrich ως άλας νατρίου.

Ως κινητή φάση στην υγρή χρωματογραφία χρησιμοποιήθηκε Ακετονιτρίλιο LiChrosolv, της Merck και υποχλωριώδες νάτριο, της Aldrich. Το νερό nanopure παρασκευάστηκε με σύστημα ανάστροφης όσμωσης, Millipore.

Η κινητή φάση φιλτράρεται από δίσκους GH Polypro 47mm διάμετρο και 0,45μm διάμετρο πόρων, Gellman.

Για τον εμπλουτισμό των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω υλικά:

Φορμαλδεΐδη, Merck.

NaCl pro-analysis grade, Merck.

Φίλτρο από ίνες γυαλιού, Poplypro Glass Fiber Filter, διαμέτρου 47 mm, Gelman.

Μεθανόλη, Suprasolv, Merck.

Ακετόνη, Suprasolv, Merck.

Οι δίσκοι εκχύλισης είναι octadecyl C-18 47mm, 3M Empore.

Το διοξείδιο του χλωρίου που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα παρασκευάστηκε στο εργαστήριο, με αντίδραση υποχλωριώδους νατρίου και υδροχλωρικού οξέος.

Χρησιμοποιήθηκε χρωματογραφική στήλη Lichrosorb RP-8 (200 x 4,6 mm, 5μm) με προστήλη MOS hypersil (20 x 40mm, 6μm), Hewlett Packard.

Ναφθαλενοσουλφονικά άλατα

Ενώσεις / Υλικά

Χρησιμοποιήθηκαν 13 πρότυπες ενώσεις ναφθαλενοσουλφονικών αλάτων από τις εταιρίες Aldrich και Fluka

Για τον εμπλουτισμό των δειγμάτων με εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE) χρησιμοποιήθηκαν οι στήλες διαχωρισμού μιας χρήσεως που αναφέρονται παρακάτω, ενώ οι εκχλίσεις πραγματοποιήθηκαν στη συσκευή στερεάς εκχύλισης SPE LiChrolute Manifold της Merck.

- RP-18 (500mg) της εταιρίας Merck
- RP-18 Select B (500mg) της εταιρίας Merck
- Graphitised Carbon Black (500mg) της εταιρίας Alltech

Το έκπλυση του Graphitised Carbon Black πραγματοποιείται με διάλυμα ammonium acetate 99%, της Aldrich, ενώ η εξισορρόπηση πραγματοποιείται με προσθήκη ασκορβικού οξέος L(+) της Fluka, σε διάλυμα HCl 96% της Merck.

Για τον εμπλουτισμό των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν επιπλέον οι ενώσεις που ακολουθούν:

Tetrabutyl ammonium bromide (TBA-Br) 99%, Aldrich.

Διάλυμα φωσφορικών: di-sodium hydrogen phosphate, sodium di-hydrogen phosphate, Fluka.

Το pH ρυθμίζεται με αραιό διάλυμα καυστικού νατρίου, Fluka.

Το σύστημα διαλυτών της κινητής φάσης που εφαρμόστηκε, είναι ακετονιτρίλιο Lichrosolv της Merck και υδατικό διάλυμα ρυθμιστικού φωσφορικών, Fluka με προσθήκη tetrabutyl hydrogen sulfate 97% της Aldrich.

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε με χρωματογραφική στήλη Hewlett-Packard ODS Hypersil (250 × 4,6 mm 5μm).

Λιγνοσουλφονικά άλατα

Ενώσεις / Υλικά

Το διάλυμα υποχλωριώδους νατρίου που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα χλωρίωσης, προμηθεύτηκε από την ΔΕΥΑΗ Ηρακλείου.

Για τον εμπλουτισμό των δειγμάτων σε πτητικές αλογονωμένες ενώσεις, χρησιμοποιήθηκε ο μέθυλο τεταρτοταγής βουτυλαιθέρας (MTBE) 99.8% HPLC grade, Sigma-Aldrich.

Οι πρότυπες πτητικές αλογονωμένες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την ταυτοποίηση των προϊόντων χλωρίωσης είναι τα παρακάτω:

Τριαλομεθάνια

Αλογονωμένα Ακετονιτρίλια

Αλογονωμένες Κετόνες

όλα από την εταιρία Supelco, καθαρότητας >95%.

Επίσης ως εσωτερικά πρότυπα, χρησιμοποιήθηκαν τα 2-βρώμο-1-χλώρο-προπάνιο και 1,2,3 τρίχλωροπροπάνιο, 99%, της εταιρίας Supelco.

Υδρογόνο καθαρότητας 99.999 % χρησιμοποιήθηκε ως κινητή φάση για τη στήλη, ενώ το φέρον αέριο του ανιχνευτή ήταν άζωτο ECD quality, από τη Messer.

Για τον εμπλουτισμό των δειγμάτων σε ημι-πτητικές αλογονωμένες ενώσεις χρησιμοποιήθηκε διχλωρομεθάνιο Suprasolve της Merck.

Το θειικό μαγνήσιο (MgSO₄) που χρησιμοποιείται για ξήρανση είναι καθαρότητας 98% και προμηθεύτηκε από την εταιρία Aldrich.

Το διαζωμεθάνιο (CH_2N_2) που προστίθεται στα τελικά δείγματα προκειμένου να επιτευχθεί η εστεροποίηση των οξέων, παρασκευάζεται στο εργαστήριο από την ένωση Diazald 99%, Aldrich.

Το σύστημα διαλυτών της κινητής φάσης είναι ακετονιτρίλιο Lichrosolv της Merck και υδατικό διάλυμα ρυθμιστικού φωσφορικών της Fluka.

Η ανάλυση των λιγνосуλφονικών αλάτων πραγματοποιήθηκε με χρωματογραφική στήλη Hewlett-Packard ODS Hypersil ($250 \times 4,6 \text{ mm } 5\mu\text{m}$) και προστήλη ODS Hypersil C18, $5\mu\text{m}$, $250 \times 4,0\text{mm}$.

Οργανολογία

Η ανάλυση των πτητικών αλογονωμένων ενώσεων πραγματοποιήθηκε σε αέριο χρωματογράφο Hewlett Packard 5890ΠΒ συνδεδεμένο με ανιχνευτή σύλληψης ηλεκτρονίων ^{63}Ni . Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκε στήλη με χαρακτηριστικά $1,05\mu\text{m}$ film thickness, $50\text{m} \times 0,32\text{mm}$ I.D.

Όσον αφορά την ανάλυση των ημι-πτητικών ενώσεων, στην αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιήθηκε το ίδιο σύστημα με προηγουμένως (GC/ECD). Ως φέρον αέριο εφαρμόστηκε ήλιο $0,8 \text{ atm}$, από την Messer. Η τριχοειδής στήλη είναι HP 5 $0,25 \mu\text{m}$ film thickness, $30 \times 0,25 \text{ mm}$ I.D και καταλήγει απ' ευθείας στην πηγή ιόντων ενός εκλεκτικού ανιχνευτή μάζας Hewlett Packard (5890 model) εφοδιασμένου με κατάλληλο πρόγραμμα δεδομένων.

Τα φάσματα NMR ελήφθησαν από όργανο AMX 500, Bruker.

Το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι Lambda 6 UV/VIS, Perkin Elmer.

2.1.3. Εμπλουτισμός Δειγμάτων

Γραμμικά άλκυλοβενζοσουλφονικά άλατα

Οι συγκεντρώσεις των LAS στα περιβαλλοντικά δείγματα είναι σχετικά χαμηλές ενώ το ίδιο το δείγμα μπορεί να περιέχει πλήθος ενώσεων που παρεμποδίζουν την ανάλυση και προκειμένου να γίνει εφικτός ο προσδιορισμός τους με την υγρή χρωματογραφία, πραγματοποιείται μια εκχύλιση που στοχεύει στην απομόνωση των προς ανάλυση ουσιών.

Η διαδικασία της εκχύλισης για δείγματα από την πρωτοβάθμια δεξαμενή επεξεργασίας ακολουθεί παρακάτω.

Σε 50 ml του μηχανικά κατεργασμένου δείγματος προστίθενται 4 gr NaCl (8%) και το δείγμα διέρχεται από φίλτρο glass fiber. Το τελευταίο ξεπλένεται με 2+2 ml μεθανόλης και στη συνέχεια το διάλυμα διέρχεται από δίσκο εκχύλισης C18 ο οποίος έχει υποστεί εξισορρόπηση με 10 ml ακετονιτρίλιο, 10 ml μεθανόλη και 10 ml νερό. Μετά το τέλος της εκχύλισης ο δίσκος ξεπλένεται με 10 ml νερό, ξηραίνεται μέσω του κενού και τελικά οι προς μελέτη ενώσεις εκκλύονται με 6 ml ακετόνης, ενώ στη συνέχεια στο διάλυμα προστίθενται 4 ml υδατικού διαλύματος 0,02M SDS. Το τελευταίο προστίθεται στο διάλυμα, προκειμένου να αποφευχθούν απώλειες στο σύστημα ανάλυσης, σύμφωνα με τον Macomini, λόγω της ισχυρής τάσης για προσρόφηση σε επιφάνειες που παρουσιάζουν τα LAS.

Για τον εμπλουτισμό δειγμάτων πριν και μετά την απολύμανση με χλώριο χρησιμοποιούνται 250 ml δείγματος στο οποίο προστίθενται 20 gr NaCl. Στη συνέχεια το διάλυμα διέρχεται από φίλτρο glass fiber. Το φίλτρο ξεπλένεται με 10 ml μεθανόλης και στη συνέχεια το διάλυμα διέρχεται από δίσκο εκχύλισης C18 το οποίο υφίσταται εκ των προτέρων εξισορρόπηση με τον ίδιο τρόπο που περιγράφεται παραπάνω. Μετά την ολοκλήρωση της εκχύλισης ο δίσκος ξεπλένεται με 10 ml διαλύματος 20% ACN / H₂O ενώ η έκλυση των ενώσεων πραγματοποιείται με 4 ακετόνης. Το τελευταίο διάλυμα ξηραίνεται με ρεύμα αζώτου και το στερεό υπόλειμμα διαλύεται σε 1ml του διαλύτη για τα πρότυπα διαλύματα.

Ο διαλύτης για τα πρότυπα είναι 1-1 μεθανόλη-νερό με προσθήκη 0,05 M SDS και 1% φορμαλδεΐδη.

Ναφθαλενοσουλφονικά άλατα

Τα ναφθαλενοσουλφονικά άλατα βρίσκονται στο περιβάλλον σε χαμηλές συγκεντρώσεις συνήθως και έτσι πριν από την εισαγωγή στην HPLC είναι απαραίτητο ένα στάδιο εμπλουτισμού. Παράλληλα, με τον τρόπο αυτό περιορίζονται παρεμποδίζουσες ουσίες όπως τα χουμικά οξέα και έτσι και η ανάλυση βαδίζει καλύτερα ενώ ταυτόχρονα διατηρείται η στήλη σε καλή κατάσταση.

Πρόσφατα αναπτύχθηκε μια μέθοδος εκχύλισης των αρωματικών σουλφονικών ενώσεων από υδατικά διαλύματα που βασίζεται στην αρχή της εκχύλισης στερεάς φάσης ζεύγους ιόντων (ion pair solid phase extraction, SPE). Αντίστοιχα με την χρωματογραφία ζεύγους ιόντων, οι στήλες διαχωρισμού RP-18 βασίζονται σε ένα υλικό ανάστροφης φάσης (C18) που χρησιμοποιείται ως προσροφητικό μέσο και το τετραβούτυλο αμμώνιο βρωμίδιο (TBM) ως αντιδραστήριο ζεύγους ιόντων. Μια παραλλαγή των RP-18 είναι η στήλη διαχωρισμού Select B που δεσμεύει ισχυρότερα τις βασικές ενώσεις. Στη βιβλιογραφία βρέθηκε μια ακόμα μέθοδος εκχύλισης στερεάς φάσης, η Grafitised Carbon Black ή αλλιώς Carborack B που εκτός από την υδρόφοβη δομή γραφίτη, περιέχει θετικά φορτισμένες ομάδες οξονίων στην επιφάνειά του που δρουν ως περιοχές ανιονανταλλαγής και δεσμεύουν επιλεκτικά τις ανιονικές ενώσεις [17].

Στην παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκαν και οι τρεις μέθοδοι εμπλουτισμού, από υδατικά διαλύματα πρότυπων ενώσεων ώστε να γίνει μια καλή σύγκριση μεταξύ τους μια και τα στοιχεία που δίνονται από την βιβλιογραφία δεν αναφέρουν ποσοστά αποδόσεων και για τις τρεις. Στη συνέχεια περιγράφεται η αναλυτική μεθοδολογία και ο προσδιορισμός πρότυπων ναφθαλενοσουλφονικών αλάτων από υδατικά διαλύματα.

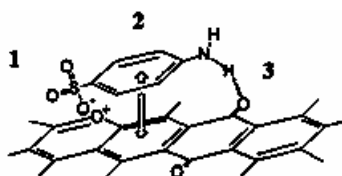
Εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE).

Η εκχύλιση στερεάς φάσης είναι μια μέθοδος προκατεργασίας δειγμάτων που έκανε την εμφάνισή της στα εργαστήρια αναλυτικής χημείας το 1970 ως εναλλακτική μέθοδος της υγρού-υγρού εκχύλισης. Πρόκειται για μια οικονομική, εύχρηστη και ασφαλή μέθοδο, με δυνατότητα αυτοματισμού και συμβατότητα με τις χρωματογραφικές τεχνικές. Περιλαμβάνει σύριγγες μιας χρήσεως, όγκου 50 ml πληρωμένες με προσροφητικό υλικό στερεάς φάσης. Το προσροφητικό υλικό είναι συνήθως διοξείδιο του πυριτίου με χημικά συνδεδεμένες ομάδες ώστε να αποκτά

διάφορες προσροφητικές ιδιότητες έτσι οι ενώσεις προσροφώνται επιλεκτικά πάνω στο υλικό αυτό, συμπυκνώνονται και ταυτόχρονα καθαρίζονται.

Ο μηχανισμός κατακράτησης της ουσίας στο υλικό ανάλογα με τις δραστικές ομάδες του πληρωτικού υλικού μπορεί να είναι κανονικής ή αντίστροφης φάσεως ή ακόμα και ιονανταλλαγής και συνεπώς μπορεί να αναλυθεί ένα μεγάλο εύρος ενώσεων.

Οι στήλες διαχωρισμού RP-18 περιέχουν την υδρόφοβη C-18 αλυσίδα που έχει σχεδιαστεί για τον εμπλουτισμό μη πολικών ενώσεων, και άρα δεν αναμένονται υψηλές αποδόσεις για τα ναφθαλενοσουλφονικά οξέα. Όσον αφορά τις στήλες Select-B περιέχουν περισσότερο κατεργασμένη silica με λιγότερες ομάδες υδροξυλίου. Τέλος, οι στήλες Carborack περιέχουν άνθρακα με δομή γραφίτη και ομάδες οξυγόνου (ομάδες οξονίων, κινόνες, υδροκινόνες) που προσφέρει ένα συνδυασμό υδρόφοβων και ανιοντο-ανταλλακτικών ιδιοτήτων [17]. Έτσι υπάρχει η δυνατότητα τριών διαφορετικών μηχανισμών προσρόφησης: τον ανιοντο-ανταλλακτικό λόγω της παρουσίας της ομάδας των οξονίων, υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις μεταξύ της επιφάνειας του γραφίτη και των αρωματικών ομάδων των προς ανάλυση ενώσεων, καθώς και γέφυρες υδρογόνου μεταξύ πρωτονιομένων ομάδων υδροξυλίου και αμινομάδων των ουσιών και των καρβονυλομάδων του προσροφητικού υλικού.



Σχήμα 2.2

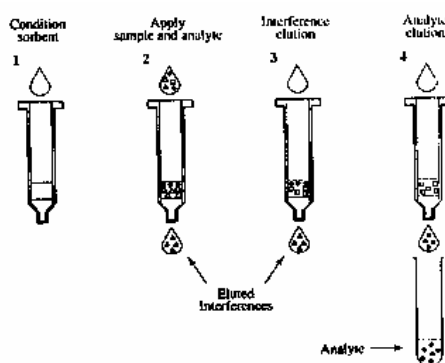
Δομή του υλικού Carborack [17]

Η διαδικασία της SPE περιλαμβάνει τα εξής τέσσερα στάδια:

1. Το conditioning ή διαφορετικά εξισορόπηση του πληρωτικού υλικού με ένα ή περισσότερους διαλύτες.
2. Διαβίβαση του δείγματος με κατακράτηση των προς ανάλυση ουσιών. Στο σημείο αυτό είναι πιθανή η κατακράτηση και άλλων ουσιών.

3. Έκπλυση με διαλύτες προκειμένου να απομακρυνθούν οι ανεπιθύμητες ενώσεις που προσροφήθηκαν στο προηγούμενο στάδιο.
4. Έκλυση των προς ανάλυση ουσιών με διαλύτη που δεν εκλύει τις ανεπιθύμητες ενώσεις.

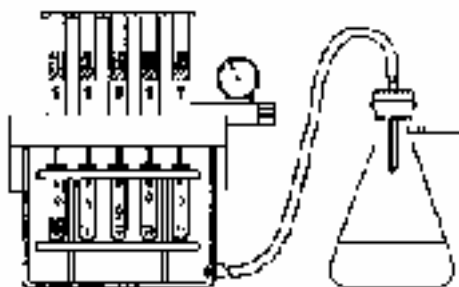
Στο σχήμα 2.3 παρουσιάζονται τα στάδια που απαιτούνται κατά την εκχύλιση στερεάς φάσεως.



Σχήμα 2.3

Εκχύλιση στερεάς φάσης [18]

Ήδη αναφέρθηκε ότι η μέθοδος που εφαρμόστηκε για την ανάλυση των ναφθαλενοσουλφονικών αλάτων είναι η εκχύλιση ζεύγους ιόντων στερεάς φάσης σε συνδυασμό με συνθήκες ανάστροφης φάσης. Χρησιμοποιήθηκαν τρία είδη προσυσκευασμένων στηλών διαχωρισμού, οι RP-C 18, RP-C-18 select B και οι Carbo-graph. Οι ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 13 πρότυπες ενώσεις ναφθαλενοσουλφονικών αλάτων. Οι ενώσεις διαιρέθηκαν σε τέσσερις ομάδες ανάλογα με την υποκατάσταση, ενώ η διάλυση έγινε σε νερό nanopure. Η εκχύλιση στερεάς φάσης πραγματοποιήθηκε με την συσκευή SPE LiChrolute Manifold, ενώ η διαδικασία ακολουθεί παρακάτω.



Σχήμα 2.4

Συσκευή εκχύλισης SPE LiChrolute Manifold της Merck [18]

- **RP-18 cartridge (500mg)**

Αρχικά λαμβάνει χώρα το conditioning του cartridge με 10ml μεθανόλης και 10ml νερό nanopure για έκπλυση. Στη συνέχεια προστίθεται στα δείγματα TBA-Br (1mM) και ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών (2mM), ενώ το pH ρυθμίζεται στο 6.5. Τα δείγματα διαβιβάζονται από το cartridge με ροή 5ml/min. Μετά την εκχύλιση, η στήλη ξηραίνεται με κενό ή ρεύμα αζώτου αν στο διάλυμα περιέχονται αμινο-υποκαταστάτες. Οι ενώσεις στη συνέχεια λαμβάνονται με 5ml μεθανόλης, ενώ ακολουθεί εξάτμιση μέχρι ξηρού με απαλό ρεύμα αζώτου. Τέλος, διαλύονται σε 2ml νερού.

- **RP-18 Select B cartridge (500 mg)**

Η διαδικασία εκχύλισης είναι κοινή με προηγούμενως.

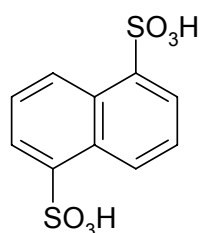
- **Carbograph cartridges (500 mg)**

Αρχικά οι στήλες ξεπλένονται με 4ml 50mM ammonium acetate σε CH₂Cl₂/MeOH (σύστημα διαλυτών) και 4ml μεθανόλη. Στη συνέχεια 20ml ασκορβικού οξέος σε 0,1M HCl και 1ml νερού διαβιβάζονται από τη στήλη. Ακολουθεί η εκχύλιση του δείγματος και μετά το τέλος αυτής το έκπλυση της στήλης με 1ml νερό και 2ml μεθανόλης. Η έκλυση του δείγματος πραγματοποιείται με 5ml του συστήματος διαλυτών. Τέλος, το

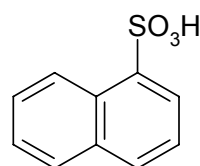
δείγμα εξατμίζεται μέχρι ξηρού και το ξηρό υπόλειμμα διαλύεται σε 2ml νερό nanopure.

Στον πίνακα 2.2 φαίνονται οι 13 πρότυπες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα.

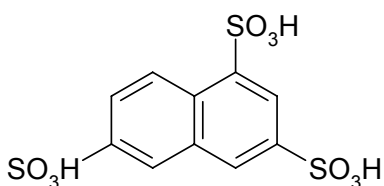
Ομάδα Α



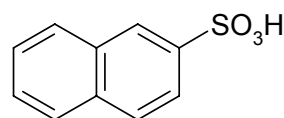
naphthalene- 1,5 -disulfonic acid



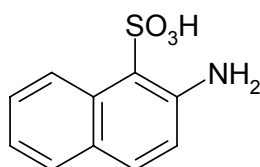
naphthalene-1 -sulfonic acid



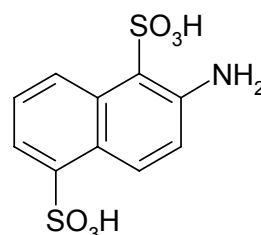
naphthalene- 1,3,6 - trisulfonic acid



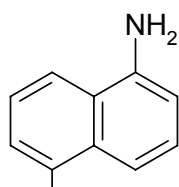
naphthalene- 2 -sulfonic acid



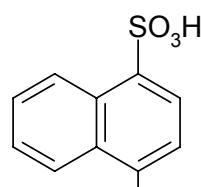
2-naphthylamine-1-sulfonic acid



2-naphthylamine-1,5-disulfonic acid



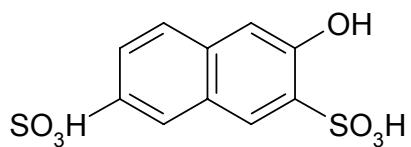
1-naphthylamine-5-sulfonic acid



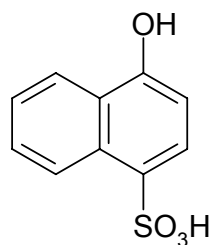
4-naphthylamine-1-sulfonic acid

Ομάδα Β

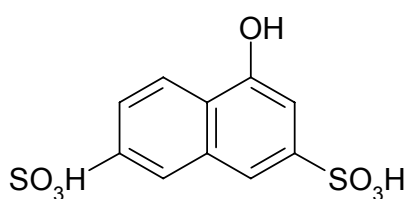
Ομάδα C



2-naphthol-3,6-disulfonic acid

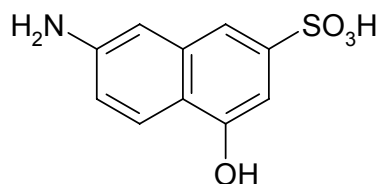
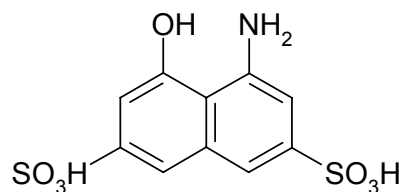


1-naphthol-4-sulfonic acid



1-naphthol-3,6-disulfonic acid

Ομάδα D

7-amino-4-hydroxy
-2-naphthalene sulfonic acid1-amino-8-hydroxy
-3,6-naphthalene disulfonic acid

Πίνακας 2.2

Πρότυπες ενώσεις ναφθαλενοσουλφονικών αλάτων.

Λιγνοσουλφονικά άλατα

Προκειμένου να γίνει εφικτή η ανάλυση περιβαλλοντικών δειγμάτων, είναι απαραίτητο ένα στάδιο εμπλουτισμού των τελευταίων, ώστε να απομονωθούν τα λιγνοσουλφονικά άλατα. Η μέθοδος εκχύλισης που εφαρμόζεται είναι η εκχύλιση ζεύγους ιόντων στερεάς φάσης σε συνδυασμό συνθηκών ανάστροφης φάσης. Χρησιμοποιούνται δύο είδη προσυσκευασμένων στηλών διαχωρισμού μιας χρήσεως, τα RP-C18 RP-C18 Select B. Η διαδικασία που είναι κοινή και για τις δύο περιγράφεται παρακάτω:

1. Αρχικά, λαμβάνει χώρα η εξισορρόπηση της στήλης, με διαβίβαση 10ml μεθανόλης και 10ml υδατικού διαλύματος TBABr και ρυθμιστικού φωσφορικών 25mM για την ενεργοποίηση των δραστικών ομάδων του προσροφητικού υλικού.
2. Στη συνέχεια διαβιβάζεται το υδατικό δείγμα οπότε κατακρατείται η ένωση που μελετάται, ενώ οι υπόλοιπες διέρχονται από την έξοδο. Στο διάλυμα του δείγματος έχει προηγουμένως προστεθεί ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών 25mM και TBABr 10mM. Η εκχύλιση πραγματοποιείται στη συσκευή εκχύλισης Manifold.
3. Ακολουθεί ξήρανση των στηλών με κενό και ξήρανση μέχρι ξηρού με διαβίβαση ρεύματος αερίου αζώτου.

2.1.3. Ποιοτικός και Ποσοτικός Προσδιορισμός υδρόφιλων ενώσεων.

Ανάλυση γραμμικών αλκυλοβενζοσουλφονικών αλάτων

Αρκετές μέθοδοι έχουν προταθεί κατά καιρούς από τη βιβλιογραφία για την ανάλυση αυτών των ενώσεων όπως αέρια χρωματογραφία, και αέρια χρωματογραφία με φασματοσκοπία μάζας όπου όμως είναι απαραίτητη η προκατεργασία των δειγμάτων προκειμένου να μετατραπούν στα πτητικά παράγωγά τους. Έτσι, καθώς οι ενώσεις αυτές είναι μη πτητικές και αρκετά πολικές, η καταλληλότερη μέθοδος διαχωρισμού είναι η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης ανάστροφης φάσης, εφοδιασμένη με σύστημα ανίχνευσης UV-Diod Array και Fluorescence.

Χρησιμοποιήθηκε χρωματογραφική στήλη Lichrosorb RP-8 (200 x 4,6 mm, 5μm) με προστήλη MOS hypersil (20 x 40mm, 6μm).

Συνθήκες χρωματογραφίας

Κινητή φάση: (A) Ακετονιτρίλιο 100%

(B) Ακετονιτρίλιο – νερό 25-75 και 11gr/l Sodium Perchlorate.

Πρόγραμμα έκλουσης:

Ισοκρατικό, 34 % A, 66 % B

Flow rate 1,5 ml/min

Συνθήκες φθορισμομετρικού ανιχνευτή:

$\lambda_{ex} = 222nm$, $\lambda_{em} = 290nm$

Δειγματοληψία

Τα δείγματα συλλέχθηκαν από τον Σταθμό Επεξεργασίας Αστικών Λυμάτων στην περιοχή της Φοινικιάς Ηρακλείου, από τρεις δεξαμενές επεξεργασίας, όπως περιγράφονται παρακάτω και στο σχήμα 2.5 που αποτελεί σχηματική περιγραφή της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων:

Την δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης (μονάδα 9 του σχήματος 2.5) όπου με χρήση φυσικών λειτουργιών όπως η καθίζηση και η επίπλευση απομακρύνονται τα αιωρούμενα στερεά. Στην προκειμένη περίπτωση, πρόκειται για δύο δεξαμενές με περιστρεφόμενα ξέστρα και διάμετρο 30 m η κάθε μια.

Την δεξαμενή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας (μονάδα 12), όπου με χρήση βιολογικών και φυσικοχημικών διεργασιών απομακρύνονται τα κολλοειδή και οι οργανικές ουσίες (με βιοαποδόμηση). Πρόκειται για δύο δεξαμενές, όπως φαίνεται και από το σχήμα 2.5, που διαθέτουν περιστρεφόμενα ξέστρα και έχουν διάμετρο 38 m έκαστη.

Τέλος, δείγματα συλλέχθηκαν και από το φρεάτιο χλωρίωσης (μονάδα 13), ένα από τα τελικά στάδια επεξεργασίας των λυμάτων κατά το οποίο καταστρέφονται οι παθογόνοι οργανισμοί. Πρόκειται για μία δεξαμενή εξοπλισμένη με μετρητή παροχής και μετρητή υπολειμματικού χλωρίου.

Αμέσως μετά τη δειγματοληψία, τα δείγματα συντηρήθηκαν με την προσθήκη 1% φορμαλδεύδης (37% στο νερό) και αποθηκεύτηκαν σε σκουρόχρωμες φιάλες στους 4 °C έως την ανάλυση.

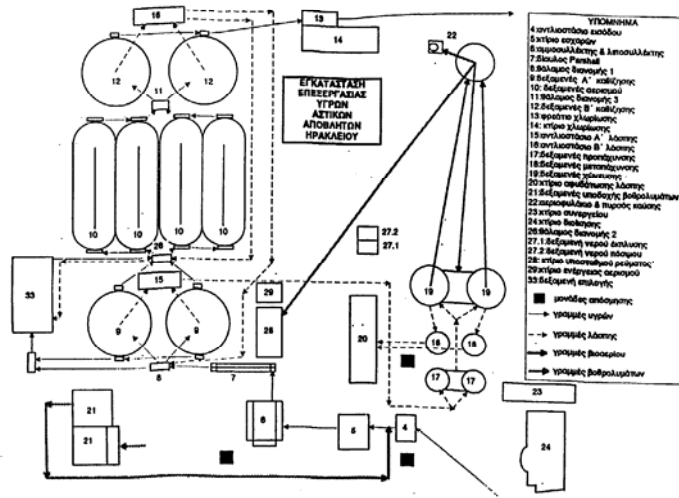
Ποσοτικοποίηση

Η ταυτοποίηση των κορυφών των LAS βασίστηκε στο χρόνο κατακράτησης των αντίστοιχων πρότυπων ενώσεων. Η ποσοτικοποίηση πραγματοποιήθηκε με χρήση καμπύλης αναφοράς εξωτερικού προτύπου. Παρασκευάστηκε μίγμα των C12 και C13 ισομερών που περιείχε και τα C10 και C14. Το εκατοστιαίο ποσοστό του κάθε ισομερούς υπολογίστηκε με χρωματογραφική ανάλυση και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα 2.1.

<i>%Ποσοστό</i>	<i>Ομόλογο</i>
<i>16,02</i>	<i>C10</i>
<i>22,55</i>	<i>C11</i>
<i>22,04</i>	<i>C12</i>
<i>13,21</i>	<i>C13</i>

Πίνακας 2.1

Εκατοστιαίο ποσοστό ομολόγων.



Σχήμα 2.5

Σχηματική περιγραφή εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων περιοχής πόλης Ηρακλείου.

Ανάλυση ναφθαλενοσουλφονικών αλάτων

Οι δυνατότητες που προσφέρει η Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης στον διαχωρισμό οργανικών ανιόντων, την καθιστούν ιδανική μέθοδο ανάλυσης για τα NS λόγω της υψηλής τους πολικότητας. Η εισαγωγή ενός Diod Array ανιχνευτή στο σύστημα της HPLC επιτρέπει την αναγνώριση του UV φάσματος της κάθε ένωσης. Η μέθοδος που προτείνεται κατά πλειοψηφία στην βιβλιογραφία για τον προσδιορισμό των ενώσεων αυτών είναι η χρωματογραφία ζεύγους ιόντων ανάστροφης φάσης.

Χρωματογραφία Συζευγμένου Ζεύγους Ανάστροφης Φάσης

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε με χρωματογραφική στήλη Hewlett-Packard ODS Hypersil (250 × 4,6 mm 5μm) και σύστημα ανιχνευτών UV-DAD και Fluorescence.

Συνθήκες HPLC:

- Κινητή φάση: A: Ακετονιτρίλιο (ACN)
B: υδατικό διάλυμα 10mM ρυθμιστικού φωσφορικών,
5mM TBA-Hydrogen Sulfate, pH=6.
- Πρόγραμμα βαθμιδωτής έκλουσης

Έλαβαν χώρα αρκετές δοκιμές και τελικά εφαρμόστηκαν δύο διαφορετικά προγράμματα έκλουσης.

Πρόγραμμα έκλουσης I :

Ροή κινητής φάσης = 1,5ml/min, θερμοκρασία στήλης = θερμοκρασία δωματίου

Στάδιο	Χρόνος (min)	%A	%B
Έναρξη	0	10	90
1	5	20	80
2	30	40	60
3	40	10	90

Πρόγραμμα έκλουσης II:

Ροή κινητής φάσης = 1ml/min, θερμοκρασία στήλης = 40°C

Στάδιο	Χρόνος (min)	%A	%B
Έναρξη	0	20	80
1	30	50	50
2	40	20	80

- Μήκος κύματος ανιχνευτή UV-VIS: high speed scanning
- Συνθήκες ανιχνευτή Fluorescence :
 1. μήκος κύματος διέγερσης : 222 nm
μήκος κύματος εκπομπής : 340 nm
 2. μήκος κύματος διέγερσης : 222 nm
μήκος κύματος εκπομπής : 420 nm

Στην ανάλυση των πρότυπων ενώσεων, διαφέρει τόσο το μήκος κύματος του ανιχνευτή UV που θα επιλεγεί όσο και οι συνθήκες φθορισμού για κάθε ένωση. Για το λόγο αυτό οι 13 πρότυπες ενώσεις χωρίστηκαν σε τέσσερις ομάδες, ανάλογα με την υποκατάσταση (βλ. σελίδα 58) προκειμένου η ανάλυση να πραγματοποιηθεί ευκολότερα. Για την πρώτη ομάδα των ναφθαλενοσουλφονικών αλάτων επιλέχθηκε η πρώτη συνθήκη φθορισμού, ενώ για τις υπόλοιπες ομάδες η δεύτερη. Αναλυτικά παρουσιάζονται τα βέλτιστα μήκη κύματος του ανιχνευτή υπεριώδους στον πίνακα 2.3.

Ένωση	Βέλτιστο μήκος κύματος UV
1) Naphthalene 1,5 disulfonic acid	222 – 282 nm
2) Naphthalene 1,3,6 trisulfonic acid	234 – 280 nm
3) Naphthalene 1 sulfonic acid	224 – 286 nm
4) Naphthalene 2 sulfonic acid	226 – 272 nm
5) Naphthalene 1 amino 5 sulfonic acid	210 – 246 – 328 nm
6) Naphthalene 4 amino 1 sulfonic acid	218 – 238 – 294 nm
7) Naphthalene 2 amino 1 sulfonic acid	242 – 280 nm
8) Naphthalene 2 amino 1,5 disulfonic acid	218 – 246 nm
9) Naphthalene 1 hydroxy 3,6 disulfonic acid	220 – 240 nm
10) Naphthalene 1 hydroxy 4 sulfonic acid	224 – 296 nm
11) Naphthalene 2 hydroxy 3,6 disulfonic acid	236 – 272 nm
12) Naphthalene 7 amino 4 hydroxy sulfonic acid	226 – 252 nm
13) Naphthalene 1 amino 8 hydroxy 3,6 disulfonic acid	234 – 356 nm

Πίνακας 2.3

Μήκη κύματος υπεριώδους για τις πρότυπες ενώσεις.

Ανάλυση λιγνοσουλφονικών αλάτων

Είναι σαφές το ερευνητικό ενδιαφέρον για το γίνεσθαι των λιγνοσουλφονικών αλάτων στο υδάτινο περιβάλλον, καθώς τα στοιχεία που παρέχονται από την βιβλιογραφία είναι ελάχιστα. Αρχικά, είναι απαραίτητη μια αναλυτική μέθοδος που θα επιτρέπει έναν ικανοποιητικό ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό τόσο για τις ίδιες τις ενώσεις όσο και για τα παραπροϊόντα απολύμανσης που μας ενδιαφέρουν.

Η επιλογή της μεθόδου απομόνωσης των ενώσεων στις οποίες στρέφεται το ενδιαφέρον και της αναλυτικής τεχνικής που θα εφαρμοστεί κάθε φορά, αποτελεί το κυριότερο κομμάτι της έρευνας.

Τα λιγνοσουλφονικά άλατα είναι πολυμερείς ενώσεις με υψηλά μοριακά βάρη. Για τον διαχωρισμό τους επιλέγεται Υγρή Χρωματογραφία Ανάστροφης Φάσης RP-HPLC και σύστημα ανίχνευσης Υπεριώδους / Ορατού με δυνατότητα ανίχνευσης σε

πολλά μήκη κύματος ταυτόχρονα (UV/VIS-Diode Array Detector) καθώς και με Φθορισμομετρικό ανιχνευτή (Fluorescence).

Όσον αφορά τα παραπροϊόντα απολύμανσης, τόσο από τη βιβλιογραφία όσο και από έρευνα του Εργαστηρίου Χημικών Περιβαλλοντικών Διεργασιών, η Αέρια Χρωματογραφία με ανιχνευτή Σύλληψης Ηλεκτρονίων, είναι το πλέον αξιόπιστο εργαλείο ανάλυσης. Επιπρόσθετα, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της υγρού-υγρού εκχύλισης με σκοπό την απομόνωση των πτητικών DPD's από υδατικά διαλύματα, όπως προτείνεται από την Environmental Protection Agency (EPA). Ο διαλύτης που συνίσταται ως εκχυλιστικό μέσο, είναι ο μέθυλο-τεταρτοταγής βουτυλαιθέρας (MTBE).

Παράλληλα, πραγματοποιήθηκαν κάποια πειράματα με σκοπό τον προσδιορισμό των μη-πτητικών και ημι-πτητικών παραπροϊόντων της χλωρίωσης υδατικών διαλυμάτων των λιγνοσουλφονικών αλάτων. Η απομόνωση των τελευταίων έγινε με τη μέθοδο της υγρού-υγρού εκχύλισης σε συσκευή πολλαπλών εκχυλίσεων, ενώ η ανάλυση, με Αέρια Χρωματογραφία και ανιχνευτή Φασματοσκοπίας Μάζας (GC-MS).

Χρωματογραφία Συζευγμένου Ζεύγους Ανάστροφης Φάσης.

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε με χρωματογραφική στήλη Hewlett-Packard ODS Hypersil (250 × 4,6 mm 5μm), προστήλη ODS Hypersil C18, 5μm, 250 x 4,0mm και σύστημα ανιχνευτών UV-DAD και Fluorescence.

Ο σχεδιασμός του προγράμματος έκλουσης της χρωματογραφικής στήλης, το είδος αυτού καθώς και η κινητή φάση που θα επιλεγεί, αποτελούν πολύ σημαντικά βήματα για την επιτυχία της ανάλυσης. Υστερα από αρκετές δοκιμές σε ισοκρατικά και gradient προγράμματα, καταλήξαμε στο πρόγραμμα βαθμιδωτής έκλουσης που παρουσιάζεται παρακάτω:

- **Σύστημα κινητής φάσης:**

A. Ακετονιτρίλιο.

B. Υδατικό διάλυμα 25 mM ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών, και 0,5 Mm TBABr.

- Πρόγραμμα βαθμιδωτής έκλυσης:

Στάδιο	Χρόνος (min)	%A	%B
Έναρξη	0	80	20
1	5	25	75
2	10	50	50
3	20	20	80
4	30	20	80

- Ροή της κινητής φάσης: 1ml/min.
- Μήκος κύματος ανιχνευτή UV/VIS: 228nm.
- Συνθήκες ανιχνευτή Fluorescence :
 - I. Μήκος κύματος διέγερσης 228 nm.
 - II. Μήκος κύματος εκπομπής 374 nm.

Υπολογισμός ορίου ανίχνευσης

Η ελάχιστη συγκέντρωση ή ποσότητα ενός συστατικού δείγματος, που μπορεί να ανιχνευθεί αξιόπιστα με μια αναλυτική μέθοδο ονομάζεται 'όριο ανίχνευσης' της μεθόδου. Σχεδόν σε κάθε αναλυτική μέθοδο μια απόκριση ή σήμα μπορεί να μετρηθεί ακόμα και όταν απουσιάζει το μετρούμενο συστατικό (εννοείται ότι τα υπόλοιπα αντιδραστήρια και οι συνθήκες είναι ακριβώς οι ίδιες). Αυτή η απόκριση, ονομάζεται τυφλό σήμα υποβάθρου ή θόρυβος. Με πολλαπλή μέτρηση του σήματος του τυφλού μπορούν να υπολογισθούν ο μέσος όρος και η τυπική απόκλιση του μέσου όρου. Ως όριο ανίχνευσης θεωρείται εκείνη η συγκέντρωση ή ποσότητα συστατικού, για την οποία η απόκριση της μεθόδου μπορεί να διακριθεί από το τριπλάσιο της τυπικής απόκλισης του μέσου όρου του τυφλού.

Επαναληψιμότητα

Η επαναληψιμότητα μιας σειράς μετρήσεων χαρακτηρίζει τη συμφωνία των αποτελεσμάτων μεταξύ τους. Επίσης, αυξάνει όσο μειώνεται η διασπορά των μετρήσεων και μέτρο αυτής αποτελεί η τυπική απόκλιση των τιμών που λαμβάνονται.

Η επαναληψιμότητα μαζί με την ακρίβεια αποτελούν το μέτρο της αξιοπιστίας ενός αναλυτικού αποτελέσματος ή γενικότερα μιας αναλυτικής μεθόδου. Προκειμένου να εκφραστεί η επαναληψιμότητα χρησιμοποιείται το εύρος και η διασπορά των μετρήσεων ή αλλιώς η τυπική απόκλιση αυτών[16].

2.2. Διερεύνηση δραστηκότητας υδρόφιλων ενώσεων με το χλώριο.

Όπως ήδη αναφέρθηκε, η μελέτη αυτή επικεντρώνεται στο γίνεσθαι των υδρόφιλων ενώσεων ύστερα από εισαγωγή τους σε σταθμό επεξεργασίας λυμάτων. Ειδικότερα, μας ενδιαφέρει τι θα συμβεί σε αυτή την κατηγορία ενώσεων, εάν υποστούν χλωρίωση στη δεξαμενή απολύμανσης.

2.2.1. Διερεύνηση δραστηκότητας των γραμμικών αλκυλοβενζοσουλφονικών αλάτων με χρήση υγρής χρωματογραφίας.

Προκειμένου να μελετηθεί η δραστηκότητα των υδατικών διαλυμάτων των γραμμικών αλκυλοβενζοσουλφονικών αλάτων, πραγματοποιήθηκαν πειράματα χλωρίωσης και η ανάλυση πραγματοποιήθηκε με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης. Επιλέχθηκε το ομόλογο με οκτώ άτομα άνθρακα στην πλευρική αλυσίδα, για το λόγο ότι είναι το μοναδικό που στο εμπόριο διατίθεται χωρίς την παρουσία άλλων ομολόγων.

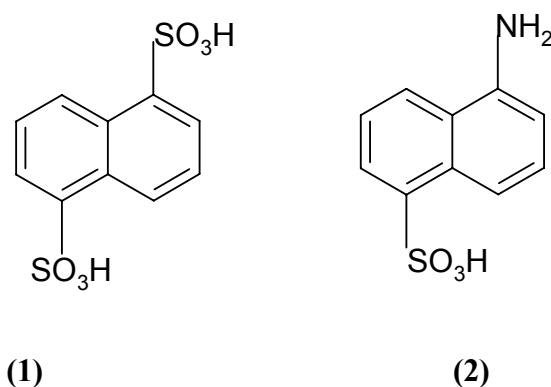
Προετοιμασία δειγμάτων

Αρχικά παρασκευάζονται πρότυπα διαλύματα της ένωσης, συγκέντρωσης 2 και 0,602 mg/l και τα διαλύματα των απολυμαντικών. Η απολύμανση πραγματοποιείται με προσθήκη διαλύματος υποχλωριώδους νατρίου, συγκέντρωσης 21,9 mg/l και διοξειδίου του χλωρίου 22,9 mg/l. Μετά την προσθήκη, το δείγμα αναδεύεται ελαφρά και φυλάσσεται σε σκοτεινό σημείο. Αφού ολοκληρωθεί ο χρόνος απολύμανσης –που κυμαίνεται από μισή έως δύο ώρες- η αντίδραση τερματίζεται με προσθήκη θειοθειικού νατρίου. Στη συνέχεια το κάθε διάλυμα εισάγεται στην HPLC και πραγματοποιείται σύγκριση των κορυφών πριν και μετά την αντίδραση με το χλώριο και το διοξείδιο του χλωρίου.

2.2.2. Διερεύνηση δραστηριότητας των ναφθαλενοσουλφονικών οξέων με χρήση υγρής χρωματογραφίας.

Στο σημείο αυτό της μελέτης, έχει βρεθεί μια αρκετά ικανοποιητική μέθοδος εμπλουτισμού και ανάλυσης για τα μονομερή ναφθαλενοσουλφονικά οξέα. Το επόμενο βήμα είναι η μελέτη της συμπεριφοράς των ενώσεων αυτών κατά την επεξεργασία τους με χλώριο, πράγμα που θα δώσει κάποια πρώτα στοιχεία για το γίνεσθαι των ενώσεων αυτών σε μια πιθανή κατάληξή τους σε σταθμό επεξεργασίας λυμάτων.

Αρχικά επιλέχθηκαν δύο αντιπροσωπευτικά μονομερή το 1,5 ναφθαλενο δισουλφονικό οξύ (1) και το 1 αμινο-5-ναφθαλενοσουλφονικό οξύ (2).



Σχήμα 3.8

Δύο αντιπροσωπευτικά μονομερή.

Τα ναφθαλενοσουλφονικά άλατα μπορούν να διαιρεθούν σε δύο βασικές κατηγορίες σύμφωνα με την συμπεριφορά τους στην χλωρίωση, τα σουλφονικά υποκατεστημένα και εκείνα με υδρόξυ ή αμινο-υποκατάσταση. Τα παραπάνω μονομερή θεωρούνται αντιπροσωπευτικά λόγω της απουσίας άλλης υποκατάστασης εκτός της σουλφομάδας στο πρώτο και της αμινο- ή υδρόξυ υποκατάστασης στο δεύτερο.

Η κύρια διαφορά των παραπάνω ενώσεων όσον αφορά την αντίδραση με χλώριο έγκειται στην επίδραση των υποκαταστατών. Στην πρώτη περίπτωση οι δύο σουλφονικές ομάδες απενεργοποιούν τον αρωματικό δακτύλιο και άρα δεν αναμένεται

περαιτέρω υποκατάσταση από το χλώριο. Στη δεύτερη περίπτωση η αμινομάδα ενεργοποιεί το αρωματικό σύστημα γεγονός που ευνοεί την υποκατάσταση.

Προετοιμασία δειγμάτων

Προκειμένου να ελεγχθεί η δραστικότητα των ναφθαλενοσουλφονικών οξέων ως προς το χλώριο, επιλέγονται τα δύο αντιπροσωπευτικά μονομερή από τις 13 πρότυπες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν στην ανάλυση. Αρχικά παρασκευάστηκαν διαλύματα υποχλωριώδους νατρίου τριών συγκεντρώσεων, 5ppm, 30ppm και 100ppm καθώς και δύο διαλύματα συγκέντρωσης 30ppm από κάθε ένα από τα ναφθαλενοσουλφονικά οξέα που μελετώνται. Ο χρόνος αντίδρασης ήταν 1,5 ώρα και η χλωρίωση τερματίστηκε με προσθήκη θειοθειικού νατρίου. Επίσης πραγματοποιήθηκε και μια αντίδραση χωρίς την τελική προσθήκη θειοθειικού νατρίου.

Ακολουθεί εισαγωγή των δειγμάτων στην HPLC και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

2.2.3. Διερεύνηση δραστικότητας των λιγνοσουλφονικών αλάτων.

Η δραστικότητα των λιγνοσουλφονικών αλάτων ως προς το χλώριο, ελέγχθηκε με τρεις μεθόδους, την φασματοφωτομετρία UV/VIS, την υγρή χρωματογραφία και την φασματοσκοπία NMR.

A. Διερεύνηση δραστικότητας των λιγνοσουλφονικών αλάτων με χρήση Φασματοφωτομετρίας UV/VIS.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα χλωρίωσης του λιγνοσουλφονικού άλατος ενώ στη συνέχεια εφαρμόστηκε ανάλυση με φασματοφωτόμετρο UV/VIS.

Προετοιμασία δειγμάτων

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε σφαιρικές φιάλες που περιείχαν έως 300ml διαλύματος LS. Στη συνέχεια προστίθεται χλώριο σε θερμοκρασία δωματίου και το διάλυμα που προκύπτει αναδεύεται ελαφρά. Σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα λαμβάνεται μικρή ποσότητα από το διάλυμα και αναλύεται στο φασματοφωτόμετρο.

B. Διερεύνηση δραστηριότητας των λιγνοσουλφονικών αλάτων με χρήση υγρής χρωματογραφίας.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα σταθερότητας του λιγνοσουλφονικού άλατος με το χλώριο. Η αναλυτική μεθοδολογία που εφαρμόστηκε είναι η υγρή χρωματογραφία ανάστροφης φάσης και είναι κοινή με εκείνη που περιγράφεται στην παράγραφο 2.1.3.

Προετοιμασία δειγμάτων

Αρχικά παρασκευάζεται πυκνό διάλυμα της πρότυπης ένωσης, με διάλυση της τελευταίας σε νερό nanopure. Στη συνέχεια παρασκευάζονται επιμέρους πρότυπα διαλύματα, τόσο για την καμπύλη αναφοράς του οργάνου, όσο και για τα πειράματα που θα επακολουθήσουν. Ακολουθεί εισαγωγή του δείγματος στην HPLC .

Όσον αφορά το διάλυμα του υποχλωριώδους νατρίου (NaOCl), είναι απαραίτητη η συχνή τιτλοδότησή του προκειμένου να είναι βέβαιη η ακριβής συγκέντρωσή του, δεδομένου ότι μεταβάλλεται σημαντικά με την πάροδο του χρόνου, και αντικατάστασή του εάν αυτό επιβάλλεται.

Επίσης, παρασκευάζεται διάλυμα θειοθειικού νατρίου για τον τερματισμό της χλωρίωσης.

Γ. Διερεύνηση δραστηριότητας των λιγνοσουλφονικών αλάτων με χρήση Φασματοσκοπίας NMR

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ για τη μελέτη της αντίδρασης του λιγνοσουλφονικού άλατος με το χλώριο.

Προετοιμασία δειγμάτων

Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε σωλήνα NMR Το διάλυμα του λιγνοσουλφονικού άλατος παρασκευάστηκε με τη διάλυση 2,5mg σε 0,5ml δευτεριωμένο νερό. Στη

συνέχεια προστέθηκαν 20ml χλωρίου συγκέντρωσης 78 gr/l. Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ ελήφθησαν πριν και 15min μετά την προσθήκη χλωρίου.

2.3. Διερεύνηση πτητικών παραπροϊόντων χλωρίωσης των λιγνοσουλφονικών αλάτων.

Προετοιμασία δειγμάτων

Υδατικό δείγμα όγκου 35ml εισάγεται σε ειδικό σωληνοειδές φιαλίδιο με πάμα Teflon. Στο δείγμα προστίθεται μικρή ποσότητα άλατος (Na_2SO_3 8gr καμένο στους $400\text{ }^\circ\text{C}$ για την καταστροφή των οργανικών ενώσεων που πιθανώς περιέχονται ως μόλυνση) και στη συνέχεια εκχυλίζεται με έντονη ανάμειξη για 2 min, με 2 ml μέθυλο-τεταρτοταγούς βουτυλαιθέρα (MTBE). Αφού διαχωριστούν οι δύο φάσεις, μετά πάροδο 2min, λαμβάνεται το υπερκείμενο από το οποίο 2ml εισάγονται στο αέριο χρωματογράφο. Με τον τρόπο αυτό οι πτητικές ενώσεις μεταφέρονται στην οργανική φάση του αιθέρα. Έτσι, τα δείγματα αυτά μπορούν να διατηρηθούν στους $0\text{ }^\circ\text{C}$ για αρκετές ημέρες.

Η απομόνωση των πτητικών παραπροϊόντων της χλωρίωσης θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί και με τη μέθοδο εκχύλισης κλειστού κυκλώματος (CLSA) για την οποία όμως απαιτούνται μεγάλοι χρόνοι εκχύλισης (2 hr). Η υγρού-υγρού εκχύλιση με αιθέρα είναι πολύ απλή στη χρήση και πολύ σύντομη, εφόσον απαιτούνται για την ολοκλήρωση της διαδικασίας μόνο 4 min. Χαρακτηρίζεται όμως από υψηλότερα όρια ανίχνευσης συγκριτικά με τη μέθοδο κλειστού κυκλώματος (Πίνακας 2.4).

Πρότυπες Ενώσεις	CLSA $\mu\text{gr/l}$	Liquid-Liquid $\mu\text{gr/l}$
TCM	0.0005	0.002
BDCM	0.0005	0.006
DBCM	0.0005	0.012
TBM	0.0005	0.012
TCC	0.00045	0.004
TCAN	0.00114	0.092
DCAN	0.00107	0.019
BCAN	0.00108	0.011
DBAN	0.00128	0.034
1,1-DCP	0.00115	0.005
1,1,1-TCP	0.00115	0.012
CPN	0.00115	0.012

Πίνακας 2.4

Σύγκριση ποσοστών ανάκτησης με την CLSA μέθοδο και την υγρού-υγρού εκχύλιση [19].

Μελέτη σχηματισμού αλογονωμένων παραπροϊόντων

Οι ενώσεις που μελετώνται είναι τα τριαλομεθάνια, τα αλογονωμένα ακετονιτρίλια, οι αλογονωμένες κετόνες, η χλωροπικρίνη και ο τετραχλωράνθρακας. Στον πίνακα 2.5 παρουσιάζονται αναλυτικά όλες οι πρότυπες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για ταυτοποίηση.

Οι πρότυπες ενώσεις ήταν διαλυμένες σε μεθανόλη. Για τον ποιοτικό έλεγχο χρησιμοποιήθηκαν δύο εσωτερικά πρότυπα, το 2,1-BCP και 1,2,3-TCP. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε είναι ο τεταρτοταγής μέθυλο-βουτυλαιθέρας (MTBE).

Πρότυπες Ενώσεις	Συντομογραφίες
Τριαλομεθάνια	THM's
Χλωροφόρμιο	TCM
Βρωμοδιχλωρομεθάνιο	DBCM
Δίβρωμοχλωρομεθάνιο	BDCM
Βρωμοφόρμιο	TBM
Τετραχλωράνθρακας	TCC
Αλογονωμένα Ακετονιτρίλια	HAN's
Τριχλωροακετονιτρίλιο	TCAN
Δίχλωροακετονιτρίλιο	DCAN
Βρώμο-χλώρο-ακετονιτρίλιο	BCAN
Δίβρωμοακετονιτρίλιο	DBAN
Αλογονωμένες Κετόνες	
1,1-Δίχλωροπροπανάνη	1,1-DCP
1,1,1-Τρίχλωροπροπανάνη	1,1,1-TCP
Χλωροπικρίνη	CP
Εσωτερικά Πρότυπα	IS
2-Βρώμο-1-Χλώροπροπάνιο	BCP
1,2,3-Τρίχλωροπροπάνιο	TCP

Πίνακας 2.5

Πρότυπες ενώσεις για τον προσδιορισμό των πτητικών παραπροϊόντων.

Αναλυτική Μεθοδολογία

Η μέθοδος εμπλουτισμού που εφαρμόστηκε για τη συγκεκριμένη μελέτη, είναι η υγρού-υγρού εκχύλιση με τεταρτοταγή μέθυλο-βουτυλαιθέρα, προτεινόμενη από την Environmental Protection Agency (USA). Η ανάλυση των πτητικών παραπροϊόντων πραγματοποιήθηκε με Αέρια Χρωματογραφία (GC) και Ανιχνευτή Σύλληψης Ηλεκτρονίων (ECD).

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε αέριο χρωματογράφο Hewlett Packard 5890IIB συνδεδεμένο με ανιχνευτή σύλληψης ηλεκτρονίων ^{63}Ni . Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκε στήλη με χαρακτηριστικά 1,05 μm film thickness, 50m x 0,32mm I.D. Υδρογόνο καθαρότητας 99.999 % χρησιμοποιήθηκε ως κινητή φάση για τη στήλη, με πίεση 80,5 kPa, ενώ το φέρον αέριο του ανιχνευτή ήταν άζωτο (ECD quality).

Το πρόγραμμα θερμοκρασίας που εφαρμόστηκε περιγράφεται στον πίνακα που ακολουθεί:

Στάδιο	Θερμοκρασία °C	Διάρκεια min	Flow rate °C /min
Έναρξη	35	15	5
1	100	3	8
2	180	5	

Η εισαγωγή του δείγματος είναι splitless διάρκειας 30 sec, πραγματοποιείται σε θερμοκρασία φούρνου 200 °C ενώ η θερμοκρασία του ανιχνευτή είναι 300 °C.

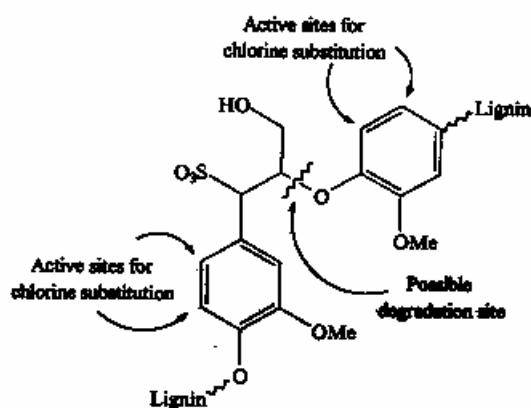
2.4. Προσδιορισμός των ημι-πτητικών παραπροϊόντων της χλωρίωσης υδατικών διαλυμάτων του λιγνοσουλφονικού άλατος.

Το γεγονός ότι τα υδατικά διαλύματα των λιγνοσουλφονικών αλάτων αντιδρούν με το χλώριο παράγοντας πληθώρα πτητικών ενώσεων που είναι τοξικές ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, ενισχύει την υποψία σχηματισμού και άλλων ενώσεων για τις οποίες αξίζει να γίνει μια σύντομη αναφορά.

Έτσι, κατά τη διαδικασία της χλωρίωσης λιγνοσουλφονικών αλάτων εκτός από τα πτητικά αλογονωμένα προϊόντα, σχηματίζονται και ημι-πτητικές ενώσεις, κυρίως χλωριωμένα παράγωγα των φαινολών. Η παρουσία των χλωροφαινολών στα πόσιμα νερά συνοδεύεται από δυσάρεστη οσμή και γεύση.

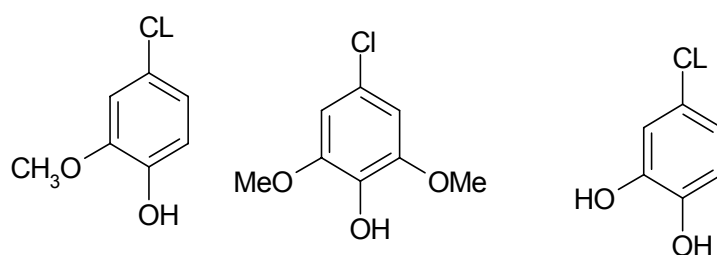
Παρατηρώντας την έως τώρα γνωστή δομή του LS, διαπιστώνεται ότι υπάρχουν αρκετές ενεργές θέσεις πάνω στο μόριο που προσφέρονται για υποκατάσταση. Οι αρωματικοί δακτύλιοι είναι ισχυρά ενεργοποιημένοι λόγω των ηλεκτρονίων που διαθέτουν οι υδρόξυ και μεθόξυ ομάδες στο μόριο και συνεπώς μια ηλεκτρόφιλη

αρωματική υποκατάσταση είναι πολύ πιθανή στις περιοχές που επισημαίνονται από το παρακάτω σχήμα. Επίσης πολύ πιθανή είναι και μια αντίδραση οξειδωτικής διάσπασης του αιθερικού δεσμού μεταξύ των άρυλο και άλκυλο ομάδων.



Σχήμα 2.6

Ενεργές θέσεις για υποκατάσταση από το χλώριο στο μόριο του λιγνοσουλφονικού άλατος [6].

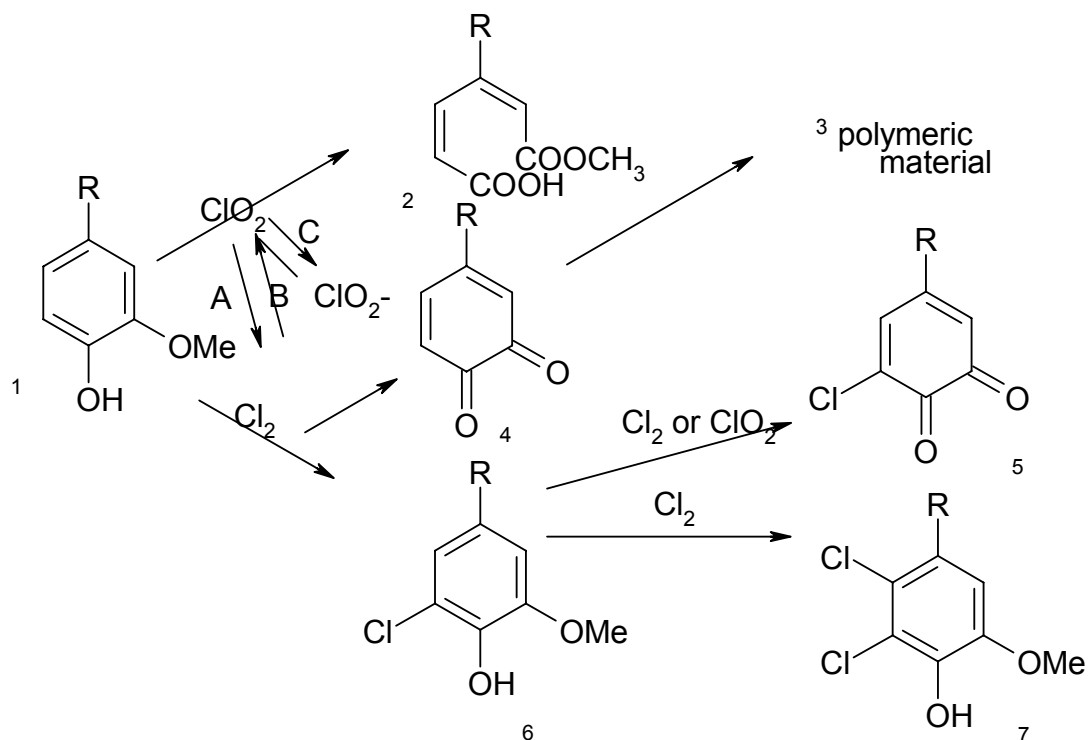


Σχήμα 2.7

Χλωροφαινόλες που σχηματίζονται κατά την χλωρίωση του LS [6].

Στο σχήμα 2.7 παρουσιάζονται οι πιθανές αντιδράσεις της λιγνίνης με το χλώριο. Το τελευταίο αντιδρά με δύο διαφορετικούς μηχανισμούς όταν πρόκειται για οργανικό υλικό, μπορεί δηλαδή να αντιδράσει ως μοριακό είδος αλλά και ως ρίζα. Στην

προκειμένη περίπτωση φαίνεται να ακολουθεί τον πρώτο μηχανισμό. Όπως συνοπτικά περιγράφεται στο σχήμα, πραγματοποιείται οξείδωση (2,4,5), και υποκατάσταση από το χλώριο (6,7) και ως συνέπεια συμβαίνει αποπολυμερισμός του μορίου της λιγνίνης.



Σχήμα 2.8

Προτεινόμενες αντιδράσεις μεταξύ λιγνίνης και χλωρίου [20].

Η απομόνωση των ημι-πτητικών ενώσεων πραγματοποιείται με την μέθοδο της υγρού-υγρού εκχύλισης ενώ η ανάλυση, με Αέρια Χρωματογραφία εφοδιασμένη με σύστημα ανίχνευσης φασματοσκοπίας μάζας. Στις παραγράφους που ακολουθούν περιγράφονται οι μέθοδοι απομόνωσης και ανάλυσης καθώς και οι ενώσεις που προσδιορίστηκαν σύμφωνα με τις παρούσες τεχνικές.

Αναλυτική μεθοδολογία

Η απομόνωση των ενώσεων πραγματοποιείται με τη μέθοδο της υγρού-υγρού εκχύλισης με διχλωρομεθάνιο. Χρησιμοποιείται μια συσκευή πολλαπλών εκχυλίσεων - ένα κλειστό κύκλωμα εξάτμισης και ψύξης του διαλύτη - επιτρέποντας την εισαγωγή του τελευταίου στο προς εκχύλιση διάλυμα πολλές φορές δίνοντας έτσι στη μέθοδο πολύ υψηλά ποσοστά ανάκτησης.

Εμπλουτισμός δειγμάτων.

Αρχικά παρασκευάζεται το διάλυμα του λιγνοσουλφονικού άλατος όγκου 450 ml και ακολουθεί η προσθήκη του χλωρίου. Μια ώρα μετά, το χλώριο εξουδετερώνεται με θειοθειικό νάτριο και το διάλυμα εισάγεται στον ειδικά σχεδιασμένο γυάλινο σωλήνα, στην κορυφή του οποίου τοποθετείται γυάλινο φίλτρο. Στη συνέχεια, 300ml διχλωρομεθανίου εισάγονται σε σφαιρική φιάλη και τοποθετούνται σε θερμομανδύα. Η τελευταία συνδέεται με τον γυάλινο σωλήνα και εκείνος με ψυκτήρα. Με την εφαρμογή θέρμανσης και ροής νερού στον ψυκτήρα οι ατμοί του διαλύτη περνούν από το γυάλινο φίλτρο και εισέρχονται αργά από το προς εκχύλιση διάλυμα. Η εκχύλιση διαρκεί 24 ώρες, και στη συνέχεια το δείγμα ξηραίνεται με $MgSO_4$, φιλτράρεται και συμπυκνώνεται στο ρότορα. Τέλος ξηραίνεται με ρεύμα αζώτου, ενώ πριν από την εισαγωγή του στον αέριο χρωματογράφο προστίθεται CH_2N_2 , προκειμένου να επιτευχθεί η εστεροποίηση των οξέων .

Ανάλυση με Αέρια Χρωματογραφία / Φασματοσκοπίας Μάζας.

Στην τεχνική GC/MS ηλεκτρονικού ιονισμού που εφαρμόζεται, τα μόρια που εκλούνται από την στήλη του χρωματογράφου οδηγούνται στο θάλαμο ιονισμού, όπου ιονίζονται και θραυσματοποιούνται μετά από κρούση με δέσμη ηλεκτρονίων ενέργειας 70 eV. Τα ιόντα, μετά από την έξοδό τους από το θάλαμο ιονισμού εισέρχονται από ηλεκτρονικό ή μαγνητικό πεδίο οπότε το κάθε ιόν ανάλογα με το λόγο μάζα / φορτίο (m/z) αποκλίνει από την αρχική κατεύθυνση και έτσι διαχωρίζεται από τα υπόλοιπα.. Με τον κατάλληλο ανιχνευτή που υπολογίζει το ρεύμα των ιόντων για κάθε λόγο m/z προκύπτει το φάσμα μάζας της ένωσης.

Όσον αφορά την αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιήθηκε το ίδιο σύστημα με προηγουμένως (GC/ECD). Ως φέρον αέριο εφαρμόστηκε ήλιο 0,8 atm, ενώ το σύστημα εισαγωγής δείγματος είναι split /splitless (Grob type). Η τριχοειδής στήλη είναι HP 5 0,25 μm film thickness, 30 x 0,25 mm I.D. και καταλήγει απ' ευθείας στην πηγή ιόντων ενός εκλεκτικού ανιχνευτή μάζας Hewlett Packard (5890 model) εφοδιασμένου με κατάλληλο πρόγραμμα δεδομένων.

Συνθήκες χρωματογραφίας:

Θερμοκρασία Injector 270 °C

Πρόγραμμα θερμοκρασίας φούρνου

Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (min)	Ρυθμός °C/ min
70	1	
		10
290		5
290	30	

Συνθήκες ιονισμού :

Ενέργεια ιονισμού 70 eV

Θερμοκρασία πηγής ιόντων 195 °C

Πολλαπλασιαστής ηλεκτρονίων 1700-1800 V

Εφαρμόστηκε η Full Data Acquisition mode, με εύρος μαζών 35-590 m/z.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Ανάλυση υδρόφιλων ενώσεων.

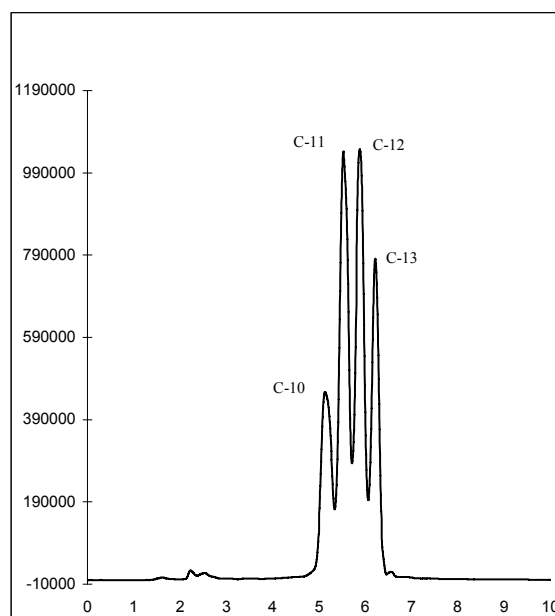
Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης για κάθε μια από τις υδρόφιλες ενώσεις που μελετώνται. Στον όρο ‘ανάλυση’ περιλαμβάνεται η μέθοδος εμπλουτισμού που εφαρμόστηκε για κάθε κατηγορία καθώς και η χρωματογραφική μελέτη για κάθε υδρόφιλη ένωση.

3.1.1. Γραμμικά άλκυλοβενζοσουλφονικά άλατα

Χρωματογραφική ανάλυση

Η χρωματογραφική ανάλυση των γραμμικών άλκυλοβενζοσουλφονικών αλάτων έδωσε την εικόνα του σχήματος 3.1. Ο διαχωρισμός των κορυφών είναι ικανοποιητικός, φαίνονται καθαρά τα τέσσερα ομόλογα. Από δεδομένα της βιβλιογραφίας [12] προκύπτει ότι είναι αρκετά δύσκολος ο πλήρης διαχωρισμός των ομολογων, η εικόνα όμως βελτιώνεται σημαντικά όταν χρησιμοποιείται μίγμα μεθανόλης / νερού ως κινητή φάση. Το πρόβλημα όμως με τη χρήση της μεθανόλης είναι ότι παρουσιάζει αρκετά μεγάλο ιξώδες όταν αναμειγνύεται με νερό, γεγονός που οδηγεί σε αρκετά μεγάλες πιέσεις στη χρωματογραφική στήλη, σε αντίθεση με το ακετονιτρίλιο που έχει σχετικά χαμηλό ιξώδες.

Όσον αφορά την επιλογή της στήλης, σε αντίθεση με την C-18 που είναι περισσότερο επιλεκτική σε υδρόφιλες ενώσεις, χρησιμοποιήθηκε η στήλη C-8. Ως επί το πλείστον η τελευταία προτιμάται διότι επιτρέπει την συνέκλουση όλων των ισομερών για κάθε ομόλογο LAS, σε μία μόνο κορυφή, αντίθετα με την C-18 που επιτρέπει το διαχωρισμό των ισομερών κάθε ομολόγου [12]. Η μέθοδος αυτή απλουστεύει τόσο τη μορφή όσο και την ποσοτικοποίηση των κορυφών, ενώ μειώνει τα όρια ανίχνευσης της ένωσης.



Σχήμα 3.1

Χρωματογράφημα πρότυπων ενώσεων.

Ο χρόνος έκλουσης των ομολόγων είναι σχετικά σύντομος, γεγονός πολύ σημαντικό για μια αναλυτική μέθοδο, διότι εξασφαλίζει την δυνατότητα πολλών επαναλήψεων σε μικρό χρονικό διάστημα. Παρόλα αυτά, μεγαλύτεροι χρόνοι ανάλυσης εξασφαλίζουν συνήθως καλύτερο διαχωρισμό. Όπως διαπιστώνεται από την εικόνα του χρωματογραφήματος ο χρόνος κατακράτησης από τη στήλη αυξάνει ανάλογα με τον αριθμό των ανθράκων στην πλευρική αλυσίδα.

Σημαντική είναι και η επίδραση του υπερχλωρικού νατρίου (NaClO_4) όσον αφορά το διαχωρισμό των ομολόγων με υγρή χρωματογραφία. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία [22] προσθήκη από 10 έως 20 g/l άλατος στην κινητή φάση βελτιώνει σημαντικά την εικόνα του χρωματογραφήματος. Υπεύθυνο δεν είναι το φαινόμενο της εξαλάτωσης (salting out effect), μείωση δηλαδή της διαλυτότητας, όπως ήταν αναμενόμενο, διότι δεν παρατηρείται σε μη ιονικές ενώσεις. Από τον Marcomini [21] προτείνεται μια αλληλεπίδραση ιόντος-ιόντος, που επηρεάζει μόνο φορτισμένα μόρια όπως τα LAS και θα έχει ως αποτέλεσμα τη διεύθετηση της γραμμικής άκυκλο αλυσίδας των LAS προς την υδρογονανθρακική αλυσίδα της στατικής φάσης.

Απόδοση μεθόδου εμπλουτισμού

Η μέθοδος απομόνωσης των γραμμικών άλκυλοβενζοσουλφονικών αλάτων από πρότυπα υδατικά διαλύματα έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα. Τα ποσοστά ανάκτησης κυμαίνονται από 80,79% για το ομόλογο με 13 άτομα άνθρακα έως και 94,82% για το C-10. Αναλυτικά, τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 3.1.

<i>Ομόλογο</i>	<i>% Απόδοση (Μέσος Όρος)</i>	<i>Τυπική Απόκλιση (N=5)</i>
<i>C-10</i>	94,82	4,2
<i>C-11</i>	90,44	9,95
<i>C-12</i>	83,57	12,8
<i>C-13</i>	80,79	13,67

(Συγκέντρωση δειγμάτων : 6,97 mg/l)

<i>Ομόλογο</i>	<i>% Απόδοση (Μέσος Όρος)</i>	<i>Τυπική Απόκλιση (N=2)</i>
<i>C-10</i>	81,16	3,3
<i>C-11</i>	86,72	3,75
<i>C-12</i>	77,57	3,82
<i>C-13</i>	61,78	13,67

(Συγκέντρωση δειγμάτων : 0,05 mg/l)

Πίνακας 3.1

Ποσοστά ανάκτησης για τα γραμμικά άλκυλοβενζοσουλφονικά άλατα.

Οι μέσοι όροι των αποδόσεων, για κάθε ομόλογο, εμφανίζονται μεγαλύτεροι για τα δείγματα που δοκιμάστηκαν με την υψηλότερη συγκέντρωση σε LAS. Επίσης, παρατηρείται μείωση του μέσου όρου απόδοσης καθώς αυξάνεται η ανθρακική

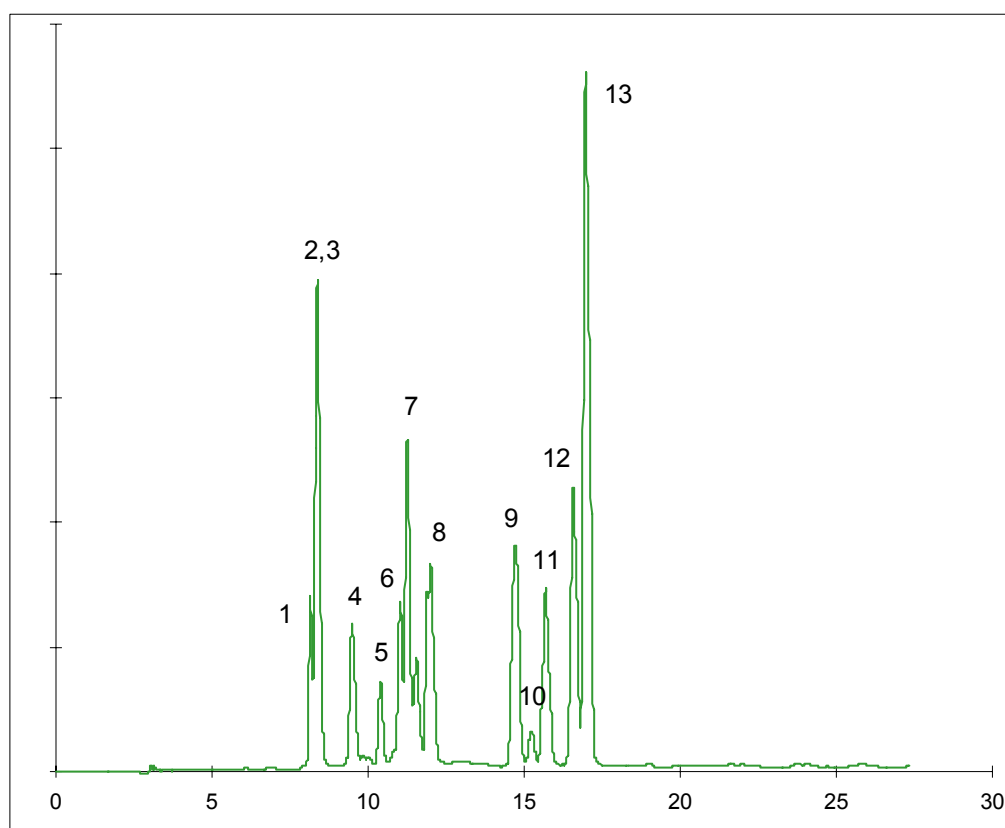
αλυσίδα του ισομερούς. Η συμπεριφορά αυτή εξηγείται από τον Marcomini [21] λόγω της ισχυρής πρόσδεσης των ανώτερων ομολόγων στο προσροφητικό υλικό του δίσκου εκχύλισης. Συχνά, στη βιβλιογραφία συστήνεται να αποφεύγεται το φιλτράρισμα των δειγμάτων διότι τα επιφανειοδραστικά έχουν την τάση να συνδέονται ισχυρά με τα σωματίδια (που κατακρατούνται στο φίλτρο) και αυτό έχει σαν συνέπεια τη σημαντική απώλεια και στα LAS [11]. Εάν όμως το φιλτράρισμα είναι αναγκαίο, έκπλυση του φίλτρου με μεθανόλη περιορίζει σημαντικά τις απώλειες [21].

3.1.2. Ναφθαλενοσουλφονικά οξέα

Χρωματογραφική ανάλυση

Ενδεικτικά χρωματογραφήματα που προκύπτουν από την ανάλυση των 12 πρότυπων ναφθαλενοσουλφονικών οξέων, φαίνονται στο σχήμα 3.2.

Με την εφαρμογή της χρωματογραφίας συζευγμένου ιόντος ανάστροφης φάσης [17] πραγματοποιείται ο διαχωρισμός των πολικών ενώσεων χωρίς να συμβαίνει διεύρυνση των κορυφών. Επίσης, ως οργανική κινητή φάση, αντί για ACN μπορεί να χρησιμοποιηθεί μίγμα μεθανόλης / ακετονιτριλίου σε ποσοστό 60:40 ή μεθανόλη 100%. Μπορεί επίσης να τροποποιηθεί η συγκέντρωση του TBA-HS προκειμένου να αντιμετωπιστεί η συνέκλωση ενώσεων, όπως περιγράφεται από τους Altenbach και Giger [17]. Αύξηση όμως της συγκέντρωσης του TBA-HS έχει σαν αποτέλεσμα την σημαντική αύξηση του χρόνου κατακράτησης και άρα τη διάρκεια της ανάλυσης [7]. Στο χρωματογράφημα 3.2 φαίνονται οι χρόνοι έκλυσης για κάθε μια από τις πρότυπες ενώσεις που δοκιμάστηκαν. Οι αριθμοί αντιστοιχούν στις ενώσεις σύμφωνα με την ακόλουθη σειρά έκλυσης:



Σχήμα 3.2

Χρωματογράφημα των ναφθαλενοσουλφονικών οξέων.

1	1 - άμινο ναφθαλένο - 5 - σουλφονικό οξύ
2	1 - άμινο ναφθαλένο - 4 - σουλφονικό οξύ
3	6 - άμινο - 1 - υδρόξυ ναφθαλένο 3 - σουλφονικό οξύ
4	1 - άμινο - 8 - υδρόξυ ναφθαλένο - 3,6 - δισουλφονικό οξύ
5	2 - άμινο ναφθαλένο - 1,5 - δισουλφονικό οξύ
6	1 - υδρόξυ ναφθαλένο - 3,6 - δισουλφονικό οξύ
7	Ναφθαλένο - 1,5 - δισουλφονικό οξύ
8	1 - υδρόξυ ναφθαλένο - 4 - σουλφονικό οξύ
9	2 - υδρόξυ ναφθαλένο - 3,6 - δισουλφονικό οξύ
10	Ναφθαλένο - 1,3,6 - τρισουλφονικό οξύ
11	2 - άμινο ναφθαλένο - 1 - σουλφονικό οξύ
12	Ναφθαλένο - 1 - σουλφονικό οξύ
13	Ναφθαλένο - 2 - σουλφονικό οξύ

Απόδοση μεθόδου εμπλουτισμού

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ναφθαλενοσουλφονικών αλάτων για τον υπολογισμό των ποσοστών ανάκτησης για κάθε μια από τις εκχυλίσεις στερεάς φάσης, πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια καμπύλης αναφοράς από πρότυπα διαλύματα. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων περιγράφονται από τους πίνακες 3.2, 3.3, 3.4 και 3.5. Ο μέχρι τώρα στόχος της έρευνας ήταν η πιστοποίηση της καλύτερης από τις μεθόδους που προτείνει η βιβλιογραφία για το καθένα από τα ναφθαλενοσουλφονικά οξέα που διατίθενται στο εργαστήριο. Λόγω της διαφορετικής υποκατάστασης, σε κάθε ένωση δικαιολογούνται οι μεγάλες κάποιες φορές αποκλίσεις από μέθοδο σε μέθοδο.

Οι Lange και Wenz [23] παρατήρησαν ότι υπάρχει μια σχέση ανάμεσα στο χρόνο έκλουσης των ενώσεων και στα ποσοστά ανακτήσεων, όσο δηλαδή αυξάνεται ο χρόνος κατακράτησης αυξάνεται και το ποσοστό εμπλουτισμού για την ένωση. Κάτι παρόμοιο παρατηρείται και εδώ (εφόσον η μέθοδοι που εφαρμόστηκαν είναι σχετικά παραπλήσιες) σε χρόνους μεγαλύτερους των 11 min.

Ομάδα 1^η : Ναφθαλενοσουλφονικά οξέα χωρίς υποκατάσταση.

Naphthalene 1,5 disulfonic acid

Μέθοδος εκχύλισης	%Μέσου Όρου Ανάκτησης	Τυπική Απόκλιση (N=3)
RP-18	105,52	3,0
Select B	102,2	3,02
Carbograph	94,3	16,19

Naphthalene 1,3,6 trisulfonic acid

Μέθοδος εκχύλισης	%Μέσου Όρου Ανάκτησης	Τυπική Απόκλιση (N=3)
RP-18	114.36	12.92
Select B	112.91	20.35
Carbograph	142.25	10.42

Naphthalene 1 sulfonic acid

Μέθοδος εκχύλισης	%Μέσου Όρου Ανάκτησης	Τυπική Απόκλιση (N=3)
RP-18	107.30	14.33
Select B	110.87	18.72
Carbograph	93.58	17.52

Naphthalene 2 sulfinic acid

Μέθοδος εκχύλισης	%Μέσου Όρου Ανάκτησης	Τυπική Απόκλιση (N=3)
RP-18	107.87	4.83
Select B	110.68	2.77
Carbograph	73.32	3.20

Πίνακας 3.2

Απόδοση μεθόδων εμπλουτισμού.

Όσον αφορά τις ενώσεις της πρώτης ομάδας όπου αλλάζει ο αριθμός και η θέση της σουλφομάδας, ενώ δεν υπάρχει υποκατάσταση, παρατηρούνται άριστες αποδόσεις και με τις τρεις στήλες διαχωρισμού.

Ομάδα 2^η: Ναφθαλενοσουλφονικά οξέα με άμινο-υποκατάσταση

Naphthalene 1 amino 5 sulfonic acid

Μέθοδος εκχύλισης	%Μέσου Όρου Ανάκτησης	Τυπική Απόκλιση (N=3)
RP-18	31.07	5.79
Select B	32.32	12.47
Carbograph	90.13	6.94

Naphthalene 4 amino 1 sulfonic acid

Μέθοδος εκχύλισης	%Μέσου Όρου Ανάκτησης	Τυπική Απόκλιση (N=3)
RP-18	30.73	4.22

Select B	33.90	12.98
Carbograph	93.93	4.20

Naphthalene 2amino 1 sulfonic acid

Μέθοδος εκχύλισης	%Μέσου Όρου Ανάκτησης	Τυπική Απόκλιση (N=3)
RP-18	87.63	16.84
Select B	91.94	7.48
Carbograph	83.56	2.64

Naphthalene 2amino 1,5 disulfonic acid

Μέθοδος εκχύλισης	%Μέσου Όρου Ανάκτησης	Τυπική Απόκλιση (N=3)
RP-18	99.81	19.69
Select B	105.32	10.46
Carbograph	72.14	7.40

Πίνακας 3.3

Απόδοση μεθόδων εμπλουτισμού.

Στην ομάδα αυτή ανήκουν τα ναφθαλενοσουλφονικά οξέα με αμινο υποκατάσταση. Εδώ οι αποδόσεις είναι φανερά μειωμένες κυρίως στα RP-18. αυτό συμβαίνει διότι λόγω στερικών παρεμποδίσεων, δεν περιέχουν πλήρως αλκυλιωμένες υδροξυλομάδες στην silica και είναι πιθανή η δημιουργία δεσμών υδρογόνου μεταξύ των ελεύθερων ομάδων υδροξυλίου και των αμινομάδων του ναφθαλενικού δακτυλίου με το πληρωτικό υλικό της στήλης να λειτουργεί ως δότης υδρογόνου. Έτσι, η πλήρης έκλυση των ενώσεων με άμινο υποκατάσταση είναι σχετικά δύσκολη και οι αποδόσεις της μεθόδου ελατώνεται. Μπορούμε επίσης να παρατηρήσουμε πως οι αποδόσεις είναι κάπως μειωμένες στα Carbograph πράγμα που εξηγείται από το γεγονός ότι αυτές οι στήλες δεν πρέπει να ξηραθούν με ρεύμα αέρα ή κενό, διότι είναι πολύ πιθανό να συμβεί οξειδωση της αμινομάδας σε νιτρομάδα. Κάτι τέτοιο είναι δυνατό να συμβεί, και εντάσσεται στο σφάλμα του αναλυτή.

Ομάδα 3^η: Ναφθαλενοσουλφονικά οξέα με υδρόξυ-υποκατάσταση.

Naphthalene 1 hydroxy 3,6 disulfonic acid

Μέθοδος εκχύλισης	%Μέσου Όρου Ανάκτησης	Τυπική Απόκλιση (N=3)
RP-18	70.92	10.48
Select B	72.03	8.61
Carbograph	48.05	4.92

Naphthalene 1 hydroxy 4 sulfonic acid

Μέθοδος εκχύλισης	%Μέσου Όρου Ανάκτησης	Τυπική Απόκλιση (N=3)
RP-18	113.46	19.67
Select B	110.61	15.80
Carbograph	94.28	0.52

Naphthalene 2 hydroxy 3,6 disulfonic acid

Μέθοδος εκχύλισης	%Μέσου Όρου Ανάκτησης	Τυπική Απόκλιση (N=3)
RP-18	137.05	7.12
Select B	129.76	10.00
Carbograph	51.07	Δεν υπολογίσθηκε

Πίνακας 3.4

Απόδοση μεθόδων εμπλουτισμού.

Στα υδρόξυ-υποκατεστημένα ναφθαλένοσουλφονικά οξέα παρατηρούνται χαμηλές αποδόσεις για τις Carbograph στήλες. Εδώ όπως ήδη έχει αναφερθεί, η κινονική δομή του πληρωτικού υλικού μπορεί να σχηματίσει δεσμούς υδρογόνου με τις υδοξυλομάδες του ναφθαλενικού δακτυλίου και να μην είναι πλέον δυνατή η έκλυση ενός ποσοστού της ένωσης.

Ομάδα 4^η: Ναφθαλενοσουλφονικά οξέα με αμινο και υδροξύ-υποκατάσταση.

Naphthalene 7 amino 4 hydroxy 2 sulfonic acid

Μέθοδος εκχύλισης	%Μέσου Όρου Ανάκτησης	Τυπική Απόκλιση (N=3)
RP-18	65.47	3.29
Select B	88.81	Δεν υπολογίσθηκε
Carbograph	56.70	Δεν υπολογίσθηκε

Naphthalene 1 amino 8 hydroxy 3,6 disulfonic acid

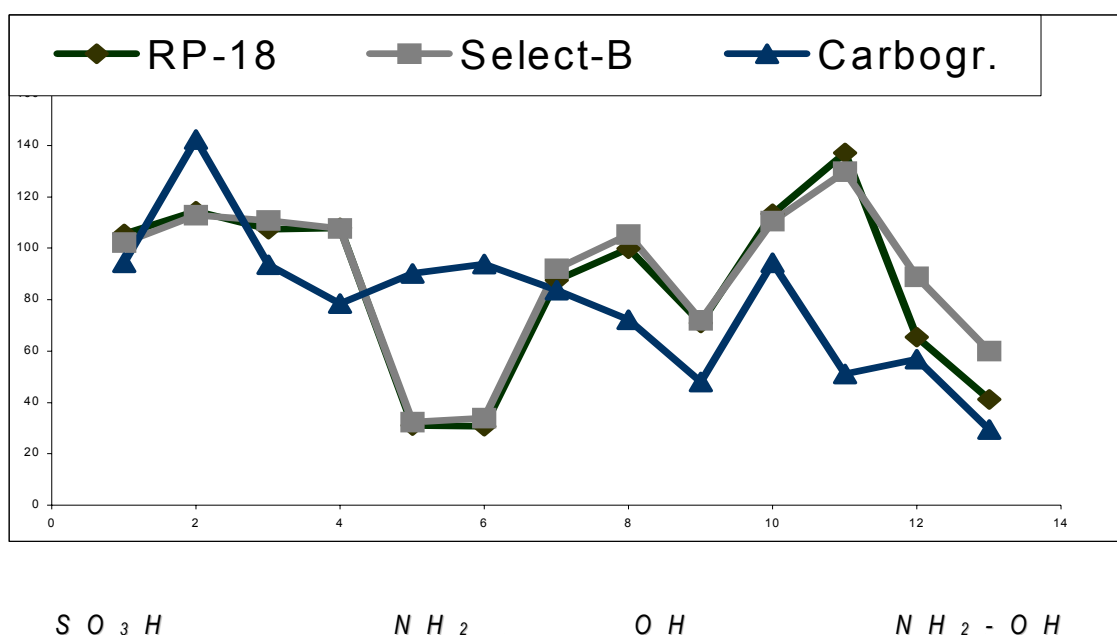
Μέθοδος εκχύλισης	%Μέσου Όρου Ανάκτησης	Τυπική Απόκλιση (N=3)
RP-18	41.19	17.06
Select B	59.92	Δεν υπολογίσθηκε
Carbograph	29.54	Δεν υπολογίσθηκε

Πίνακας 3.5

Απόδοση μεθόδων εμπλουτισμού.

Εδώ, παρατηρούνται ιδιαίτερα χαμηλές αποδόσεις για τις σύριγγες ενεργού άνθρακα, ενώ ικανοποιητικά είναι τα αποτελέσματα για τις Select B.

Οι παραπάνω τιμές συνοψίζονται στο διάγραμμα 3.3 επιτρέποντας την σύγκριση των μεθόδων εμπλουτισμού που εφαρμόστηκαν για κάθε ένωση. Συγκρίνοντας τα δεδομένα του διαγράμματος, διακρίνεται η σχετικά καλύτερη ανάκτηση στις Select B στήλες, στο μεγαλύτερο ποσοστό των ενώσεων που δοκιμάστηκαν. Ο κυριότερος λόγος της καλύτερης απόδοσης αυτού του τύπου της στήλης διαχωρισμού είναι η πλήρης αλκυλίωση των υδροξυλομάδων της silca και άρα η απουσία υποστρώματος για σχηματισμό δεσμών υδρογόνου στα αμινο υποκατεστημένα ναφθαλενοσουλφονικά οξέα.



Σχήμα 3.3

Σύγκριση ποσοστών ανάκτησης των ναφθαλενοσουλφονικών οξέων για κάθε τύπο στήλης διαχωρισμού, ανάλογα με την υποκατάσταση

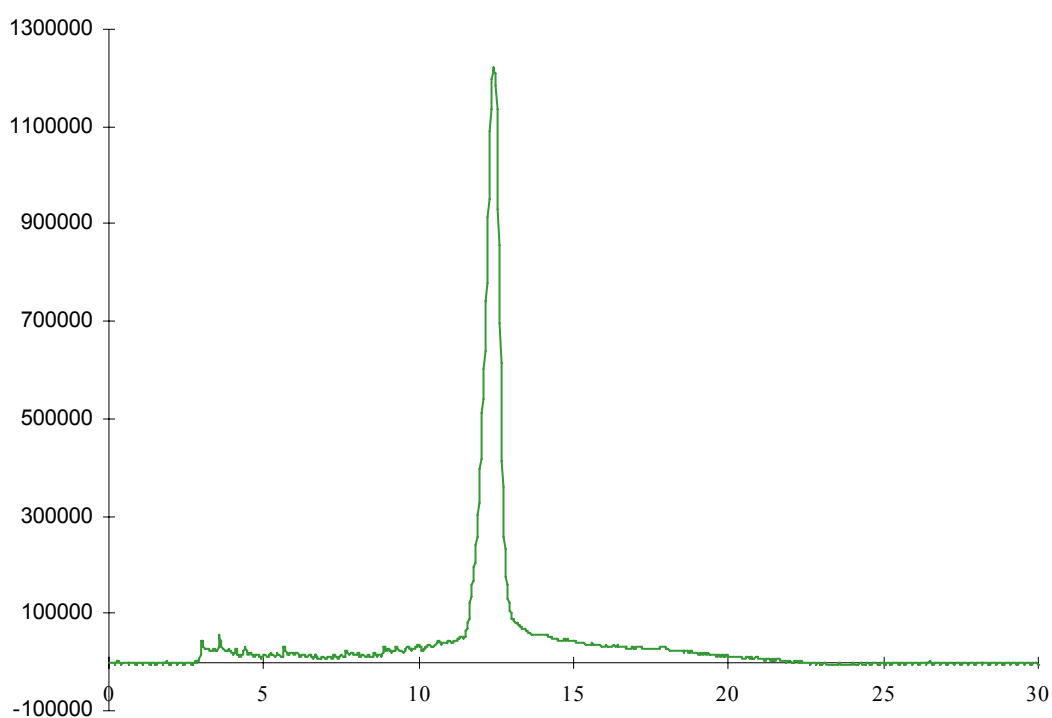
Η υδρόφοβη ομάδα C-18 των RP-18 στηλών διαχωρισμού είναι σχεδιασμένη για τον εμπλουτισμό κυρίως μη πολικών ενώσεων και συνεπώς δεν είναι ιδιαίτερα εκλεκτική για τα πολικά ναφθαλενοσουλφονικά οξέα. Η βιβλιογραφία [17] αναφέρει ότι τα NS που δεν διαθέτουν πρωτονιωμένες ομάδες ως υποκαταστάτες, εκλούνται σχετικά εύκολα με το σύστημα διαλυτών που περιγράφεται στην παράγραφο 2.1.2. Επίσης, η προετοιμασία του πληρωτικού υλικού με ασκορβικό οξύ, μειώνει κάπως την μετατροπή των κινόνων στις αντίστοιχες υδροκινόνες στις οποίες συμβαίνει μη ανιστρεπτή πρόσδεση των προς ανάλυση ενώσεων μέσω γεφυρών υδρογόνου. Εάν ακόμα οι στήλες ενεργού άνθρακα δεν ξηραθούν μετά την εκχύλιση, παρουσιάζουν αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα [17].

3.1.3. Λιγνοσουλφονικά άλατα

Χρωματογραφική ανάλυση

Τα λιγνοσουλφονικά άλατα αποτελούνται από ομάδες μορίων με μοριακά βάρη που υπερβαίνουν τις 10000 και με τις κατάλληλες συνθήκες, είναι εφικτός ο διαχωρισμός τους. Στην παρούσα περίπτωση όμως, η επιθυμητή εικόνα του LS είναι σαν μια μόνο κορυφή προκειμένου να πραγματοποιηθούν δοκιμές σταθερότητας ως προς τα μέσα απολύμανσης καθώς και δειγματοληψίες σε περιβαλλοντικά δείγματα. Παράλληλα, απλουστεύεται κατά πολύ η ανάλυση, ενώ η μέθοδος πλεονεκτεί στην ανάλυση πραγματικών δειγμάτων διότι βελτιώνει τα όρια ανίχνευσης της ένωσης.

Σύμφωνα με την χρωματογραφική μέθοδο που εφαρμόστηκε (παράγραφος 2.1.3.) λαμβάνεται, η εικόνα του λιγνοσουλφονικού άλατος που περιγράφεται στο σχήμα 3.5.



Σχήμα 3.5

Χρωματογράφημα πρότυπου διαλύματος LS.

Το λιγνοσουλφονικό άλας εμφανίζεται γύρω στα 12 λεπτά με το συγκεκριμένο πρόγραμμα, που είναι σχετικά σύντομος χρόνος. Παράλληλα, το σχήμα της κορυφής είναι απόλυτα συμμετρικό, δεν παρουσιάζει ώμους (shoulders) ή διεύρυνση (broadening) δικαιολογώντας την επιλογή του προγράμματος έκλυσης.

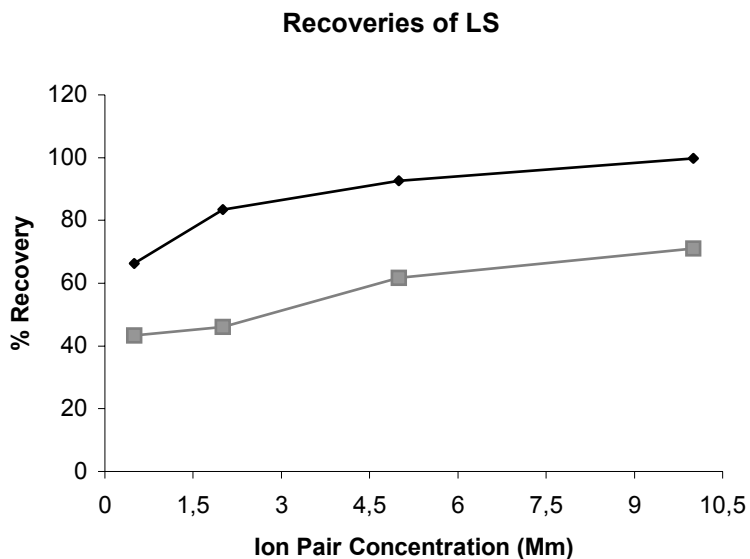
Απόδοση μεθόδου εμπλουτισμού

Ανάπτυξη των προτεινόμενων μεθόδων εμπλουτισμού περιβαλλοντικών δειγμάτων σε λιγνοσουλφονικά άλατα, από τη βιβλιογραφία, έδωσαν αποτελέσματα που συνοψίζονται στον πίνακα 3.6.

<i>Στήλη Διαχωρισμού</i>	<i>Συγκέντρωση TBABr</i>	<i>Όγκος εκχύλισης</i>	<i>Ανάκτηση</i>	<i>Τυπική απόκλιση</i>
RP-18	0.5 mM	200 ml	43.38%	3.92 (N=5)
RP-18 select-B	0.5 mM	200 ml	66.33%	2.81 (N=3)
RP-18	2.0 mM	500 ml	46.12%	6.83 (N=3)
RP-18 select-B	2.0 mM	500 ml	83.43%	7.32 (N=3)
RP-18	5.0 mM	500 ml	61.70%	2.25 (N=3)
RP-18 select-B	5.0 mM	500 ml	92.60%	6.78 (N=3)
RP-18	5.0 mM	1000 ml	65.15%	1.89 (N=3)
RP-18 select-B	5.0 mM	1000 ml	93.82%	1.64 (N=3)
RP-18	10.0 mM	1000 ml	71.09%	3.83 (N=3)
RP-18 select-B	10.0 mM	1000 ml	99.69%	5.24 (N=3)

Πίνακας 3.6

Ποσοστά ανάκτησης του λιγνοσουλφονικού άλατος για κάθε τύπο στήλης διαχωρισμού.[6]



Σχήμα 3.6

Εξάρτηση της απόδοσης της εκχύλισης από την συγκέντρωση του ιονικού ζεύγους και τον τύπο της στήλης.

[6]

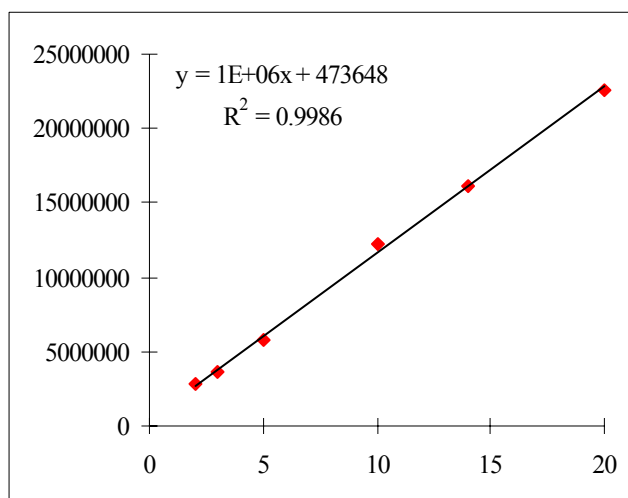
Τα αποτελέσματα περιγράφονται γραφικά στο σχήμα 3.6, ενώ λαμβάνονται τα εξής συμπεράσματα:

- I. Η συγκέντρωση του ιονικού ζεύγους (TBABr) παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στο ποσοστό ανάκτησης του λιγνοσουλφονικού άλατος. Όπως φαίνεται από το σχήμα και στις δύο στήλες διαχωρισμού που χρησιμοποιήθηκαν αύξηση της συγκέντρωσης του ιονικού ζεύγους, συνεπάγεται αύξηση στο ποσοστό ανάκτησης της ένωσης.
- II. Συγκρίνοντας τις αποδόσεις ανάκτησης για κάθε μια από τις στήλες, επιλέγεται η RP-18 Select B σε όλες τις περιπτώσεις.

Υπολογισμός Ορίου Ανίχνευσης

Προκειμένου να υπολογισθεί το όριο ανίχνευσης και το όριο ποσοτικοποίησης του οργάνου, αναλύθηκαν στην HPLC, 8 συνεχείς ενέσεις πρότυπου διαλύματος 5 ppm λιγνοσουλφονικού άλατος. Η ποσότητα του τελευταίου υπολογίζεται με χρήση μιας καμπύλης αναφοράς 2, 3, 5, 10, 14 και 20 ppm. Στη συνέχεια υπολογίσθηκε η τυπική

απόκλιση των μετρήσεων και για όριο εμπιστοσύνης της τάξης του 98% υπολογίσθηκε το όριο ανίχνευσης και το όριο ποσοτικοποίησης LOD και LOQ.



Σχήμα 3.8

Καμπύλη αναφοράς [6]

3 ppm (Ποσότητα 60 ng)	Area	Ποσότητα σε ng που εισήχθησαν στο όργανο
1 ^η μέτρηση	4130093	73.1
2 ^η μέτρηση	3664781	63.8
3 ^η μέτρηση	3447320	59.5
4 ^η μέτρηση	3569810	61.9
5 ^η μέτρηση	3833647	67.2
6 ^η μέτρηση	3529369	61.1
7 ^η μέτρηση	3435384	59.2
8 ^η μέτρηση	3862755	67.8
	Τυπική Απόκλιση	4.8
LOD	3 x Τυπική Απόκλιση	14.4
LOQ	10 x Τυπική Απόκλιση	48

Πίνακας 3.7

Υπολογισμός ορίου ανίχνευσης και ορίου ποσοτικοποίησης [6]

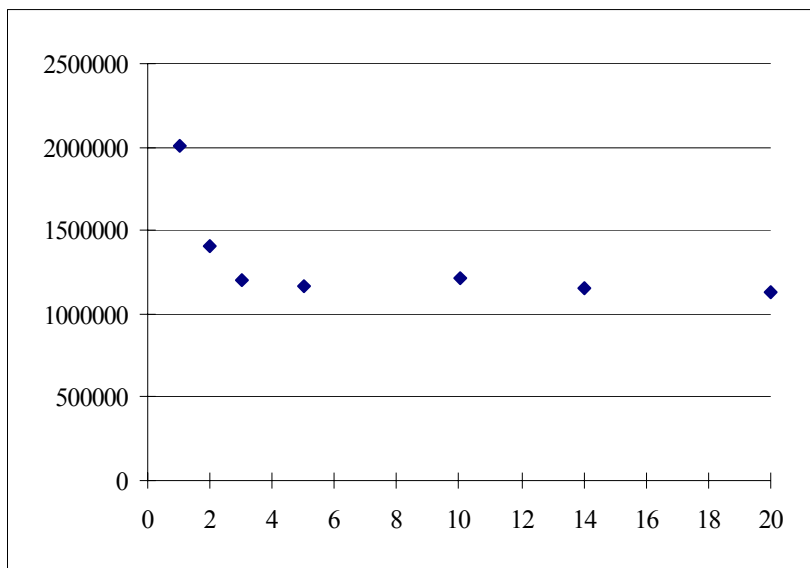
Οι τιμές του πίνακα 3.7 δείχνουν πολύ ικανοποιητικά όρια ανίχνευσης του οργάνου, λαμβάνοντας υπ'οψιν ότι η ένωση που μελετάται είναι ιδιαίτερα μεγαλομοριακή και σε δεδομένο όγκο περνάει λιγότερα μόρια στο όργανο. Συνεπώς, εκ' των προτέρων δεν αναμένονται υψηλά όρια ανίχνευσης.

Γραμμικότητα – Επαναληψιμότητα

Υπολογίσθηκε η γραμμικότητα της χρωματογραφικής ανάλυσης. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα που ακολουθεί βρέθηκε ικανοποιητική σε ποσότητες άνω των 2,5 ppm. Για τον υπολογισμό χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του παράγοντα αντίδρασης. Σύμφωνα με την τελευταία, καθορίζεται ο παράγοντας για κάθε μετρούμενη συγκέντρωση και στη συνέχεια κατασκευάζεται το διάγραμμα του παράγοντα ως προς τη συγκέντρωση του αναλυτή. Ο παράγοντας αντίδρασης υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$RF = DR / C$$

Όπου DR ο παράγοντας αντίδρασης του ανιχνευτή και C η συγκέντρωση.



Σχήμα 3.7

Διάγραμμα γραμμικότητας της καμπύλης αναφοράς. [6]

Προκειμένου να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα της μεθόδου ανάλυσης, εισήχθησαν στο όργανο αρκετά δείγματα 30 ppm πρότυπου διαλύματος λιγνосуλφονικού άλατος σε διάστημα δύο μηνών. Στον πίνακα 3.8 φαίνονται αναλυτικά τα αποτελέσματα:

30 ppm LS	Περιοχή Ολοκλήρωσης	Χρόνος κατακράτησηςRt
1 ^η μέτρηση	28316450	12.367
2 ^η μέτρηση	25687192	12.400
3 ^η μέτρηση	30715196	12.317
4 ^η μέτρηση	30346540	12.467
5 ^η μέτρηση	31340518	12.383
6 ^η μέτρηση	29405544	12.417
7 ^η μέτρηση	28593156	12.483
8 ^η μέτρηση	26943172	12.433
9 ^η μέτρηση	28720744	12.45
10 ^η μέτρηση	26245336	12.333
11 ^η μέτρηση	29497620	12.25
12 ^η μέτρηση	25348158	12.25
13 ^η μέτρηση	28251828	12.267
Μέσος Όρος	28416266	12.371
Τυπική Απόκλιση	1906466 (2.013 ppm)	0.081

Πίνακας 3.8

Επαναληψιμότητα τιμών.[6]

Η τυπική απόκλιση των τιμών του πίνακα 3.8 δίνει μια ένδειξη για την επαναληψιμότητα της μεθόδου. Το μέγεθος είναι της τάξης του 10^{-2} γεγονός που δηλώνει ότι στο διάστημα των δύο μηνών όπου πραγματοποιήθηκαν οι ενέσεις, το όργανο 'βλέπει' τα 30 ppm της ένωσης με τον ίδιο ακριβώς τρόπο. Ο έλεγχος της επαναληψιμότητας της μεθόδου είναι αναγκαίος σε κάθε αναλυτική διαδικασία διότι διασφαλίζει την ποιότητα των αποτελεσμάτων. Αν για παράδειγμα η τυπική απόκλιση των τιμών βρεθεί σχετικά μεγάλη (μεγαλύτερη από τη μονάδα) τότε θα πρέπει να

ελεγχθεί η διαδικασία που ακολουθείται προκειμένου να επιλυθεί το υπάρχον πρόβλημα.

3.2 Δραστικότητα υδρόφιλων ενώσεων ως προς τα μέσα απολύμανσης

Δεδομένου ότι η χλωρίωση είναι η συνηθέστερη μέθοδος απολύμανσης των υδάτων και η πλέον εφαρμοζόμενη, στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται τα πειράματα κάθε κατηγορίας ενώσεων με το χλώριο, ώστε να ελεγχθεί η σταθερότητά τους ως προς αυτό.

3.2.1. Γραμμικά άλκυλοβενζοσουλφονικά άλατα.

Προκειμένου πιστοποιηθεί το κατά πόσο η χλωρίωση επιδρά στην αποδόμηση του LAS πραγματοποιήθηκαν κάποια πειράματα προσθήκης υποχλωριώδους νατρίου και αερίου διοξειδίου του χλωρίου σε υδατικά διαλύματα της ένωσης. Επιλέχθηκε το ομόλογο με οκτώ άτομα άνθρακα στην πλευρική αλυσίδα, ενώ ο χρόνος επαφής με το απολυμαντικό κυμάνθηκε από μισή έως δύο ώρες. Η επιλογή του συγκεκριμένου ομολόγου οφείλεται στο λόγο ότι είναι το μοναδικό που είναι διαθέσιμο στο εμπόριο απαλλαγμένο από προσμίξεις άλλων ομολόγων, πράγμα που απλουστεύει τον προσδιορισμό μετά την ολοκλήρωση της χλωρίωσης.

Συγκέντρωση LAS (mg/l)	δ/τος	Συγκέντρωση NaClO ₄ (mg/l)	Χρόνος αντίδρασης (hours)	Συγκέντρωση LAS μετά την αντίδραση (mg/l)
2		21,9	0,5	1,940
2		21,9	1	Αμετάβλητο
2		21,9	2	Αμετάβλητο

(N=3), Τυπική Απόκλιση = 0,0179

Συγκέντρωση LAS (mg/l)	δ/τος	Συγκέντρωση ClO ₂ (mg/l)	Χρόνος αντίδρασης (hours)	Συγκέντρωση LAS μετά την αντίδραση (mg/l)
0,602		22,9	0,5	1,564
0,602		22,9	1	Αμετάβλητο
0,602		22,9	2	Αμετάβλητο

(N=3), Τυπική Απόκλιση = 0,0353

Όπως φαίνεται από τα πειραματικά δεδομένα, τα γραμμικά άλκυλοβενζοσουλφονικά άλατα δεν δείχνουν να αντιδρούν με το χλώριο ή το διοξείδιο του χλωρίου. Ανατρέχοντας στη δομή των ενώσεων αυτών, όσον αφορά την υποκατάσταση από το χλώριο, φαίνεται ότι ο αρωματικός δακτύλιος ενεργοποιείται αφ' ενός από την άλκυλομάδα, απενεργοποιείται όμως ισχυρά από την από την σουλφομάδα. Συνεπώς, δεν ευνοείται η ηλεκτρόφιλη αρωματική υποκατάσταση από το Cl⁺, ενώ αρνητικά συμβάλλουν και οι στεरिकές παρεμποδίσεις του μορίου στο διάλυμα.

Η αδράνεια των γραμμικών άλκυλοβενζοσουλφονικών αλάτων ως προς το χλώριο αποτελεί συγχρόνως και Όπως φαίνεται από τα πειραματικά δεδομένα, τα γραμμικά άλκυλοβενζοσουλφονικά άλατα δεν δείχνουν να αντιδρούν με το χλώριο ή το διοξείδιο του χλωρίου. Ανατρέχοντας στη δομή των ενώσεων αυτών, όσον αφορά την υποκατάσταση από το χλώριο, φαίνεται ότι ο αρωματικός δακτύλιος ενεργοποιείται αφ' ενός από την άλκυλομάδα, απενεργοποιείται όμως ισχυρά από την από την σουλφομάδα. Συνεπώς, δεν ευνοείται η ηλεκτρόφιλη αρωματική υποκατάσταση από το Cl⁺, ενώ αρνητικά συμβάλλουν και οι στερικές παρεμποδίσεις του μορίου στο διάλυμα.

Η αδράνεια των γραμμικών άλκυλοβενζοσουλφονικών αλάτων ως προς το χλώριο αποτελεί συγχρόνως και μια σοβαρή ένδειξη για την συμπεριφορά των ενώσεων αυτών στην δεξαμενή χλωρίωσης των σταθμών επεξεργασίας λυμάτων. Φαίνεται ότι τα LAS δεν θα παρουσιάζουν καμία μεταβολή πριν και μετά την εισοδό τους από το τελευταίο στάδιο της επεξεργασίας των υδάτων.

σοβαρή ένδειξη για την συμπεριφορά των ενώσεων αυτών στην δεξαμενή χλωρίωσης των σταθμών επεξεργασίας λυμάτων. Φαίνεται ότι τα LAS δεν θα παρουσιάζουν καμία μεταβολή πριν και μετά την εισοδό τους από το τελευταίο στάδιο της επεξεργασίας των υδάτων.

3.2.2. Ναφθαλενοσουλφονικά οξέα

Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν προκειμένου να ελεγχθεί η δραστηριότητα των ναφθαλενοσουλφονικών οξέων με το χλώριο παρουσιάζονται διαγραμματικά .

- *1,5 ναφθαλενοσουλφονικό οξύ*

Συγκέντρωση δείγματος (ppm)	Συγκέντρωση NaOCl ppm	Χρόνος αντίδρασης (hour)	Προσθήκη θειοθειικού
30	5	1,5	Ναι
30	30	1,5	Ναι
30	100	1,5	Ναι
30	-	1,5	Όχι

- *1 άμινο ναφθαλενοσουλφονικό οξύ*

Συγκέντρωση δείγματος (ppm)	Συγκέντρωση NaOCl ppm	Χρόνος αντίδρασης (hour)	Προσθήκη θειοθειικού
30	30	1,5	Ναι
30	30	1,5	Όχι

Πίνακας 3.10

Χλωρίωση 1,5 ναφθαλενοσουλφονικού οξέος και 1 άμινο ναφθαλενοσουλφονικού οξέος.

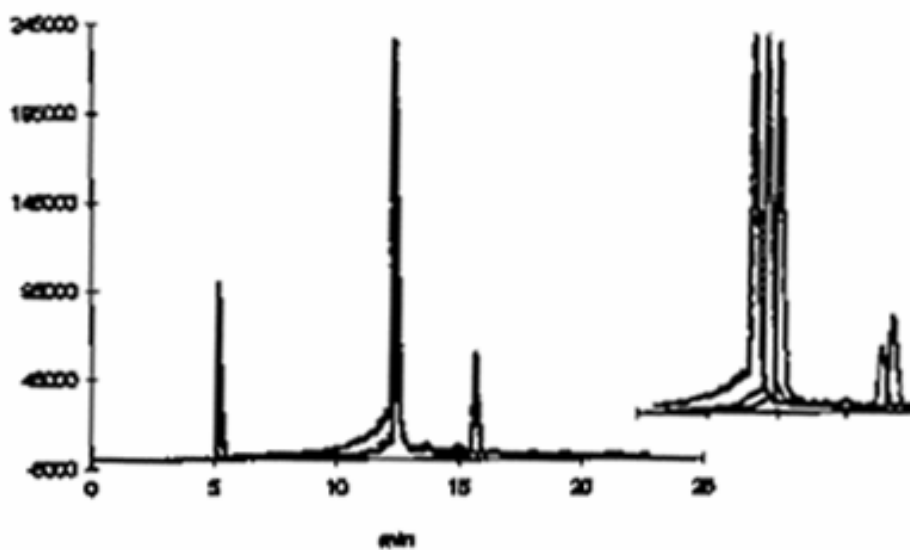
Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε με υγρή χρωματογραφία και ανίχνευση UV / Fluorescence όπως περιγράφεται στο προηγούμενο κεφάλαιο και η διαδικασία είναι κοινή με εκείνη που περιγράφεται σε προηγούμενη παράγραφο.

Πρόγραμμα έκλυσης

Στάδιο	Χρόνος (min)	%A	%B
Έναρξη	0	10	90
1	5	20	80
2	30	40	60
3	40	10	90

Flow rate 1,5 ml/min

Στα σχήματα 3.9 και 3.10 παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα πριν και μετά την αντίδραση των ενώσεων με το χλώριο.



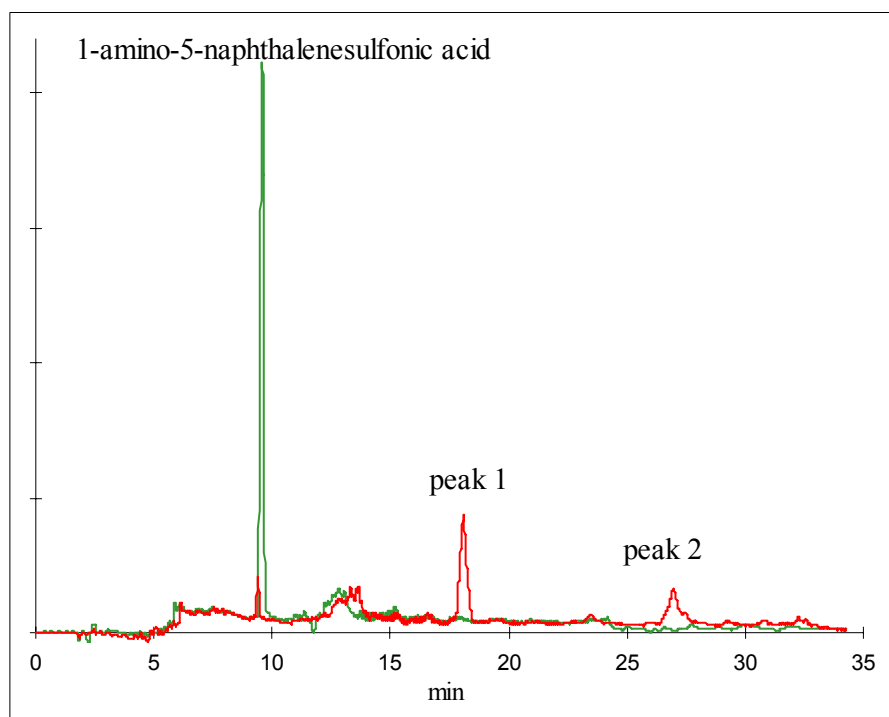
Σχήμα 3.9

1,5 NDS πριν και μετά τη χλωρίωση

Μπλέ χρώμα : πρότυπο

Πράσινο χρώμα : πριν τη χλωρίωση

Κόκκινο χρώμα : μετά τη χλωρίωση

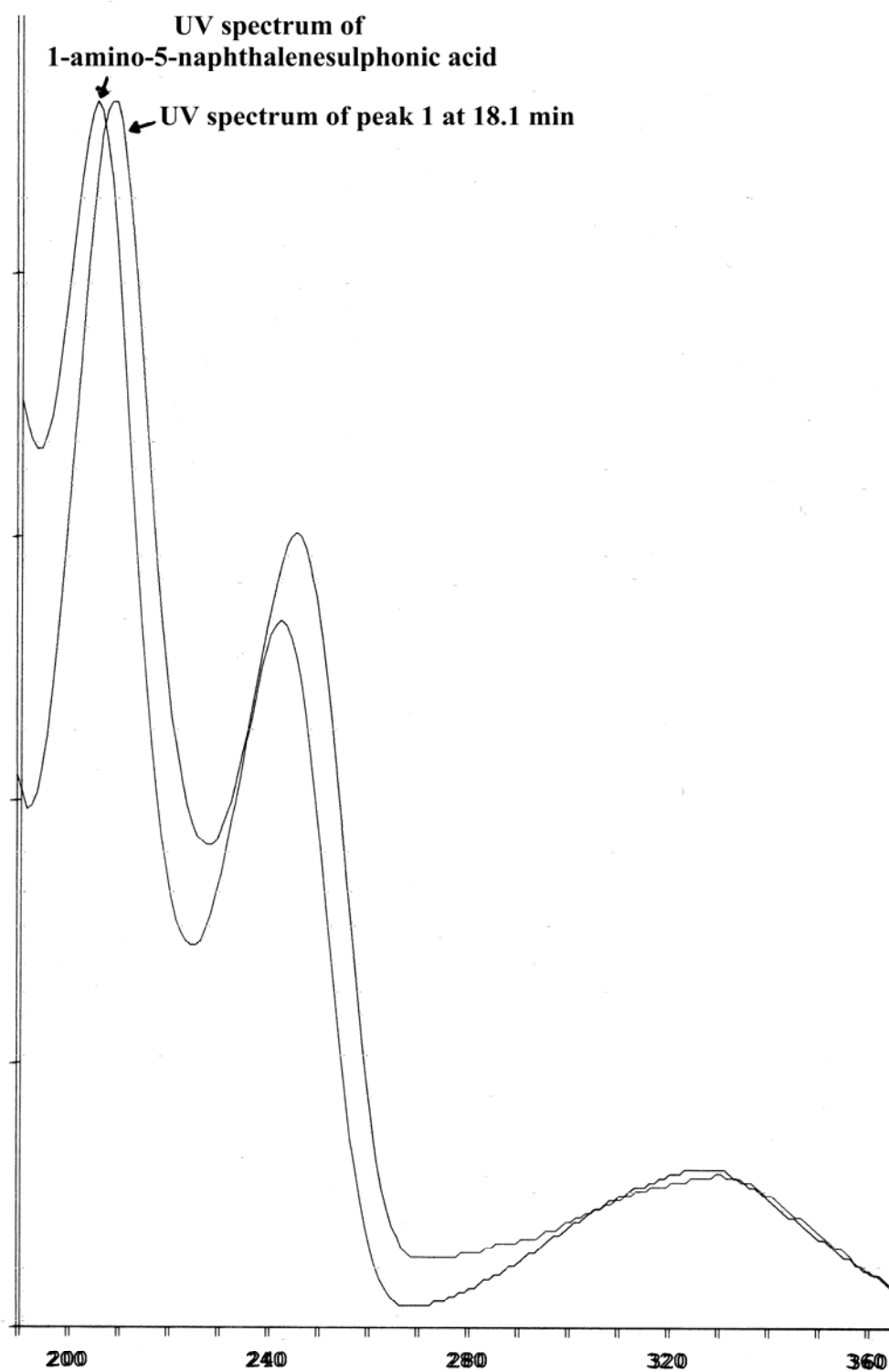


Σχήμα 3.10

1- αμινο -5 - ναφθαλενοσουλφονικό οξύ πριν και μετά τη χλωρίωση.

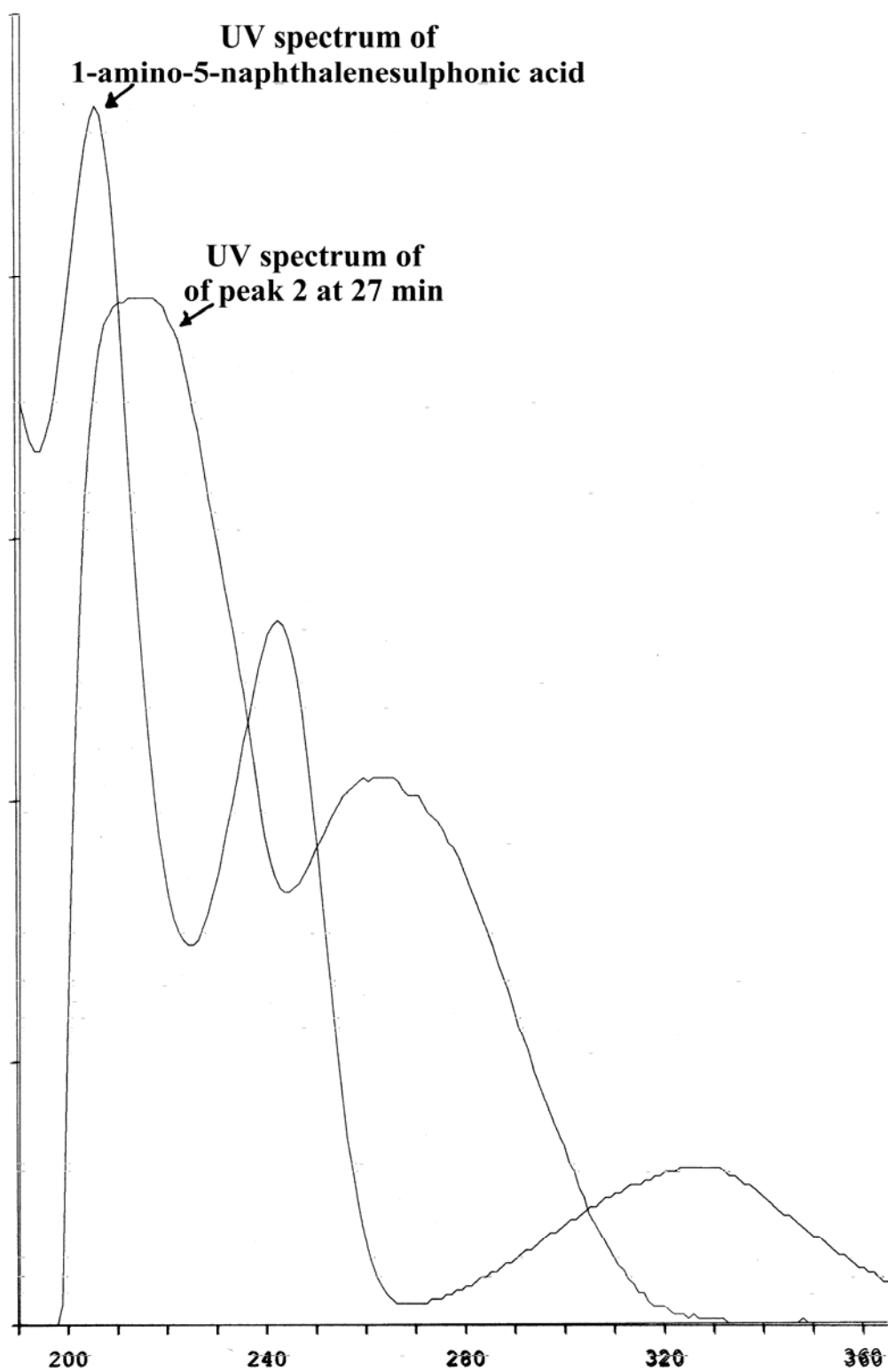
Οι κορυφές των ενώσεων πριν τη χλωρίωση παριστάνονται στα χρωματογραφήματα με πράσινο χρώμα, ενώ με κόκκινο χρώμα παριστάνονται οι κορυφές των ενώσεων μετά τη χλωρίωση. Όπως φαίνεται από τις εικόνες των χρωματογραφημάτων, το 1,5 ναφθαλένοσουλφονικό οξύ είναι αδρανές ως προς το χλώριο ακόμα και σε μεγάλες συγκεντρώσεις χλωρίου (100 mg/l). Είναι λοιπόν φανερό πως σε αυτό το μόριο δεν συμβαίνει καμία απολύτως αντίδραση υποκατάστασης.

Αντίθετα το 1 άμινο 5 ναφθαλένοσουλφονικό οξύ αντιδρά σχεδόν ποσοτικά, ενώ προκύπτουν δύο νέες κορυφές στα 18,1 min και 27 min της έκλουσης. Κατά πάσα πιθανότητα οι καινούριες ενώσεις είναι προϊόντα της υποκατάστασης του χλωρίου στον αρωματικό δακτύλιο διότι λόγω της παρουσίας της αμινομάδας αυξάνεται η πυρηνόφιλη ικανότητα του δακτυλίου μέσω συζυγιακού φαινομένου. Στα σχήματα 3.11 και 3.12 παρουσιάζονται τα φάσματα ορατού των δύο κορυφών συγκριτικά με εκείνο του 1 άμινο 5 ναφθαλένοσουλφονικού οξέος.



Σχήμα 3.11

Σύγκριση UV φασμάτων του 1-άμινο 5-ναφθαλένοσουλφονικού οξέος με την νέα κορυφή στα 18,1 min.



Σχήμα 3.12

Σύγκριση UV φασμάτων του 1-άμινο 5-ναφθαλένοσουλφονικού οξέος με την νέα κορυφή στα 27 min.

Το ενδιαφέρον της μελέτης επικεντρώθηκε στην συμπεριφορά των μη-υποκατεστημένων μονομερών ναφθαλενοσουλφονικών οξέων ως προς το χλώριο, όμοια όμως αναμένεται να είναι και η συμπεριφορά του πολυμερούς (SNFC) καθώς οι μονομερείς ενώσεις από όπου προκύπτει, στερούνται υποκατάστασης. Για το λόγο αυτό, δεν πραγματοποιείται περαιτέρω μελέτη για τα προϊόντα της χλωρίωσης των υποκατεστημένων μονομερών.

3.2.3. Λιγνοσουλφονικά άλατα

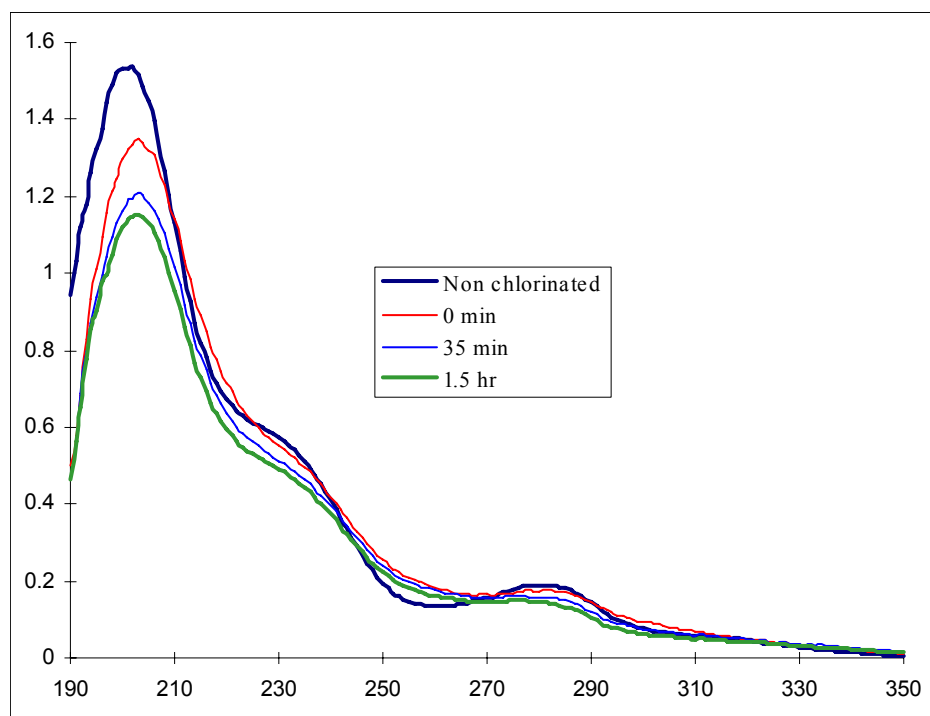
Το λιγνοσουλφονικό άλας περιέχει ομάδες τέτοιες, ώστε να ευνοείται η υποκατάσταση από το χλώριο, όπως έγινε ήδη γνωστό και έτσι, έλαβαν χώρα κάποια πρώτα πειράματα τα αποτελέσματα των οποίων θα συνέβαλλαν στον περαιτέρω σχεδιασμό της έρευνας.

A. Ανάλυση με φασματοφωτομετρία UV/VIS.

Στο σχήμα 3.13 φαίνεται η μεταβολή της εικόνας του φάσματος UV του λιγνοσουλφονικού άλατος 30 mg/l μετά την προσθήκη χλωρίου συγκέντρωσης 10mg/l για διάφορους χρόνους αντίδρασης που δοκιμάστηκαν.

Η απορρόφηση του βενζολικού πυρήνα λαμβάνει χώρα στα 201nm που είναι και το μέγιστο της απορρόφησης. Μετά την προσθήκη χλωρίου παρατηρείται σημαντική μείωση της έντασης της απορρόφησης, καθώς και μικρή μετατόπιση σε υψηλότερα μήκη κύματος.

Με τη χλωρίωση μειώνονται οι αρωματικές ομάδες στο μόριο και έτσι παρατηρείται η μείωση στην ένταση της απορρόφησης. Επίσης, λόγω της υποκατάστασης του χλωρίου παρατηρείται η μετατόπιση σε υψηλότερα μήκη κύματος.



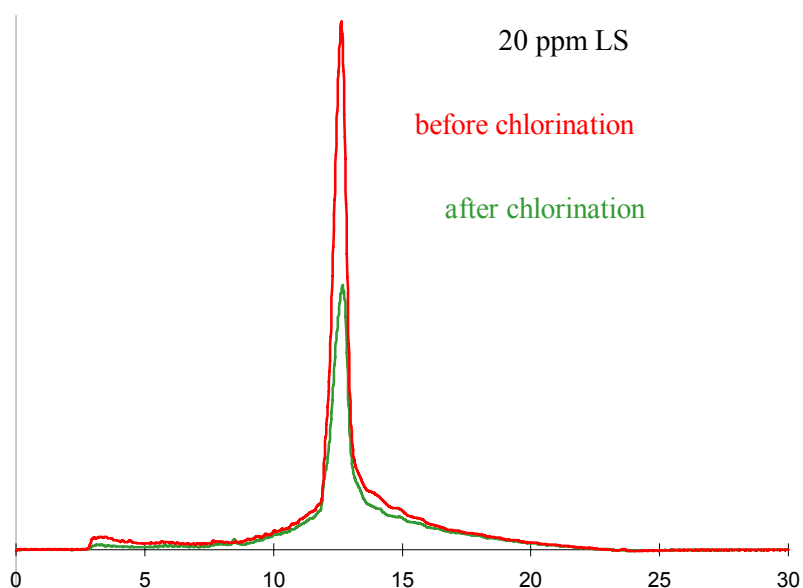
Σχήμα 3.13

Μεταβολή του UV φάσματος του λιγνοσουλφονικού άλατος μετά τη χλωρίωση σε διάφορους χρόνους.

B. Ανάλυση με Υγρή Χρωματογραφία.

- I. Στην ομάδα των πειραμάτων που ακολουθεί, έγινε χλωρίωση τριών υδατικών διαλυμάτων του λιγνοσουλφονικού άλατος (20, 30 και 40 ppm) με 10 ppm απολυμαντικού. Ο χρόνος της αντίδρασης ήταν σταθερά 1 ώρα, ενώ ακολούθησε προσθήκη θειοθειικού νατρίου.

Συγκέντρωση LS (mg/l)	Συγκέντρωση NaClO (mg/l)	Χρόνος Αντίδρασης (hour)	Μετά την αντίδραση (mg/l)
20	10	1	10.37
30	10	1	12.73
40	10	1	13.80



Σχήμα 3.14

Χρωματογράφημα του λιγνοσουλφονικού άλατος πριν και μετά τη χλωρίωση.

- Π. Στα πειράματα που ακολουθούν παρέμεινε σταθερή η συγκέντρωση του διαλύματος του λιγνοσουλφονικού άλατος (10 ppm) και του απολυμαντικού (5 ppm) και παρατηρήθηκε η μεταβολή της κορυφής του LS με τη μεταβολή του χρόνου χλωρίωσης από 30sec σε 5 min και 10 min. Εδώ επιλέχθηκαν μικρότερες συγκεντρώσεις με σκοπό να γίνει κατά κάποιο τρόπο προσομοίωση περιβαλλοντικών συνθηκών.

Συγκέντρωση του LS (mg/l)	Συγκέντρωση NaClO (mg/l)	Χρόνος αντίδρασης (min)	Συγκέντρωση του LS μετά την αντίδραση (mg/l)
10	5	0.5	4.74
10	5	5	1.501
10	5	10	0.99

III. Τα παρακάτω πειράματα δείχνουν μια σαφή σχέση μεταξύ της αποδόμησης του λιγνοσουλφονικού άλατος και της συγκέντρωσης του απολυμαντικού, για σταθερή συγκέντρωση του χρόνου χλωρίωσης (30 sec) και του LS (10 ppm).

Συγκέντρωση του LS (mg/l)	Συγκέντρωση NaClO (mg/l)	Χρόνος αντίδρασης (sec)	Συγκέντρωση του LS μετά την αντίδραση (mg/l)
10	0.5	30	9.33
10	1	30	8.66
10	3	30	7.9

IV. Στα πειράματα που ακολουθούν, η συγκέντρωση του LS παρέμεινε σταθερή (10 ppm) το ίδιο και ο χρόνος αντίδρασης (5 min).

Συγκέντρωση του LS (mg/l)	Συγκέντρωση NaClO (mg/l)	Χρόνος Αντίδρασης (min)	Συγκέντρωση του LS μετά την αντίδραση (mg/l)
10	0.5	5	9.16
10	1	5	7.85
10	3	5	7.5

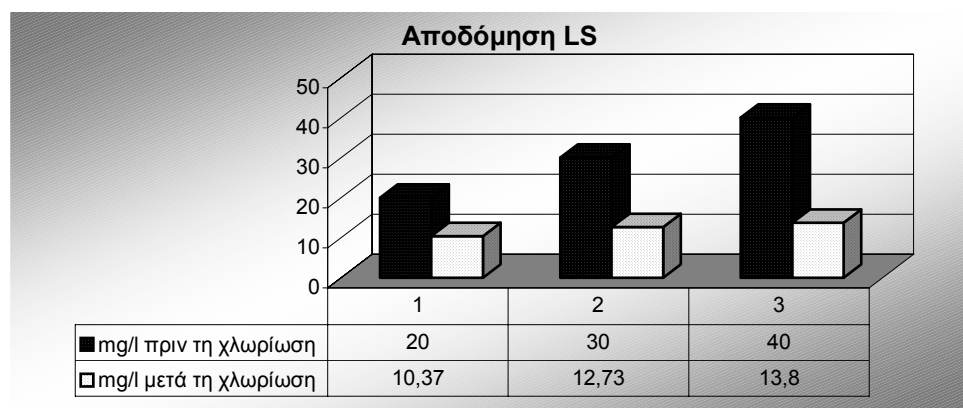
Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με πρότυπα διαλύματα του λιγνοσουλφονικού άλατος, ο στόχος ήταν να παρατηρηθεί η συμπεριφορά του πολυμερούς κατά την διαδικασία απολύμανσης των υδάτων με χλώριο. Ύστερα από κάποιες ενδεικτικές δοκιμές που έδειχναν σαφή αποδόμηση του LS παρουσία του χλωρίου, πραγματοποιήθηκαν μεταβολές των συνθηκών της αντίδρασης, κρατώντας σταθερές όλες τις παραμέτρους εκτός από μία κάθε φορά.. Με τον τρόπο αυτό έγινε δυνατή η παρατήρηση της επίδρασης κάθε παραμέτρου όπως ο χρόνος της χλωρίωσης, η συγκέντρωση του απολυμαντικού ή του LS, στην αποδόμηση του πολυμερούς.

Στους πίνακες 3.15 – 3.18 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών, καθώς και η επεξεργασία των αντίστοιχων μετρήσεων.

I. Επίδραση συγκέντρωσης του LS

Συγκέντρωση LS (mg/l)	Συγκέντρωση NaClO (mg/l)	Χρόνος (hour)	Μετά την αντίδραση (mg/l)	Τυπική Απόκλιση (N=3)	% Μείωση LS
20	10	1	10.37	±0.24	48.64
30	10	1	12.73	±0.22	57.97
40	10	1	13.80	±0.28	65.82

Από τις παραπάνω μετρήσεις φαίνεται ξεκάθαρα η αποδόμηση του LS κατά την απολύμανση. Εδώ εφαρμόστηκαν υψηλές συγκεντρώσεις δείγματος, καθώς και μεγάλοι χρόνοι αντίδρασης.



Σχήμα 3.15

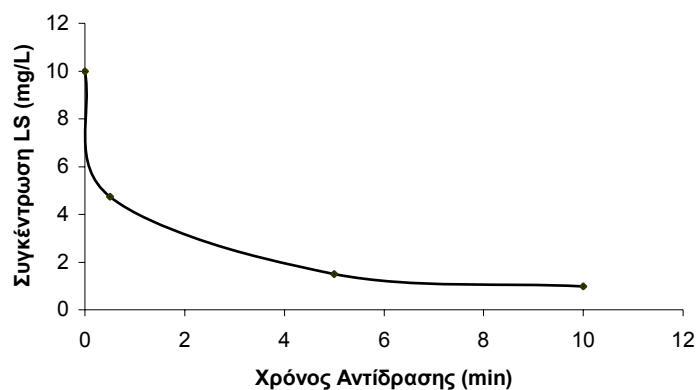
Αποδόμηση του LS κατά την απολύμανση με χλώριο.

Από το διάγραμμα, γίνεται φανερό πως καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του λιγνοσουλφονικού άλατος, η ένωση εμφανίζει μεγαλύτερη δραστηριότητα προς το χλώριο. Αυξανόμενης δηλαδή της συγκέντρωσης, αυξάνονται οι θέσεις υποκατάστασης από το χλώριο και άρα η αποικοδόμηση του LS.

II. Επίδραση του χρόνου αντίδρασης

Συγκέντρωση LS (mg/l)	Συγκέντρωση NaClO (mg/l)	Χρόνος (min)	Μετά την αντίδραση (mg/l)	Τυπική Απόκλιση (N=3)	% Μείωση LS
10	5	0.5	4.74	± 0,25	52.3
10	5	5	1.501	± 0,22	84.99
10	5	10	0.99	± 0,23	90.1

Τελική συγκέντωση LS ως προς χρόνο
χλωρίωσης



Σχήμα 3.16

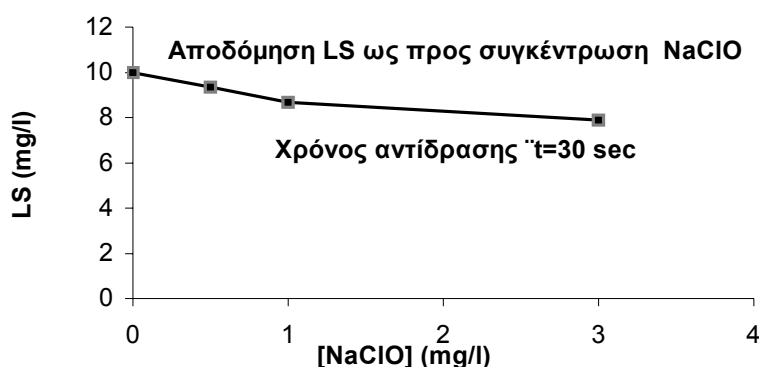
Αποδόμηση του LS ως προς το χρόνο χλωρίωσης.

Στην προκειμένη περίπτωση είναι εμφανής η επίδραση του χρόνου αντίδρασης στην αποδόμηση του λιγνοσουλφονικού άλατος. Παρατηρείται πως η αντίδραση του LS με το χλώριο ξεκινάει από τα πρώτα κιόλας δευτερόλεπτα που έρχονται σε επαφή. Αξίζει να σημειωθεί ότι μόλις στα πρώτα 30 '' απέμεινε το 50% του LS. Μετά τα 10 λεπτά της αντίδρασης, έχει ήδη αντιδράσει το 90% της ένωσης.

III. Επίδραση συγκέντρωσης του NaOCl

Συγκέντρωση LS (mg/l)	Συγκέντρωση NaClO (mg/l)	Χρόνος (sec)	Μετά την αντίδραση (mg/l)	Τυπική Απόκλιση (N=3)	% Μείωση LS
10	0,5	30	9.33	± 0,30	6.7
10	1	30	8.66	± 0,25	13.4
10	3	30	7.9	± 0,28	21

Στα παραπάνω πειράματα ο χρόνος της χλωρίωσης διατηρήθηκε σταθερός και παρατηρήθηκε η αποδόμηση του LS ως προς τη συγκέντρωση του υποχλωριώδους νατρίου. Φαίνεται καθαρά η επίδραση της συγκέντρωσης του απολυμαντικού



Σχήμα 3.17

Αποδόμηση του LS ως προς τη συγκέντρωση του απολυμαντικού

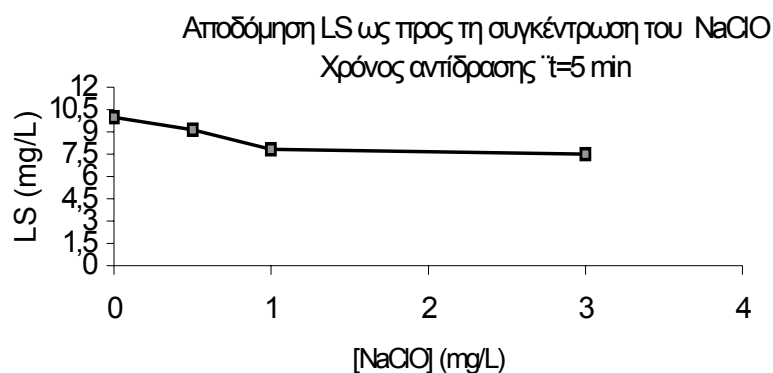
Η αύξηση της συγκέντρωσης του απολυμαντικού επιδρά θετικά στην αποικοδόμηση του λιγνοσουλφονικού άλατος, για δεδομένο (σχετικά σύντομο) χρόνο αντίδρασης. Εδώ τα ποσοστά αποικοδόμησης είναι χαμηλότερα από ότι στα πειράματα με αυξανόμενο χρόνο και συγκέντρωση του υποστρώματος. Η παρατήρηση είναι απολύτως δικαιολογημένη αν ληφθεί υπόψη ότι τώρα οι ελεύθερες θέσεις προς

υποκατάσταση από το χλώριο παραμένουν σταθερές ενώ αυξάνεται διαρκώς ο αριθμός των ιόντων χλωρίου.

IV. Επίδραση του χρόνου αντίδρασης με μεταβαλλόμενη συγκέντρωση του NaOCl

Συγκέντρωση LS (mg/l)	Συγκέντρωση NaClO (mg/l)	Χρόνος (min)	Μετά την αντίδραση (mg/l)	Τυπική Απόκλιση (N=3)	%Μείωση LS
10	0,5	5	9.16	± 0,24	8.4
10	1	5	7.85	± 0,27	21.5
10	3	5	7.5	± 0,33	25

Στο παραπάνω πείραμα αυξήθηκε ο χρόνος της αντίδρασης από 30 sec σε 5 min. Οι υπόλοιπες παράμετροι παρέμειναν όπως προηγουμένως.



Σχήμα 3.18

Αποδόμηση του LS ως προς τη συγκέντρωση του απολυμαντικού

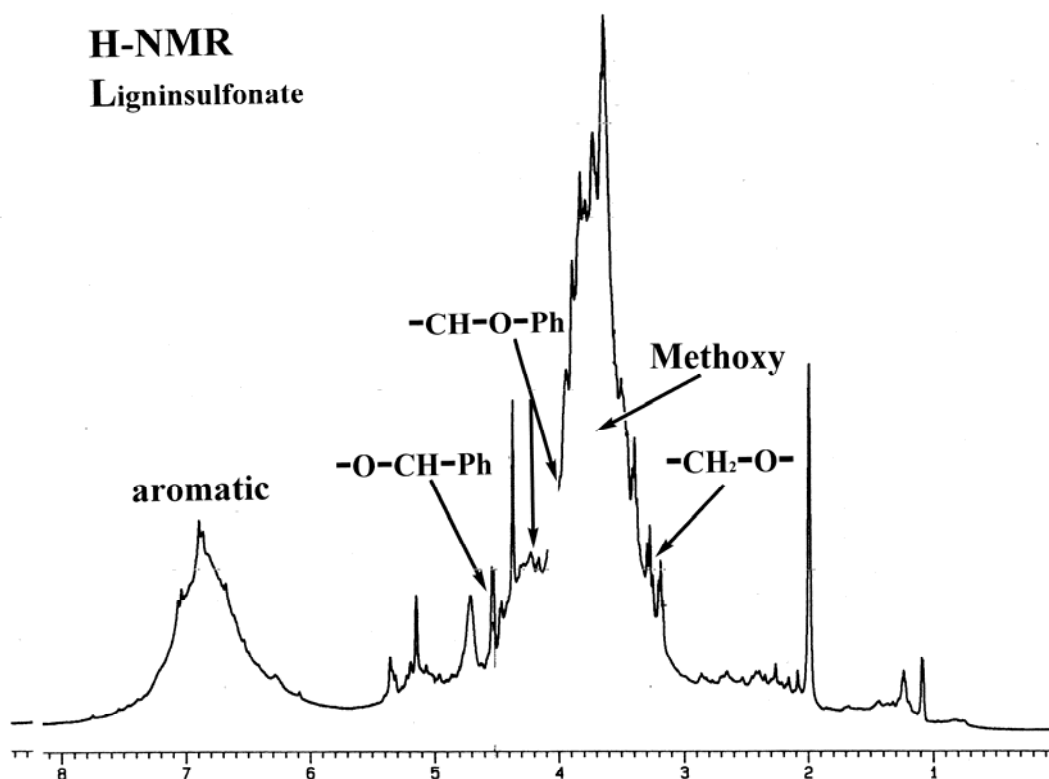
Τα ποσοστά αποικοδόμησης του λιγνосуλφονικού άλατος αυξάνονται με την αύξηση του χρόνου αντίδρασης, όμως η καμπύλη που παριστάνει την πορεία της αποδόμησης διατηρεί το αρχικό της σχήμα. Είναι έντονη στην αρχή, σε χαμηλές συγκεντρώσεις χλωρίου και σταθεροποιείται μετά την προσθήκη 1mg/l χλωρίου.

Γ. Μελέτη της χλωρίωσης με χρήση Φασματοσκοπίας NMR.

Το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του σχήματος 3.18, δείχνει δύο κύριες περιοχές απορρόφησης. Η πρώτη τοποθετείται στα 3-5ppm και αποτελείται από τις παρακάτω ομάδες, όπως προκύπτει από πίνακες NMR [24] :

Ομάδα	Περιοχή ppm
MeO-	3,8
-CH ₂ -O-	3,4
-CH-O-Ph	4
-O-CH-Ph	4,4

Η δεύτερη περιοχή απορρόφησης τοποθετείται στα 6,5-7,5ppm και αντιπροσωπεύει τα ολεφινικά και αρωματικά πρωτόνια. Όπως φαίνεται από το σχήμα, λόγω του εύρους των κορυφών οι διάφορες ομάδες δεν διακρίνονται καλά και έτσι δεν είναι εύκολο να γίνει αναγνώριση σε περίπτωση αλλαγής της δομής λόγω της αντίδρασης με χλώριο.



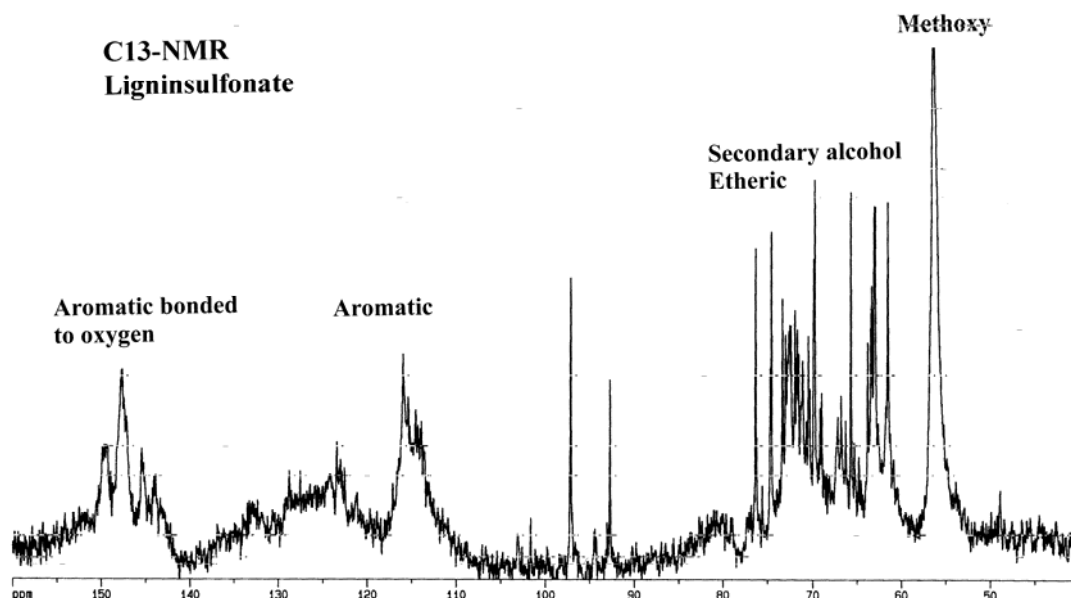
Σχήμα 3.18

Φάσμα $\text{H}^1\text{-NMR}$ λιγνοσουλφονικού άλατος [6].

Στο φάσμα ^{13}C -NMR του λιγνοσουλφονικού άλατος, οι δομικές ομάδες διακρίνονται πολύ καλύτερα. Παρατηρούνται δύο περιοχές, η μια από 50 έως 80 ppm και η δεύτερη από 110 έως 150 ppm.

Η πρώτη περιοχή προκύπτει από άνθρακες γειτονικούς σε ηλεκτραρνητικά άτομα, κυρίως οξυγόνα. Διακρίνεται μια έντονη κορυφή στα 56 ppm που αντιστοιχεί στις μεθόξυ ομάδες, ενώ οι δευτεροταγείς αλκοολικές και αιθερικές ομάδες τοποθετούνται στα 63-70 ppm.

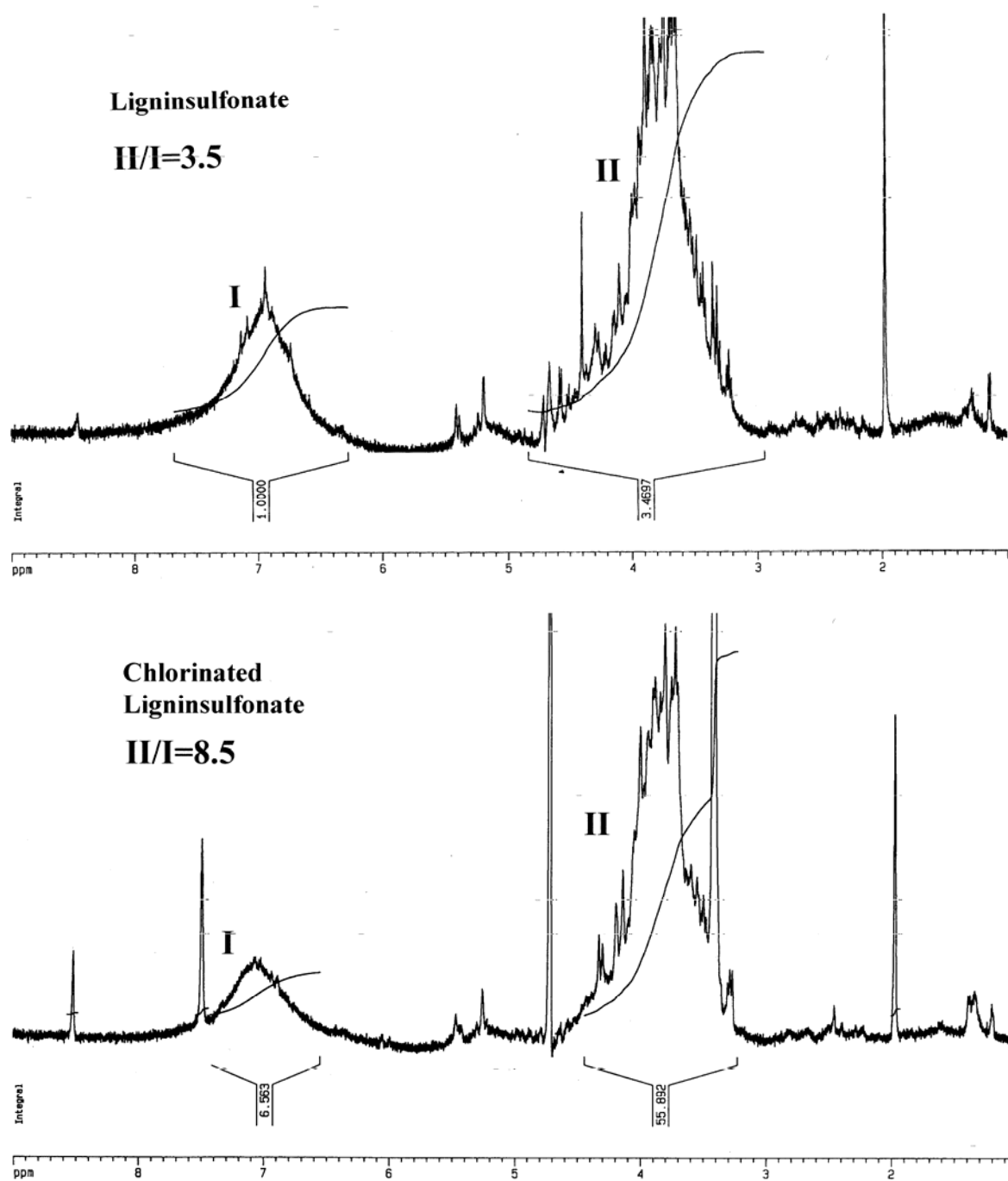
Η περιοχή από 110 έως 150 ppm αντιστοιχεί στους ολεφινικούς και αρωματικούς άνθρακες, ενώ από 110 έως 130 ppm βρίσκονται οι μη-υποκατεστημένοι ή οι άλκυλο αρωματικοί άνθρακες καθώς και οι ολεφινικοί. Στα 140 έως 150 ppm συναντώνται αρωματικές ομάδες με οξυγόνο.



Σχήμα 3.19

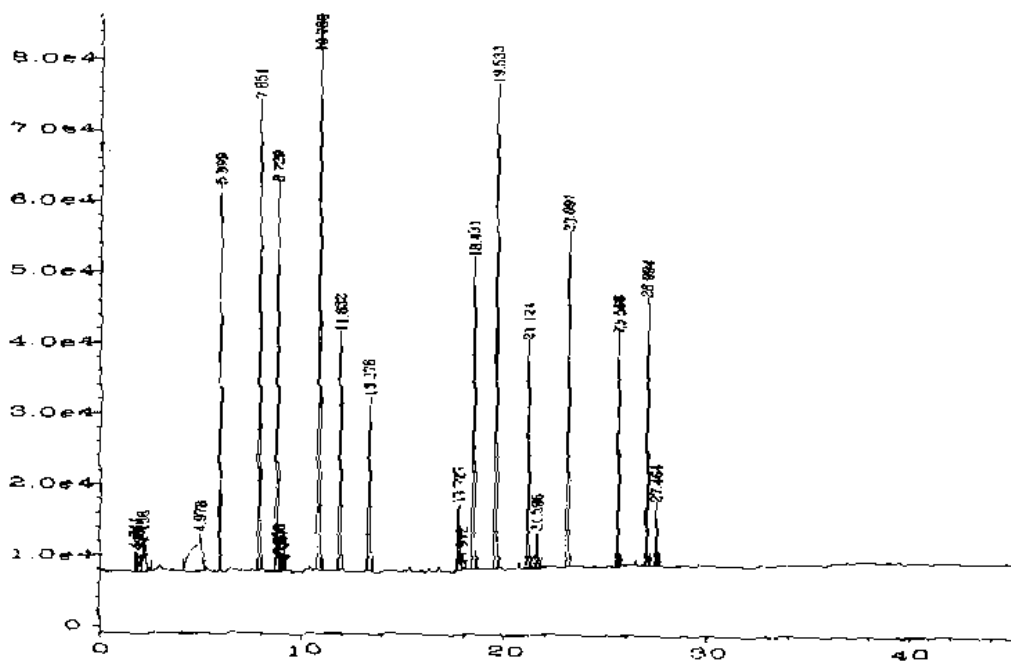
Φάσμα ^{13}C -NMR λιγνοσουλφονικού άλατος [6].

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων με χλώριο παρουσιάζονται στο σχήμα 3.20. Παρατηρείται μια έντονη μείωση, περισσότερο από διπλάσια, στην περιοχή των αρωματικών πρωτονίων. Ετσι, συμπεραίνεται η υποκατάσταση των αρωματικών πρωτονίων από το χλώριο.



Σχήμα 3.20

Φάσματα NMR λιγνοσουλφονικού άλατος μετά από προσθήκη χλωρίου. [6]



Σχήμα 3.21

Χρωματογράφημα των πρότυπων ενώσεων

3.3. Μελέτη των πτητικών παραπροϊόντων της χλωρίωσης υδατικών διαλυμάτων λιγνοσουλφονικών αλάτων

Σε αυτή την παράγραφο περιγράφονται αναλυτικά τα πειράματα χλωρίωσης υδατικών διαλυμάτων των λιγνοσουλφονικών αλάτων και ακολουθεί η μελέτη των παραπροϊόντων που παράγονται. Όσον αφορά τα ίδια τα πειράματα, πραγματοποιήθηκαν βάσει των παραγόντων που επηρεάζουν το σχηματισμό των εν' λόγω ενώσεων.

Έτσι, μελετάται αναλυτικά η επίδραση της συγκέντρωσης του χλωρίου, των χουμικών οξέων, καθώς και του χρόνου αντίδρασης ως προς την παρουσία του λιγνοσουλφονικού άλατος για το σχηματισμό των παραπροϊόντων της απολύμανσης. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε υπόγειο νερό, ώστε να διερευνηθεί η επίδραση του διαλυτού οργανικού άνθρακα και των ιόντων βρωμίου.

Στο σχήμα 3.21 φαίνεται ένα χαρακτηριστικό χρωματογράφημα των 12 πρότυπων ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν για την ταυτοποίηση των προϊόντων χλωρίωσης.

Η ταυτοποίηση των ενώσεων πραγματοποιήθηκε με τον υπολογισμό του διορθωμένου χρόνου κατακράτησης (Adjusted Retention time): $\frac{t_x - t_s}{t_s}$

όπου t_x ο χρόνος έκλουσης της υπό μελέτη ένωσης και t_s ο χρόνος έκλουσης της πρότυπης ένωσης.

Στον πίνακα 3.8 φαίνονται οι μέσοι όροι των ποσοστών ανάκτησης της μεθόδου εμπλουτισμού, όπως υπολογίσθηκαν σε τρεις επαναλήψεις.

Πρότυπες ενώσεις	% Ανάκτηση (N=3)	Τυπική Απόκλιση
TCM	33,95	11,57
TCC	75,19	12,51
TCAN	39,77	11,41
BDCM	49,63	11,33
DCAN	89,01	8,17
1,1-DCP	85,22	6,04
CPN	51,70	13,26
DBCM	65,34	11,39
BCAN	98,71	3,55
1,1,1-TCP	85,63	7,86
TBM	80,13	9,9
DBAN	102,19	3,4

Πίνακας 3.8

Ποσοστά ανακτήσεων της μεθόδου υγρό-υγρό εκχύλιση με μέθυλο-τεταρτοταγή βουτυλαιθέρα

I. Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του λιγνοσουλφονικού άλατος και του χλωρίου στο σχηματισμό DBP's.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε νερό παπουρε. Όλες οι παράμετροι διατηρήθηκαν σταθερές ενώ αυξάνεται η συγκέντρωση του λιγνοσουλφονικού άλατος.

Συγκέντρωση LS: 20 mg/l Συγκέντρωση Cl: 20 mg/l

Χρόνος αντίδρασης: 2 hours

Ενώσεις	Συγκέντρωση (μg/l)
TCM	24,854
DCAN	3,272
1,1,1-TCP	0,814

Συγκέντρωση LS: 30 mg/l Συγκέντρωση Cl: 20 mg/l

Χρόνος αντίδρασης: 2 hours

Ενώσεις	Συγκέντρωση (μg/l)
TCM	35,357
DCAN	3,318
1,1,1-TCP	1,366

Συγκέντρωση LS: 40 mg/l Συγκέντρωση Cl: 20 mg/l

Χρόνος αντίδρασης: 2 hours

Ενώσεις	Συγκέντρωση (μg/l)
TCM	61,784
DCAN	3,816
1,1,1-TCP	2,147

Τα παρακάτω πειράματα ομοίως πραγματοποιήθηκαν σε νερό nanopure. Και εδώ όλες οι παράμετροι διατηρήθηκαν σταθερές ενώ αυξάνεται η συγκέντρωση του χλωρίου από 20 σε 40 ppm.

Συγκέντρωση LS: 20 mg/l Συγκέντρωση Cl: 20 mg/l

Χρόνος αντίδρασης: 2 hours

Ενώσεις	Συγκέντρωση (μg/l)
TCM	24,854
DCAN	3,272
1,1,1-TCP	0,814

Συγκέντρωση LS: 20 mg/l Συγκέντρωση Cl: 30 mg/l

Χρόνος αντίδρασης: 2 hours

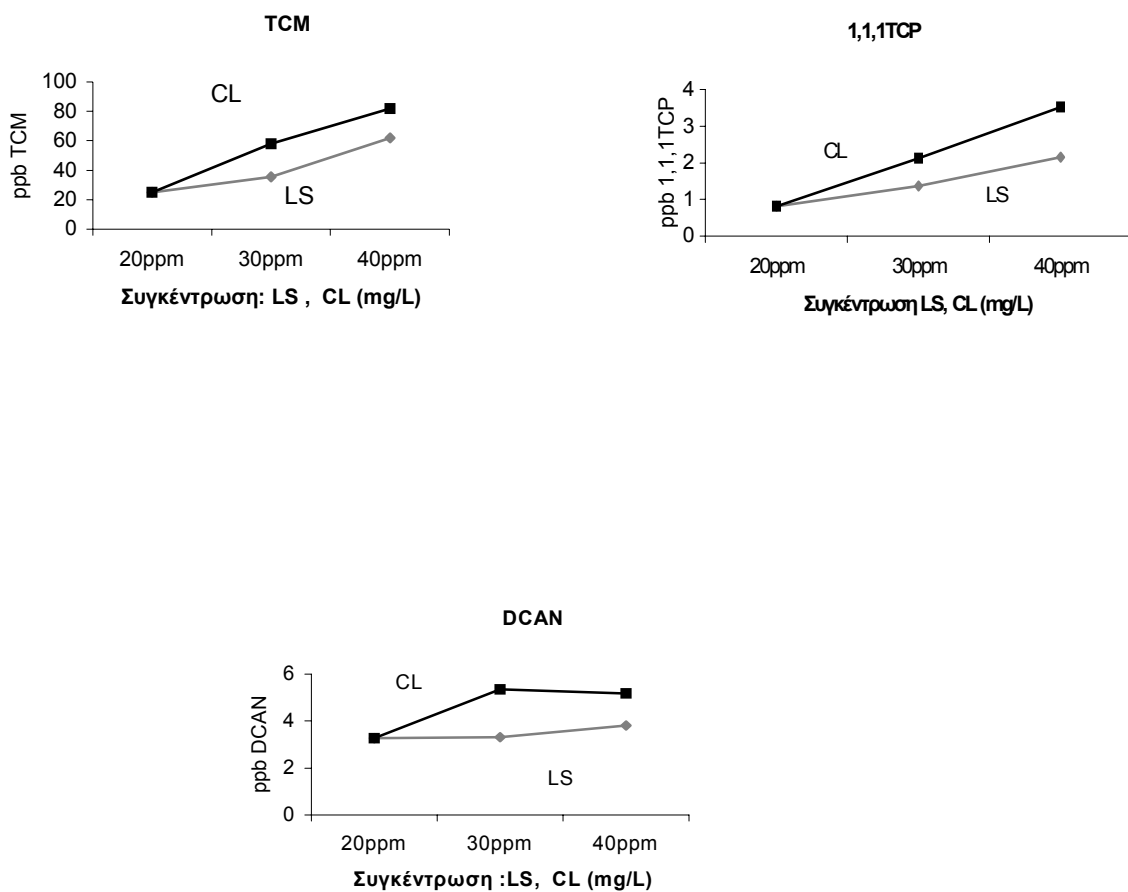
Ενώσεις	Συγκέντρωση (μg/l)
TCM	57,862
DCAN	5,348
1,1,1-TCP	2,117

Συγκέντρωση LS: 20 mg/l Συγκέντρωση CL: 40 mg/l

Χρόνος αντίδρασης: 2 hours

Ενώσεις	Συγκέντρωση (μg/l)
TCM	81,856
DCAN	5,187
1,1,1-TCP	3,513

Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνεται η διακύμανση του σχηματισμού του χλωροφορμίου, του διχλωρο-ακετονιτριλίου και της 1,1,1 τριλωρο-προπανόνης, ως προς την αύξηση της δόσης χλωρίου και της συγκέντρωσης του λιγνοσουλφονικού άλατος αντίστοιχα.



Σχήμα 3.22

Διαγράμματα TCM, DCAN, 1,1,1 TCP ως προς συγκέντρωση χλωρίου και συγκέντρωση LS.

Η συγκέντρωση του χλωροφορμίου παρατηρείται να είναι η υψηλότερη από τα προϊόντα που παρήχθησαν από τη χλωρίωση του LS, ενώ σύμφωνα με δεδομένα από

τη βιβλιογραφία, φαίνεται ότι είναι και η κυριότερη πτητική ένωση που σχηματίζεται κατά την λεύκανση του χαρτοπολτού με παράγοντες που περιέχουν χλώριο [25]. Γίνεται εμφανές λοιπόν, ότι το χλωροφόρμιο σχηματίζεται σε μεγάλο ποσοστό κατά τη χλωρίωση προϊόντων της λιγνίνης. Τα 1,1,1 τριχλωροποροπανόνη και δίχλωροακετονιτρίλιο σχηματίζονται σε μικρότερες ποσότητες.

Από τα διαγράμματα του σχήματος 3.22 φαίνεται πως αυξανόμενης της δόσης του χλωρίου ευνοείται ο σχηματισμός μεγαλύτερων ποσοτήτων DBP's από ότι όταν αυξάνεται η συγκέντρωση του υποστρώματος (LS). Η παρατήρηση είναι κοινή και για τις τρεις ενώσεις που σχηματίζονται κατά τη χλωρίωση του λιγνοσουλφονικού άλατος.

II. Μελέτη του σχηματισμού χλωροφορμίου ως προς το χρόνο αντίδρασης παρουσία του λιγνοσουλφονικού άλατος.

Στο πείραμα που ακολουθεί διατηρείται σταθερή τόσο η συγκέντρωση του LS όσο και του χλωρίου, ενώ μεταβάλλεται ο χρόνος αντίδρασης από 30sec σε 5 και 10 min.

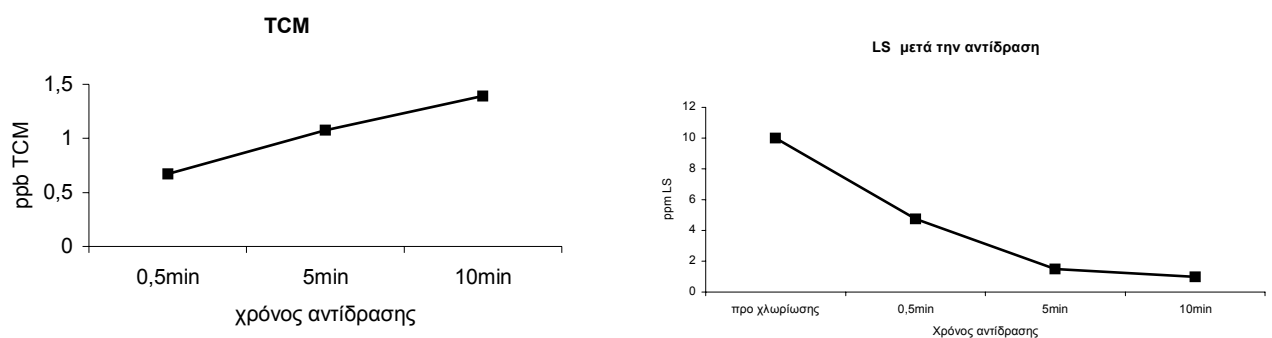
Συγκέντρωση LS: 10 mg/l Συγκέντρωση Cl: 5 mg/l

Χρόνος αντίδρασης: 30 sec – 5 min – 10 min.

Ένωση	Συγκέντρωση (μg/l)	Χρόνος
TCM	0.6714	30 sec
TCM	1.078	5 min
TCM	1.389	10 min

Σχήμα 3.23

Σχηματισμός χλωροφορμίου αυξανόμενου του χρόνου αντίδρασης παρουσία του λιγνοσουλφονικού άλατος σε νερό nanopure και γραφική μείωση της συγκέντρωσης του λιγνοσουλφονικού άλατος ως προς τον χρόνο της απολύμανσης.



Ο χρόνος αντίδρασης αυτή τη φορά επιλέγεται σχετικά σύντομος, ενώ χρησιμοποιήθηκε μικρή συγκέντρωση χλωρίου ανάλογη αυτών που εφαρμόζονται στις μονάδες επεξεργασίας νερού. Στο σχήμα 3.23 παριστάνεται γραφικά ο σχηματισμός του χλωροφορμίου κατά την αντίδραση χλωρίωσης του LS. Η συγκέντρωση του παραγόμενου χλωροφορμίου αυξάνεται όσο αυξάνει ο χρόνος της αντίδρασης, ενώ παράλληλα είναι εμφανής η έντονη κατανάλωση του λιγνοσουλφονικού άλατος, στον ίδιο χρόνο. Σύμφωνα με μελέτες του Εργαστηρίου [15] διαπιστώθηκε ότι το 50% της ολικής συγκέντρωσης των τριαλομεθανίων που παράγονται στις 18 ώρες, σχηματίζεται στις δύο πρώτες ώρες αντίδρασης. Επίσης, διαπιστώθηκε ότι το ποσοστό της συγκέντρωσης του χλωροφορμίου μειώνεται με το χρόνο, μετά τα 30 πρώτα λεπτά της αντίδρασης.

III. Μελέτη του σχηματισμού των DBP's σε υπόγειο νερό παρουσία LS.

- *Επίδραση της παρουσίας λιγνοσουλφονικού άλατος.*

Στις δοκιμές που ακολουθούν χρησιμοποιήθηκε υπόγειο νερό Μαλλίων και εφαρμόστηκαν μικρότερες συγκεντρώσεις λιγνοσουλφονικού άλατος έτσι ώστε να πλησιάζουν εκείνες που συναντώνται σε περιβαλλοντικά δείγματα. Όπως και προηγουμένως, διατηρήθηκαν όλες οι πειραματικές παράμετροι αμετάβλητες ενώ στη δεύτερη δοκιμή προστέθηκε μικρή ποσότητα λιγνοσουλφονικού άλατος.

Συγκέντρωση LS: 0 mg/l Συγκέντρωση Cl: 2 mg/l

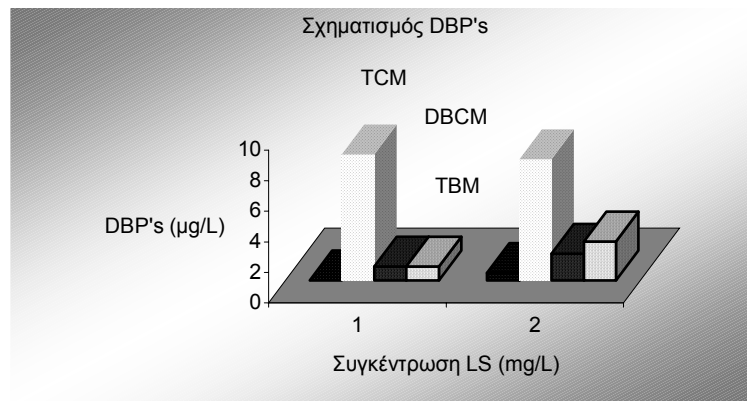
Χρόνος αντίδρασης: 2 hours

Ενώσεις	Συγκέντρωση (μg/l)
TCM	8.265
DBCM	0.914
TBM	0.896

Συγκέντρωση LS: 0.5 mg/l Συγκέντρωση Cl: 2 mg/l

Χρόνος αντίδρασης: 2 hours

Ενώσεις	Συγκέντρωση (μg/l)
TCM	7.935
DBCM	1.755
TBM	2.545



Σχήμα 3.24

Μεταβολή της συγκέντρωσης των τριαλογονομεθανίων με την αύξηση της συγκέντρωσης του LS σε υπόγειο νερό.

Στόχος αυτών των πειραμάτων ήταν να μελετηθεί η επίδραση των βρωμιούχων ανιόντων στο σχηματισμό των αλογονωμένων παραπροϊόντων της χλωρίωσης. Τα βρωμιούχα ιόντα βρίσκονται στα φυσικά υπόγεια ύδατα, τα οποία και χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα. Χαρακτηριστική αυτή τη φορά, είναι η παρουσία των βρωμιωμένων παραγώγων διβρωμοχλωρομεθάνιο και τρίβρωμομεθάνιο, που με την προσθήκη του λιγνοσουλφονικού άλατος αυξάνονται σημαντικά, ενώ παράλληλη μειώνεται η συγκέντρωση του χλωροφορμίου. Από μελέτες του Εργαστηρίου διαπιστώθηκε ότι όταν στο νερό δεν υπάρχουν ιόντα βρωμίου, τότε το κύριο παραπροϊόν είναι το χλωροφόρμιο [15]. Με την παρουσία όμως των βρωμιούχων ιόντων, η συγκέντρωση του χλωροφορμίου μειώνεται και αυξάνει η συγκέντρωση του βρωμοφορμίου και του διβρωμοχλωροφορμίου. Στο παρόν πείραμα διαπιστώθηκε η

ίδια συμπεριφορά, και οφείλεται στο γεγονός ότι ο σχηματισμός των βρωμιωμένων ομολόγων είναι ταχύτερος από εκείνου των χλωριωμένων [15].

- Επίδραση της αύξησης της συγκέντρωσης του λιγνοσουλφονικού άλατος

Οι δοκιμές που ακολουθούν, πραγματοποιήθηκαν σε υπόγειο νερό όπως προηγουμένως, όμως αυτή τη φορά ο χρόνος αντίδρασης είναι 15 min, ενώ η συγκέντρωση του προστιθέμενου LS σταδιακά αυξάνεται.

Συγκέντρωση LS: - Συγκέντρωση Cl: 5 mg/l

Χρόνος αντίδρασης :15 min

Ενώσεις	Συγκέντρωση (μg/l)
TCM	37,085
BDCM	0.435
DBCM	0.524

Συγκέντρωση LS: 0.5 mg/l Συγκέντρωση Cl: 5 mg/l

Χρόνος αντίδρασης :15 min

Ενώσεις	Συγκέντρωση (μg/l)
TCM	50.98
BDCM	0.691
DBCM	0.582

Συγκέντρωση LS: 1 mg/l Συγκέντρωση Cl: 5 mg/l

Χρόνος αντίδρασης :15 min

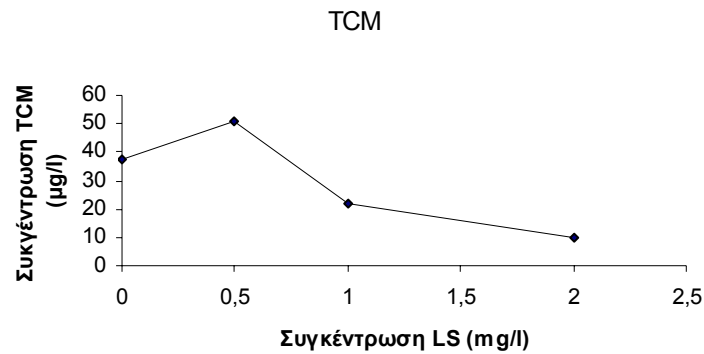
Ενώσεις	Συγκέντρωση (μg/l)
TCM	22.151
BDCM	0.898
DBCM	0.5216

Συγκέντρωση LS: 2 mg/l Συγκέντρωση Cl: 5 mg/l

Χρόνος αντίδρασης :15 min

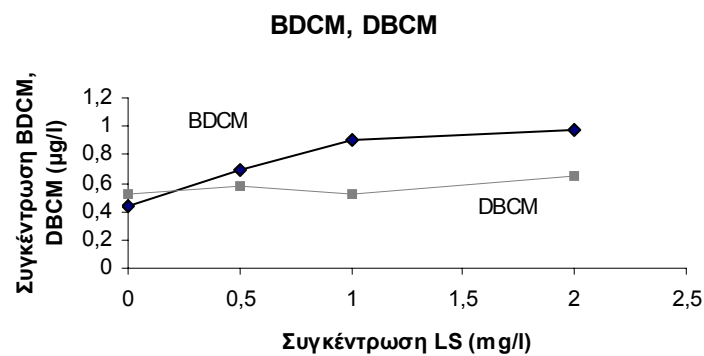
Ενώσεις	Συγκέντρωση (μg/l)
TCM	9.853
BDCM	0.975
DBCM	0.651

Στα διαγράμματα 3.25 και 3.26 φαίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των πτητικών παραπροϊόντων με την αύξηση της συγκέντρωσης του LS.



Σχήμα 3.25

Μείωση της συγκέντρωσης του χλωροφορμίου όσο αυξάνει η συγκέντρωση του λιγνοσουλφονικού άλατος στο διάλυμα.



Σχήμα 3.26

Αυξητική τάση στο σχηματισμό των βρωμιωμένων παραγώγων με την αύξηση του LS.

Η αύξηση της συγκέντρωσης του λιγνοσουλφονικού άλατος έχει σαν συνέπεια την αισθητή μείωση του παραγόμενου χλωροφορμίου και την ταυτόχρονη αύξηση των βρωμιωμένων παραγώγων βρωμοδιχλωρομεθάνιο και δίβρωμοχλωρομεθάνιο. Όπως

και στο προηγούμενο πείραμα, η ύπαρξη βρωμιούχων ανιόντων στο νερό έχει ισχυρή επίδραση στο σχηματισμό των χλωριωμένων ομολόγων. Συνεπώς, δεν ευνοείται τόσο ο σχηματισμός του χλωροφορμίου όσο των βρωμιωμένων παραγώγων. Η αύξηση της συγκέντρωσης του λιγνοσουλφονικού άλατος παρέχει το υπόστρωμα για τις αντιδράσεις και άρα σχετίζεται με την ποσότητα των προϊόντων αλλά δεν είναι εκείνη που καθορίζει τη φύση τους.

IV. Μελέτη σχηματισμού των THM's ως προς την συγκέντρωση του LS σε υπόγειο νερό και της διακύμανσης του διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) κατά τη χλωρίωση.

Τα πειράματα που ακολουθούν πραγματοποιούνται σε υπόγειο νερό και όμοια με τα προηγούμενα, αυξάνεται σταδιακά η συγκέντρωση του LS. Ταυτόχρονα, υπολογίστηκε ο διαλυτός οργανικός άνθρακας πριν και μετά από κάθε χλωρίωση.

Συγκέντρωση LS: 0 mg/l Συγκέντρωση Cl: 5 mg/l DOC 159,3 μg/l

Χρόνος αντίδρασης :15 min

Ενώσεις	Συγκέντρωση μg/l)	DOC (μg/l)
TCM	6,3859	1,557
BDCM	0,414	
DBCM	0,966	
TBM	0,714	

Συγκέντρωση LS 0,5 mg/l Συγκέντρωση Cl: 5 mg/l DOC 200,766 μg/l

Χρόνος αντίδρασης :15 min

Ενώσεις	Συγκέντρωση (μg/l)	DOC (μg/l)
TCM	15,835	ct
BDCM	0,4719	
DBCM	1,521	
TBM	1,9347	

Συγκέντρωση LS 1 mg/l Συγκέντρωση Cl: 5 mg/l DOC 298,401 μg/l

Χρόνος αντίδρασης :15 min

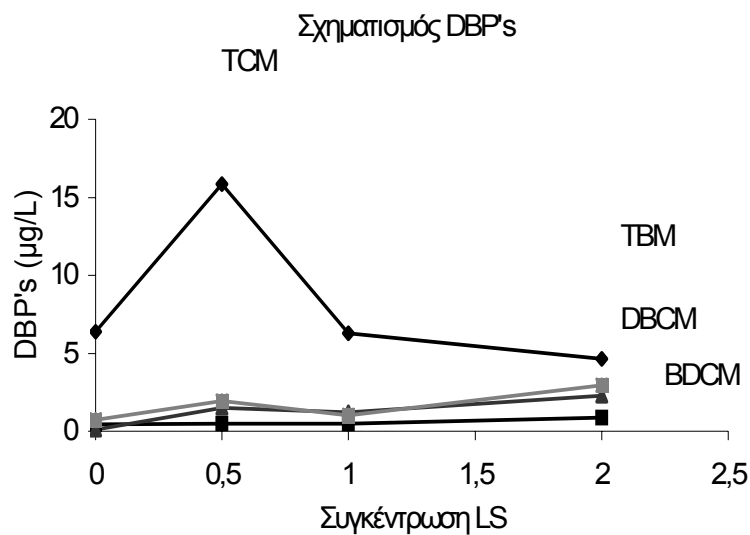
Ενώσεις	Συγκέντρωση (μg/l)	DOC (μg/l)
TCM	6,297	212,562

BDCM	1,463
DBCМ	1,204
TBM	1,029

Συγκέντρωση LS 2 mg/l Συγκέντρωση Cl: 5 mg/l DOC 439,477 μg/l

Χρόνος αντίδρασης :15 min

Ενώσεις	Συγκέντρωση (μg/l)	DOC (μg/l)
TCM	4,657	325,733
BDCM	0,866	
DBCМ	2,27	
TBM	2,938	

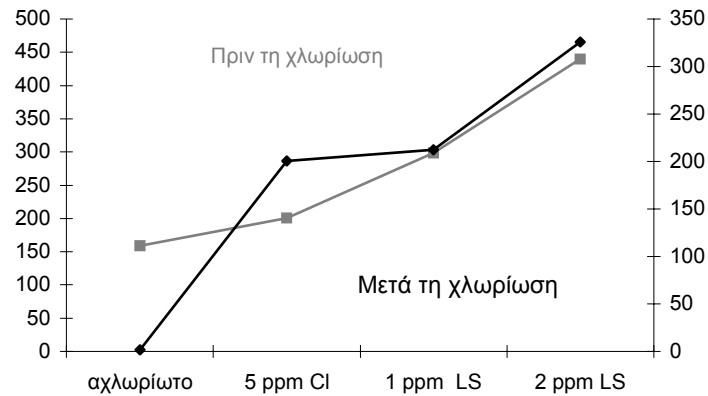


Σχήμα 3.27

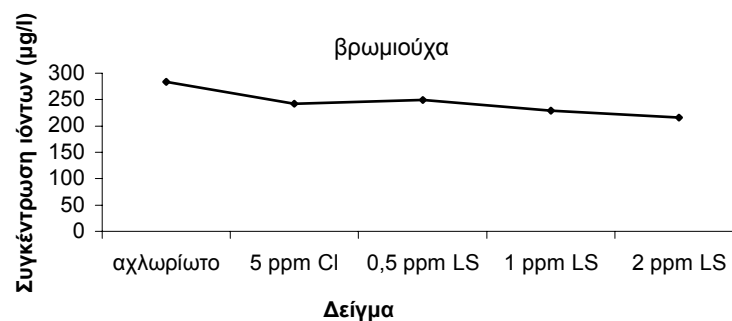
Στο διάγραμμα φαίνεται η διακύμανση της συγκέντρωσης των τριαλογονομεθανίων σε σχέση με την αύξηση της συγκέντρωσης του LS.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η μείωση της καμπύλης που περιγράφει το χλωροφόρμιο και η αύξηση των αντίστοιχων βρωμιωμένων παραγώγων. Παρατηρείται η ίδια συμπεριφορά με προηγούμενες δοκιμές μόνο που τώρα σχηματίστηκε ένα επιπλέον προϊόν το βρωμοφόρμιο. Η αύξηση της συγκέντρωσης του HOBr που σχηματίζεται από την οξείδωση των βρωμιούχων ιόντων, έχει σαν αποτέλεσμα οι οργανικοί προπομποί να είναι περισσότερο ενεργοί στην υποκατάσταση από το βρώμιο, δεδομένου ότι το HOBr είναι καλύτερο μέσο αλογόνωσης από το HOCl. Συνεπώς,

μένουν λιγότερες ενεργές θέσεις υποκατάστασης από το HOCl και τα χλωριωμένα προϊόντα εμφανίζονται μειωμένα σε σχέση με αντίστοιχα βρωμιωμένα [15].



Διακύμανση ιόντων



Σχήμα 3.28

Διακύμανση του DOC και ιόντων πριν και μετά την αντίδραση χλωρίωσης.

Στο σχήμα 3.28 παρουσιάζεται η διακύμανση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα, πριν και μετά την αντίδραση της χλωρίωσης καθώς και η διακύμανση των βρωμιούχων ιόντων κατά τη διάρκεια του πειράματος. Είναι φανερή η μείωση της συγκέντρωσης των βρωμιούχων ιόντων, μετά την προσθήκη του χλωρίου, καθώς και μετά την προσθήκη 1mg/l LS. Παρουσία υψηλότερων συγκεντρώσεων οργανικού υλικού κατά τη χλωρίωση, τα ιόντα βρωμίου καταναλώνονται για το σχηματισμό των βρωμιωμένων προϊόντων.

V. Μελέτη του σχηματισμού των DBP's ως προς την συγκέντρωση του χλωρίου παρουσία χουμικού οξέος και λιγνοσουλφονικού άλατος.

Στις δοκιμές που ακολουθούν πραγματοποιήθηκε η προσθήκη χουμικού οξέος σε νερό ναποριγε και διερευνήθηκε η παραγωγή των πτητικών παραπροϊόντων σε σχέση με την παρουσία του λιγνοσουλφονικού άλατος.

Συγκέντρωση χουμικού οξέος: 2 mg/l Συγκέντρωση Cl: 0,5 mg/l Χρόνος αντίδρασης :2 hours

Ενώσεις	Συγκέντρωση (μg/l)
TCM	11,757
DCAN	2,904
1,1,1 TCP	1,825

Συγκέντρωση χουμικού οξέος: 2 mg/l Συγκέντρωση Cl: 2 mg/l Χρόνος αντίδρασης :2 hours

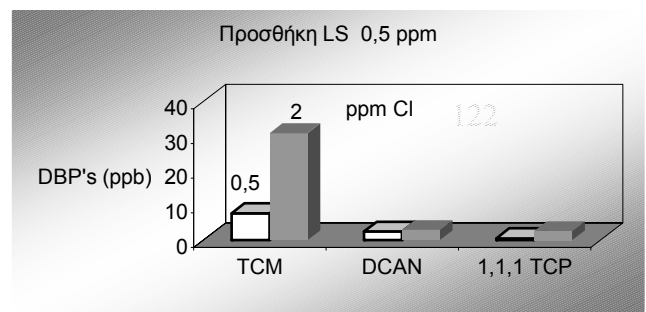
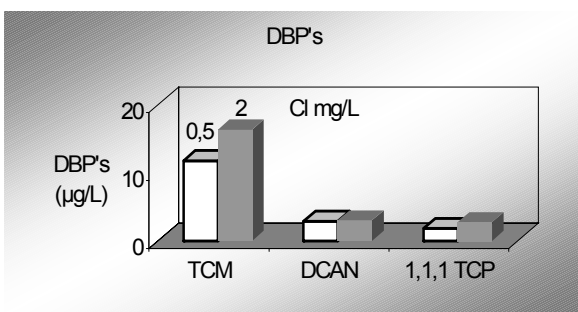
Ενώσεις	Συγκέντρωση (μg/l)
TCM	16,367
DCAN	3,003
1,1,1 TCP	2,746

Συγκέντρωση χουμικού οξέος: 2 mg/l Συγκέντρωση :LS 0,5 mg/l Συγκέντρωση Cl: 0,5 mg/l Χρόνος αντίδρασης :2 hours

Ενώσεις	Συγκέντρωση (μg/l)
TCM	7,7782
DCAN	2,52
1,1,1 TCP	0,55

Συγκέντρωση χουμικού οξέος: 2 mg/l Συγκέντρωση :LS 0,5 mg/l Συγκέντρωση Cl: 2 mg/l Χρόνος αντίδρασης :2 hours

Ενώσεις	Συγκέντρωση (μg/l)
TCM	30,843
DCAN	2,957
1,1,1 TCP	2,641



Σχήμα 3.29

Μεταβολή των συγκεντρώσεων των αλογονωμένων παραπροϊόντων της χλωρίωσης μεταβάλλοντας τη δόση του χλωρίου, παρουσία χουμικού οξέος.

Μελετάται ο ρόλος της παρουσίας του χουμικού οξέος και του λιγνосуλφονικού άλατος στο σχηματισμό των παραπροϊόντων της χλωρίωσης, διότι ο σημαντικότερος προπομπός των DBP's είναι η φυσική οργανική ύλη, και ο σχηματισμός τους εξαρτάται τόσο από τη συγκεντρωσή της όσο και από τη φύση της. Στο πρώτο διάγραμμα του σχήματος 3.29 παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης του χουμικού οξέος στο σχηματισμό των DBP's. Διαπιστώνεται πως η αύξηση της συγκέντρωσης του χλωρίου από 0,5 σε 2 mg/l έχει σαν συνέπεια την σημαντική αύξηση του ποσοστού των χλωριωμένων προϊόντων. Μετά την προσθήκη του λιγνосуλφονικού άλατος παρατηρείται αύξηση κυρίως στο χλωροφόρμιο, ενώ οι υπόλοιπες ενώσεις διατηρούνται σταθερές.

3.4. Ταυτοποίηση των ημι-πτητικών παραπροϊόντων της χλωρίωσης υδατικών διαλυμάτων του λιγνосуλφονικού άλατος.

Η μέθοδος που εφαρμόστηκε για την ταυτοποίηση των ημι-πτητικών παραπροϊόντων χλωρίωσης του LS είναι η Full Scan από την οποία παρέχονται όλες οι πληροφορίες για τα θραύσματα των ενώσεων που εκλύονται από τη στήλη.

Οι ενώσεις που ανιχνεύθηκαν με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής βιβλιοθήκης του οργάνου παρουσιάζονται από τον παρακάτω πίνακα.

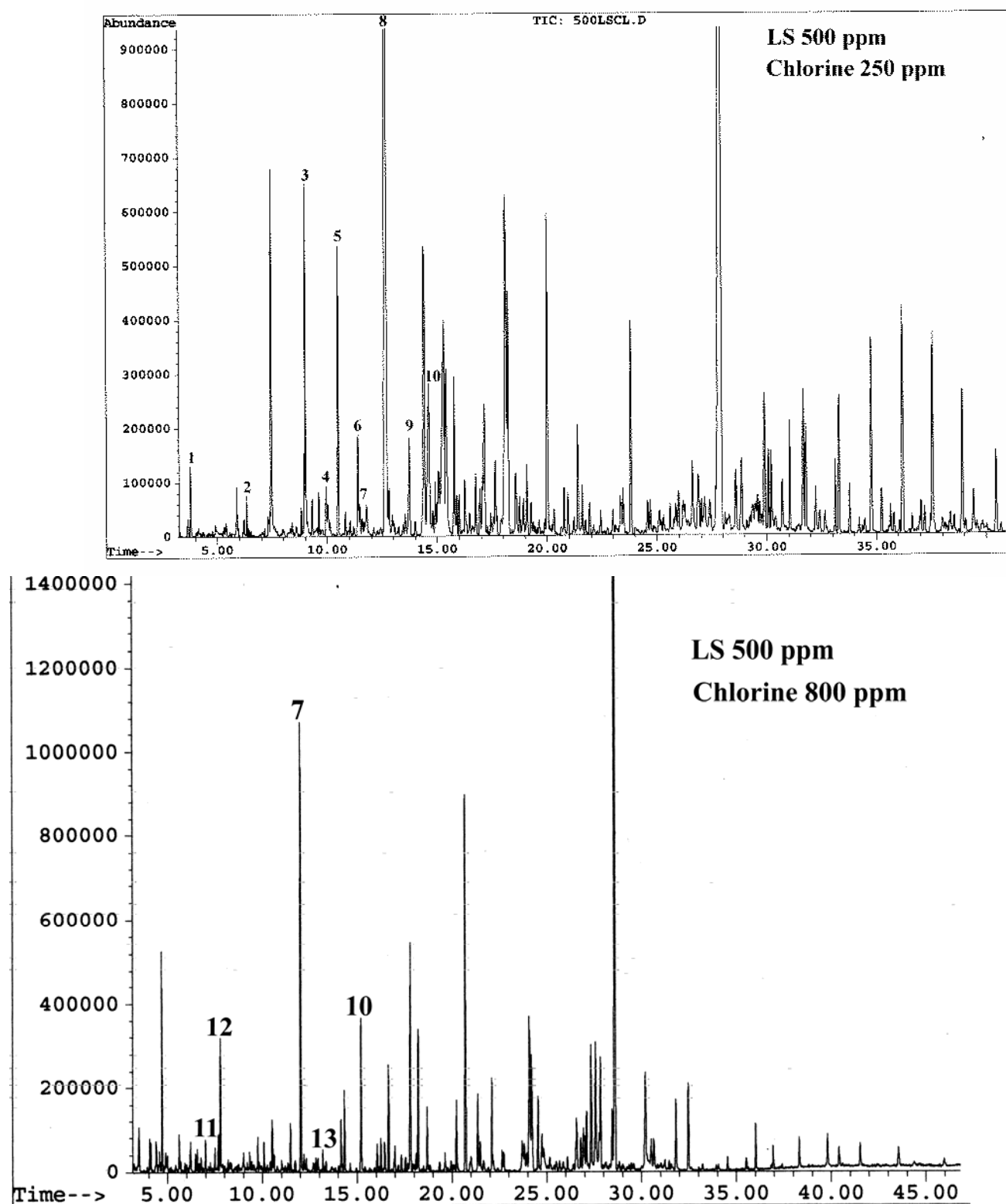
Συγκέντρωση LS 500 mg/l, Συγκέντρωση NaOCl 800 mg/l, Χρόνος αντίδρασης 1hour

Συγκέντρωση LS 500 mg/l, Συγκέντρωση NaOCl 250 mg/l, Χρόνος αντίδρασης 1hour

Όπως αναμενόταν, στα δείγματα ανιχνεύθηκαν χλωροφαινόλες και άλλες αρωματικές αλογονομένες ενώσεις:

Ενώσεις	Χρόνος κατακράτησης (min)
2 – Furancarboxaldehyde	3,77
Benzene acetonitrile	6,2
Benzene 1,3,5 – trichloro – 2 – methoxy	9
Benzene 4 - hydroxy - 3 – methoxy	10,05
Benzene 1,4 – dichloro – 2,5 – dimethoxy	10,5
Benzaldehyde 3,4 – dimethoxy	11,4
Phenol 4,5 – dichloro – 2 – methoxy	11,5
Benzene sulfonic acid 4 – methyl, ethyl ester	12,8
Phenol 4 – (3 – hydroxy – 1 – propenyl) – 2 – methoxy	13,7
Benzene acetic acid 4 – hydroxy – 3 – methoxy	14,63
Phenol 2,4 – dichloro	7
2 – furan carboxaldehyde – 5 – (hydroxyl – methyl)	7,8
2 – (p – methyl styryl) – thiophene	13,2

Με βάση τα δεδομένα που συλλέχθηκαν από το φασματογράφο μαζών, διαπιστώνεται πως το μόριο του λιγνοσουλφονικού άλατος ως πρότυπος ένωση, αποτελεί ένα πολυμερές που σε μεγάλο ποσοστό περιέχει φαίνυλο και φαινυλοπροπανικές ομάδες ως δομικό υλικό. Η παρουσία των 2-μεθόξυ φαινολών με τις πλευρικές αλυσίδες ανέπαφες από το χλώριο, δείχνει μια σχετικά ανέπαφη λιγνίνη [26]. Το τελευταίο σημαίνει πως αυτό το μακρομόριο διατηρεί την αρχική δομή της φυσικής λιγνίνης [27].



Σχήμα 3.30

Χρωματογράφημα ημι-πτητικών παραπροϊόντων χλωρίωσης του λιγνοσουλφονικού άλατος.

3.5.1. Παρουσία των γραμμικών άλκυλοβενζοσουλφονικών αλάτων στο περιβάλλον και γίνεσθαι μετά από επεξεργασία

Όταν αστικά λύματα, με μεγάλη περιεκτικότητα σε επιφανειοδραστικά, εισέρχονται στους σταθμούς επεξεργασίας, συμβαίνει αποδόμηση των χημικών ενώσεων ανάλογα με το κάθε στάδιο επεξεργασίας. Τα αποτελέσματα από την ανάλυση περιβαλλοντικών δειγμάτων, συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Δείγμα	% Μεταβολή LAS μετά από ΔΕ	% Μεταβολή LAS μετά από Χλωρίωση
1	99,68	26,5
2	99,91	70,5
3	99,61	58,9
4	99,83	75,8
5	99,57	35,3
6	99,75	25,4
7	99,54	73,4
8	99,48	28,0
9	99,57	15,8
10	99,9	-
11	99,92	-
12	99,85	-
<i>Μέσος όρος = 99,7175</i>		<i>Μέσος όρος = 45,5</i>
<i>Τυπική Απόκλιση = 0,1615</i>		<i>Τυπική Απόκλιση = 23,87</i>
<i>ΔΕ: Δευτεροβάθμια Επεξεργασία</i>		

Πίνακας 3.9

% Μεταβολή LAS μετά από επεξεργασία.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα διαπιστώνεται πως πάνω από το 99% των LAS απομακρύνονται κατά την δευτεροβάθμια επεξεργασία, ενώ ένα μικρότερο ποσοστό απομακρύνεται στην δεξαμενή χλωρίωσης κάτι που αναμενόταν γιατί όπως διαπιστώθηκε και από τις δοκιμές χλωρίωσης τα άλκυλοβενζοσουλφονικά άλατα δεν αντιδρούν με το χλώριο. Στα δείγματα όπου τα ποσοστά απομάκρυνσης των LAS κατά

την απολύμανση φαίνονται αυξημένα, πρόκειται για ένα γεγονός καθαρά εικονικό διότι δεν πρόκειται για το ίδιο δείγμα από τη δεξαμενή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας στη δεξαμενή χλωρίωσης, λήφθηκε όμως την ίδια χρονική στιγμή. Συγκρίνοντας μελέτες από την βιβλιογραφία διαπιστώνεται ότι για μια εγκατάσταση επεξεργασίας που λειτουργεί υπό κανονικές συνθήκες επιτυγχάνεται απομάκρυνση των LAS έως και κατά 99,9% σε περίοδο ξηρασίας [28]. Αντίθετα σε περιόδους έντονων βροχοπτώσεων παρατηρείται διέλευση οργανικών και ανόργανων αιωρούμενων στερεών στη δεξαμενή αερισμού, με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις των LAS να εμφανίζονται ιδιαίτερα αυξημένες στην εκροή. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η διαπίστωση πως οι διαφορές στα χαρακτηριστικά λειτουργίας κάθε εγκατάστασης, όπως για παράδειγμα το είδος της επεξεργασίας, το μέγεθος της μονάδας, ο χρόνος κατακράτησης της λάσπης, η θερμοκρασία και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής δεν επηρεάζουν σημαντικά την απομάκρυνση των LAS [29].

Στον πίνακα 3.10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μιας εκτεταμένης δειγματοληψίας από τον σταθμό επεξεργασίας λυμάτων.

Δειγματοληψία	Εισροή DOC (mg/l)	Εκροή προ χλωρίωσης DOC (mg/l)	Εκροή μετά χλωρίωσης DOC (mg/l)	Εισροή DOC (mg/l)	Εκροή προ χλωρίωσης DOC (mg/l)	Εκροή μετά χλωρίωσης DOC (mg/l)
πρωί	5,580	0,018	0,039	25,06	5,82	6,94
μεσημέρι	17,061	0,015	0,011	138,29	5,99	4,99
βράδυ	14,401	0,056	0,016	49,73	5,44	8,09
Δευτ.	6,142	0,0107	0,0044	95,4	4,50	5,13
Τετ.	7,791	0,0336	0,0081	106,0	6,89	5,21
Παρ.	8,431	0,0207	0,0134	162,6	5,02	6,99
Σαβ.	9,258	0,0422	0,0314	122,4	7,11	9,62
1η Εβδ.	8,431	0,021	0,013	162,6	5,0	7,0
2η Εβδ.	8,635	0,045	0,012	190,0	6,4	6,6
3η Εβδ.	8,891	0,038	0,028	85,7	8,3	15,7
4η Εβδ.	10,340	0,010	0,066	31,8	5,6	5,8
5η Εβδ.	13,255	0,011	0,010	34,9	7,4	5,4
Σεπ.	17,061	0,015	0,011	138,3	6,0	5,0
Οκτ.	8,891	0,038	0,028	85,7	8,3	15,7
Νοε.	11,481	0,017	0,041	57,9	4,3	6,7

<u>Δείγμα</u>	<u>DOC</u>	<u>Δείγμα</u>	<u>DOC</u>	<u>Δείγμα</u>	<u>DOC</u>
<u>εισροή</u>	<u>mg/l</u>	<u>εκροή πρό</u>	<u>mg/l</u>	<u>εκροή μετά</u>	<u>mg/l</u>
		<u>χλωρίωσης</u>		<u>χλωρίωση</u>	
MK 1	25,06	BK 1	5,82	BKX 1	6,94
MK 2	138,29	BK 2	5,99	BKX 2	4,99
MK 3	49,73	BK 3	5,44	BKX 3	8,09
MK 4	95,39	BK 4	4,50	BKX 4	5,13
MK 5	105,98	BK 5	6,89	BKX 5	5,21
MK 6	162,64	BK 6	5,02	BKX 6	6,99
MK 7	122,43	BK 7	7,11	BKX 7	9,62
MK 8	189,97	BK 8	6,42	BKX 8	6,57
MK 9	85,73	BK 9	8,28	BKX 9	15,67
MK 10	31,83	BK 10	5,59	BKX 10	5,80
MK 11	34,94	BK 11	7,45	BKX 11	5,45
MK 12	57,92	BK 12	4,31	BKX 12	6,70
<i>Εύρος τιμών</i>	<i>25.06-189.97</i>		<i>4.31-8.28</i>		<i>4.99-15.67</i>
<i>Μέσος όρος</i>	<i>91,66</i>		<i>6,07</i>		<i>7,26</i>
<i>Τυπική απόκλιση</i>	<i>54,11</i>		<i>1,21</i>		<i>2,97</i>

Συνομογραφίες: MK:Μηχανική Κατεργασία, BK : Βιολογική Κατεργασία, BKX : Βιολογική Κατεργασία-Χλωρίωση

Πίνακας 3.10

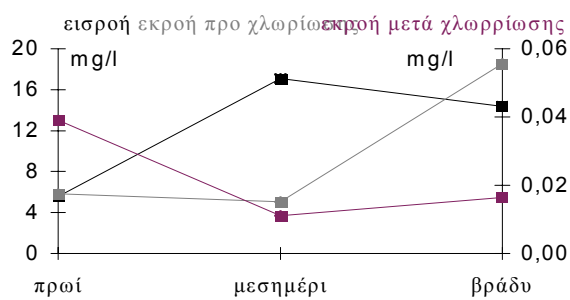
Αποτελέσματα δειγματοληψίας

Από δεδομένα της βιβλιογραφίας προκύπτει ότι τα υψηλότερα ποσοστά της απομάκρυνσης των επιφανειοδραστικών συμβαίνει κατά το στάδιο της διεργασίας της αερόβιας ενεργούς υλύος [29]. Σε σταθμούς επεξεργασίας που λειτουργούν υπό κανονικές συνθήκες, τα LAS απομακρύνονται επαρκώς από το υγρό λύμα, ενώ παράλληλα συμβαίνει και μερική μεταφορά στη λάσπη. Η μέση συγκέντρωση των LAS στην αερόβια λάσπη βρέθηκε πολύ μικρότερη από εκείνη στην αναερόβια. Θα μπορούσε λοιπόν να ειπωθεί πως η συγκέντρωση των LAS στις μονάδες επεξεργασίας, ελέγχεται κυρίως από την βιολογική αποδόμηση κατά την διεργασία της ενεργούς υλύος και με τη συμμετοχή των αιωρούμενων στερεών κατά τον αερισμό και την καθίζηση [30].

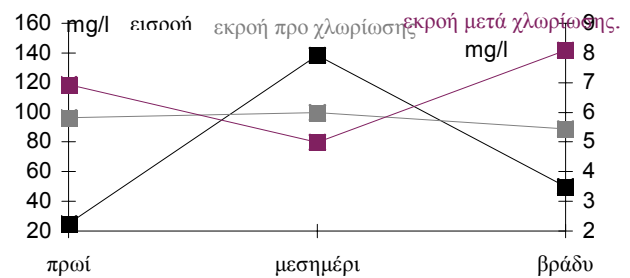
Παράλληλα, σε κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκε μέτρηση του διαλυτού οργανικού άνθρακα, προκειμένου να δοθεί μια πλήρης εικόνα για κάθε δείγμα.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της δειγματοληψίας προκύπτουν τα διαγράμματα του σχήματος 3.31 για την διακύμανση που παρουσιάζει το γραμμικό άλκυλοβενζοσουλφονικό άλας και ο διαλυτός άνθρακας στους σταθμούς επεξεργασίας.

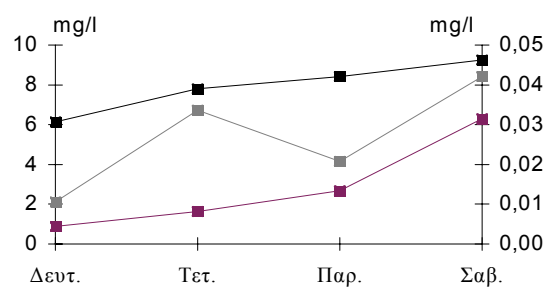
Ημερήσια διακύμανση LAS



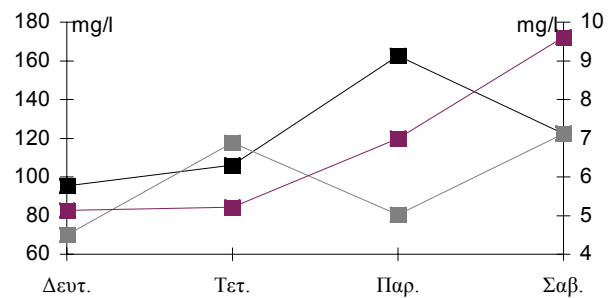
Ημερήσια διακύμανση DOC.



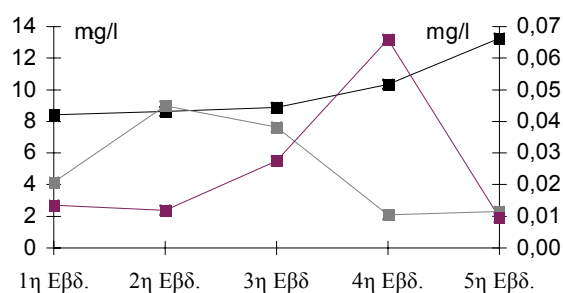
Εβδομαδιαία διακύμανση LAS



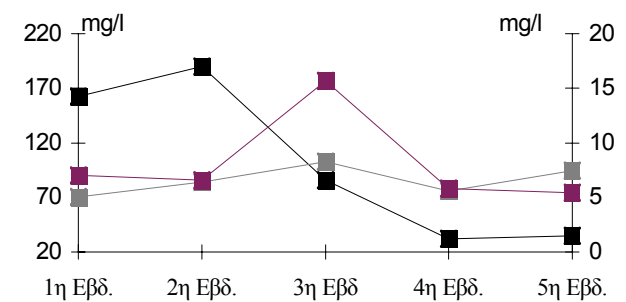
Εβδομαδιαία διακύμανση DOC.



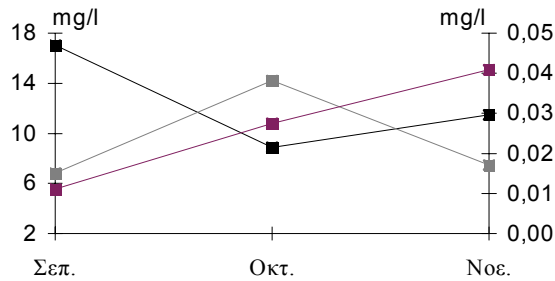
Μηνιαία διακύμανση LAS



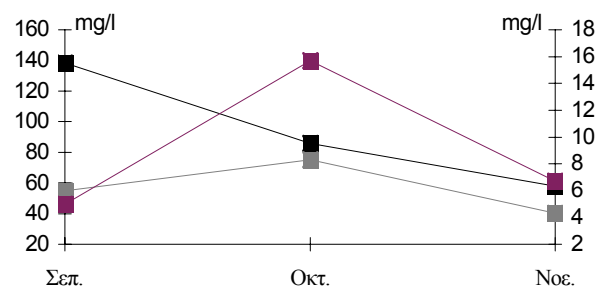
Μηνιαία διακύμανση DOC



Διακύμανση τριμήνου LAS



Διακύμανση τριμήνου DOC



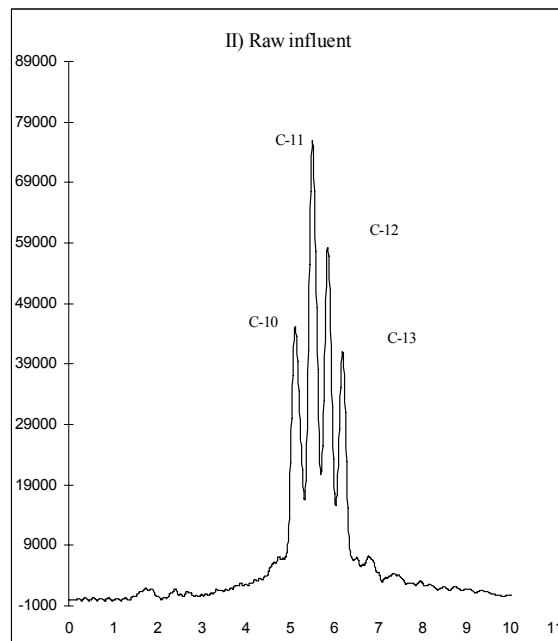
Σχήμα 3.31

Ημερήσια, εβδομαδιαία, μηνιαία και τρίμηνη διακύμανση LAS και DOC, ως προς τα στάδια επεξεργασίας : εισροή, εκροή πριν τη χλωρίωση και εκροή μετά τη χλωρίωση.

Ο αριστερός άξονας στα διαγράμματα, αντιστοιχεί στην εισροή, ενώ ο δεξιός στις εκροές πριν και μετά τη χλωρίωση. Από το διάγραμμα της ημερήσιας διακύμανσης LAS και DOC διαπιστώνεται πως η μέγιστη συγκέντρωση τόσο για τα γραμμικά άλκυλοβενζοσουλφονικά άλατα όσο και για τον διαλυτό οργανικό άνθρακα σημειώνεται κατά τις μεσημεριανές ώρες της ημέρας, όπου η κατανάλωση νερού και απορρυπαντικών για οικιακές εργασίες είναι αρκετά αυξημένη.

Στο εβδομαδιαίο διάγραμμα LAS και DOC, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις σημειώνονται την ημέρα του Σαββάτου, ενώ η διακύμανση του τριμήνου δείχνει τα ποσοστά ιδιαίτερα αυξημένα κατά το μήνα Σεπτέμβριο. Χαρακτηριστική είναι η μείωση της συγκέντρωσης από την εισροή στην εκροή πριν την χλωρίωση. Εκτός από την κατανάλωση νερού και απορρυπαντικών, οι συγκεντρώσεις των LAS που ανιχνεύονται στους σταθμούς επεξεργασίας λυμάτων, επηρεάζονται σημαντικά και από τις βροχοπτώσεις, όπου συμβαίνει ξέπλυμα των ενώσεων από τους δρόμους και ταυτόχρονα αδυναμία της μονάδας να επεξεργαστεί επαρκώς την αυξημένη παροχή.

Στο σχήμα 3.32 απεικονίζεται το χρωματογράφημα ενός μηχανικά κατεργασμένου δείγματος LAS.



Σχήμα 3.32

Χρωματογράφημα μηχανικά κατεργασμένου δείγματος.

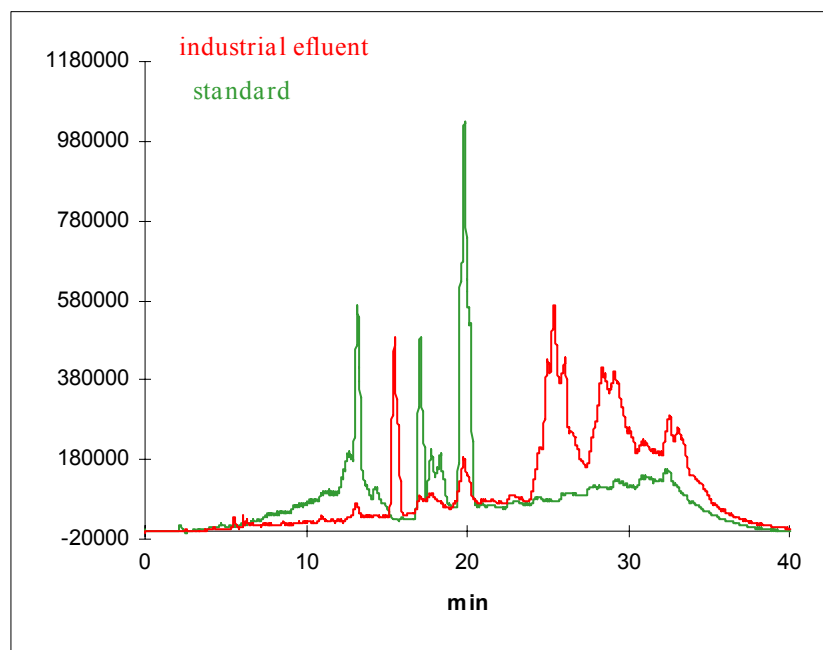
Το χρωματογράφημα του δείγματος από τη δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης, παρουσιάζει την ίδια ακριβώς εικόνα με εκείνο του προτύπου (Σχήμα 3.1). Κατά συνέπεια η μέθοδος εμπλουτισμού είναι ιδιαίτερα αξιόπιστη, ενώ σε συνδυασμό με τη χρωματογραφική μελέτη, αποτελεί πολύτιμο εργαλείο για τον εντοπισμό των επιφανειοδραστικών ενώσεων στο περιβάλλον.

3.5.2. Παρουσία των ναφθαλενοσουλφονικών αλάτων στο περιβάλλον.

Εφόσον προσδιορίσθηκε το κατά πόσο αντιδρούν τα ναφθαλενοσουλφονικά άλατα κατά τη χλωρίωση που υφίστανται στους σταθμούς επεξεργασίας λυμάτων, το επόμενο βήμα είναι η δειγματοληψία από ένα τέτοιο σταθμό ώστε να πιστοποιηθεί η ύπαρξη των ενώσεων αυτών στο περιβάλλον.

Πραγματοποιήθηκαν δύο ενδεικτικές δειγματοληψίες, η μία από το σταθμό επεξεργασίας βιομηχανικών λυμάτων του δήμου Ηρακλείου (σχήμα 3.33) και η

δεύτερη από το σταθμό επεξεργασίας αστικών λυμάτων του δήμου Ηρακλείου (σχήμα 3.34). Τα δείγματα επεξεργάστηκαν και αναλύθηκαν με τη μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας ανάστροφης φάσης. Στα δείγματα ανιχνεύθηκε το naphthalene 2 sulfonate σε συγκεντρώσεις της τάξης των 30-40 ppb ενώ ενδιαφέρον παρουσιάζει το ότι στα ίδια δείγματα ανιχνεύθηκαν LAS σε συγκεντρώσεις της τάξης των 20-100 ppb. Οι τιμές αυτές όμως είναι καθαρά ενδεικτικές και αποτελούν αφορμή για συμπληρωματικές μελέτες.

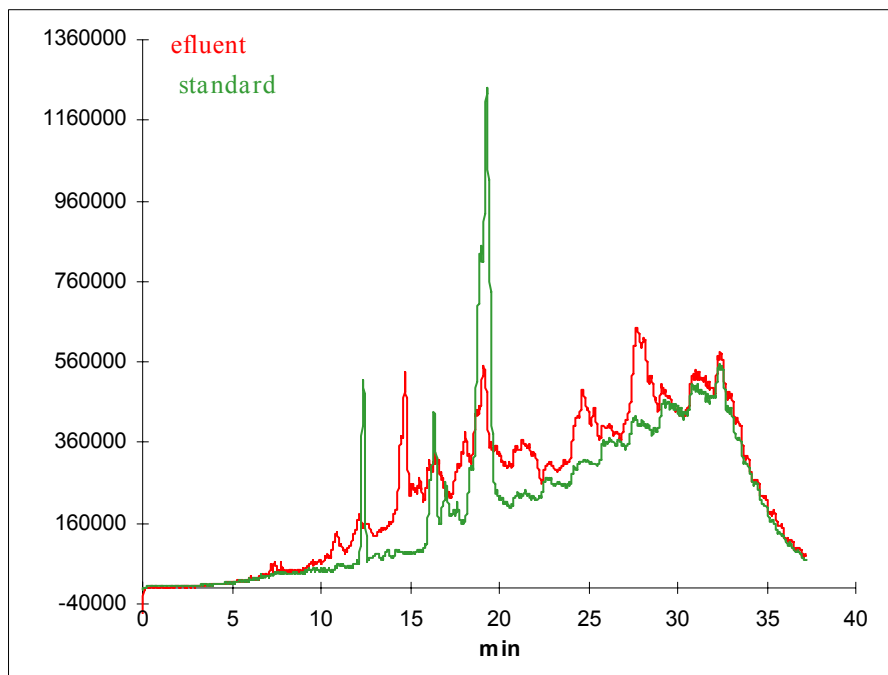


Σχήμα 3.33

Σύγκριση προτύπου με κατεργασμένο δείγμα βιομηχανικού λύματος.

Η μονάδα επεξεργασίας λυμάτων στη Βιομηχανική Περιοχή Ηρακλείου, διαθέτει μόνο την δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης, δεν επακολουθεί δηλαδή βιολογική επεξεργασία. Παράλληλα, εφόσον πρόκειται για βιομηχανικά απόβλητα, ο πλήρης καθαρισμός των υδάτων με την εφαρμοζόμενη μέθοδο δεν είναι εφικτός και για το λόγο αυτό σε χαμηλά όρια ανίχνευσης υπάρχουν παρεμβολές. Παρόλα αυτά, η εικόνα του δείγματος αποκαλύπτει στην Βιομηχανική Περιοχή την ύπαρξη των NS. Από τη

σύγκριση του προτύπου με το επεξεργασμένο δείγμα αστικού λύματος, διαπιστώνεται η παρουσία των ναφθαλενοσουλφονικών αλάτων και σε αστικά απόβλητα



Σχήμα 3.34

Σύγκριση προτύπου με κατεργασμένο δείγμα αστικού λύματος.

Από δειγματοληψίες που πραγματοποιήσαν οι Lange και Wenz [23] διαπιστώθηκε ότι η απομάκρυνση του 1,5 NDS μετά τη βιολογική επεξεργασία είναι εξαιρετικά δύσκολη. Στη μελέτη επισημαίνεται ότι μόλις το 61% του 1,5 NDS μπορεί να απομακρυνθεί από τα λύματα με εφαρμογή οζόνωσης, ενώ ένα μεγάλο ποσοστό κατακρατάται και από φίλτρα ενεργού άνθρακα. Αντίθετα με το NDS το ναφθαλένο - 2 - σουλφονικό οξύ βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις στα λύματα και συνεπώς αποδομείται πιο εύκολα. Το γεγονός αυτό αποτελεί ένδειξη ότι τα ναφθαλένο μονοσουλφονικά οξέα αποδομούνται καλύτερα από τα αντίστοιχα που περιέχουν δύο ή τρεις σουλφομάδες στο μόριό τους.

Φαίνεται λοιπόν από τα αποτελέσματα της δειγματοληψίας ότι είναι πολύ εύκολο να συναντήσουμε ενώσεις όπως τα SNFC's και τα μονομερή τους (που δεν αποδομούνται σε καμία περίπτωση από το χλώριο) στο υδάτινο περιβάλλον, και μάλιστα σε αξιόλογες συγκεντρώσεις. Σημαντική αναμένεται να είναι και η συνεισφορά εκείνων που αντιδρούν τελικά με το χλώριο καθώς τα υποκατεστημένα ναφθαλενοσουλφονικά άλατα και οξέα περιέχονται σε αρκετά εμπορικά προϊόντα.

3.5.3. Παρουσία των λιγνοσουλφονικών αλάτων στο περιβάλλον.

Στην Ελληνική βιομηχανία, ως προσθετικό σκυροδέματος χρησιμοποιείται το προϊόν με το εμπορικό όνομα Pozzolith 100M. Πραγματοποιήθηκε χρωματογραφική ανάλυση [31] του τελευταίου στις ίδιες συνθήκες με εκείνες του λιγνοσουλφονικού άλατος και διαπιστώθηκε ότι το UV φάσμα και των δύο ενώσεων είναι σχεδόν ταυτόσημο.

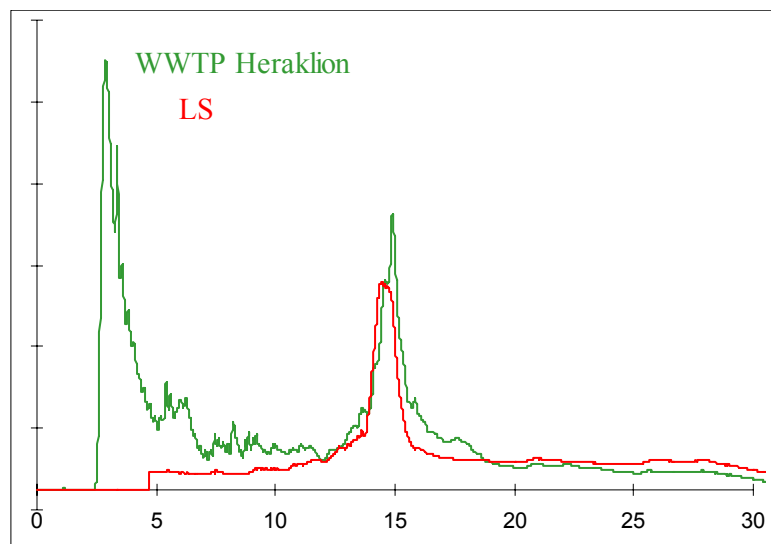
Από δεδομένα του εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Διεργασιών συμπεραίνεται η εκτεταμένη παρουσία των λιγνοσουλφονικών αλάτων στο υδάτινο περιβάλλον. Πραγματοποιήθηκαν τρεις δειγματοληψίες από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, τον βιολογικό καθαρισμό αστικών λυμάτων του νομού Ηρακλείου, του νομού Χανίων καθώς της βιομηχανικής περιοχής Ηρακλείου. Επίσης, ελήφθησαν δείγματα από τον ποταμό Ξηροπόταμο Ηρακλείου όπου πρόσφατα κατασκευάστηκε μια γέφυρα καθώς και από νερα βροχής από τη λεωφόρο Κνωσσού που πρόσφατα καλύφθηκε με άσφαλο. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των δειγμάτων παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

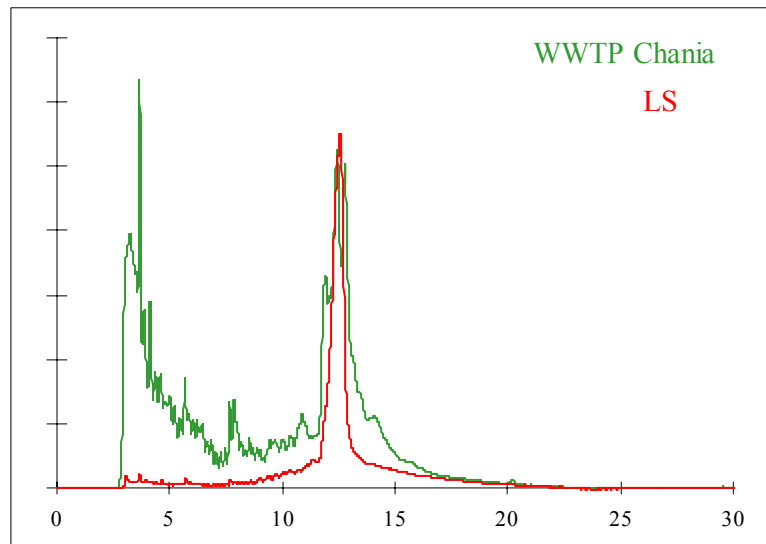
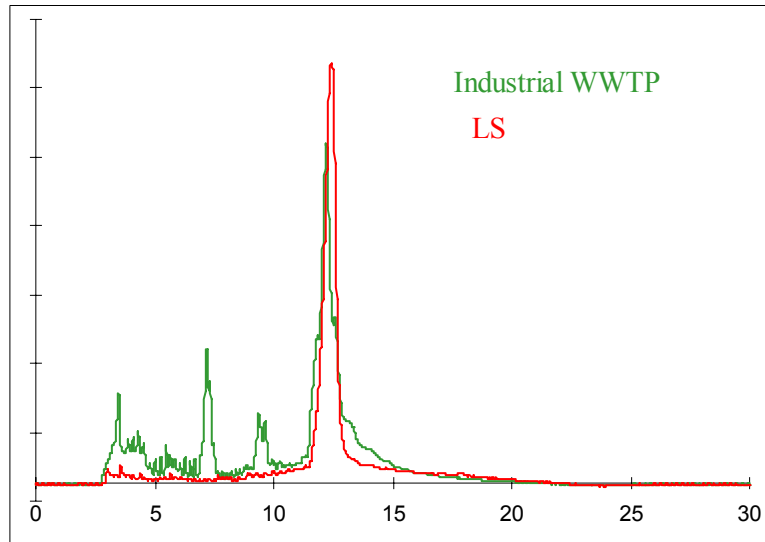
Δείγματα	Ποσότητα LS $\mu\text{g/l}$
B.K. Βιομηχανικής Περιοχής	2580
B.K. Ηρακλείου εκροή Π.Ε.	370
B.K. Ηρακλείου εκροή Δ.Ε.	720
B.K. Ηρακλείου εκροή χλωρίωσης	590
B.K. Χανίων	440
Ποταμός Ξηροπόταμος	68

Οι παραπάνω τιμές είναι καθαρά ενδεικτικές της παρουσίας των LS στο περιβάλλον, και βάση αυτών δεν μπορεί να γίνει οποιαδήποτε άλλη εκτίμηση.

Στα σχήματα 3.35 και 3.36 παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα των δειγμάτων που αναλύθηκαν από τους σταθμούς επεξεργασίας λυμάτων της Φοινικιάς και των Χανίων καθώς και της βιομηχανικής περιοχής Ηρακλείου συγκριτικά με εκείνο του πρότυπου διαλύματος του λιγνοσουλφονικού άλατος.

Από την εικόνα των γραφημάτων διαπιστώνεται η παρουσία του LS στα αστικά και βιομηχανικά λύματα τόσο στην πόλη του Ηρακλείου όσο και στα Χανιά. Στη Βιομηχανική Περιοχή Ηρακλείου οι συγκεντρώσεις του λιγνοσουλφονικού άλατος που ανιχνεύθηκαν, κυμάνθηκαν στα 2580 $\mu\text{g/l}$, ποσότητα ιδιαίτερα υψηλή για τα δεδομένα μιας μικρής σε μέγεθος επαρχιακής βιομηχανικής ζώνης.

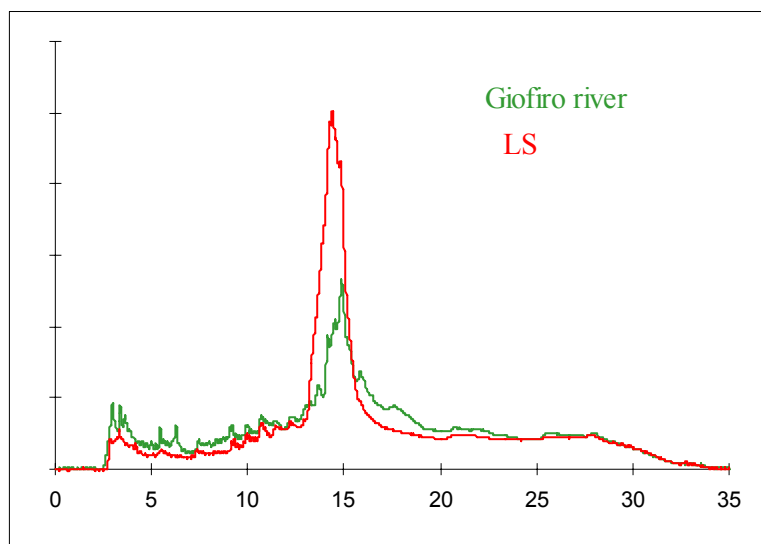
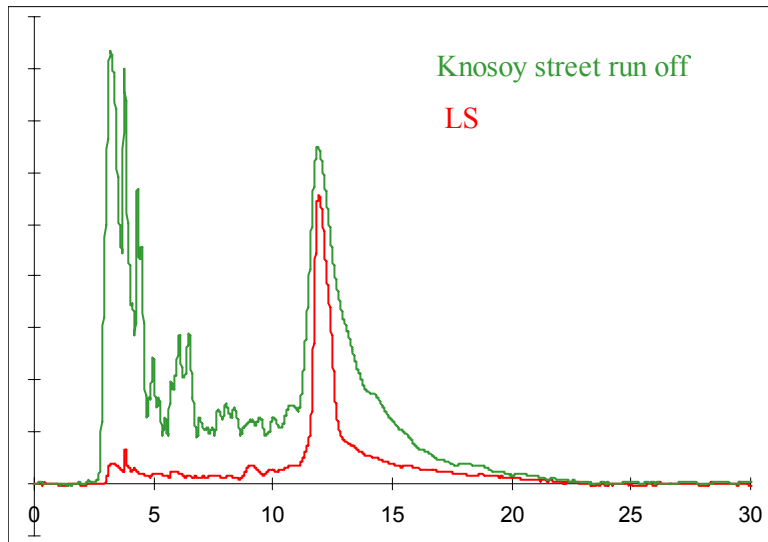




Σχήμα 3.35

Σύγκριση προτύπου λιγνοσουλφονικού άλατος με δείγματα εκροής [31].

Στο σχήμα 3.36 φαίνεται το χρωματογράφημα δείγματος από τον ποταμό Ξηροπόταμο σε σύγκριση με εκείνο του πρότυπου διαλύματος του λιγνοσουλφονικού άλατος καθώς και το χρωματογράφημα του νερού της βροχής στην λεωφόρο Κνωσσού.



Σχήμα 3.36

Χρωματογραφήματα επιφανειακών υδάτων [31].

Ο εντοπισμός των LS σε επιφανειακά ύδατα και ξεπλύματα δρόμων, επισημαίνει την κινητικότητα των ενώσεων αυτών και την παρουσία τους σε ύδατα εκτός των αστικών και βιομηχανικών λυμάτων. Για τα συγκεκριμένα δείγματα, η ρύπανση είναι πολύ πιθανό να προέρχεται από τα συστατικά του σκυροδέματος που εφαρμόζεται στις δομικές εργασίες και κατασκευές ασφαλτικού υλικού. Με τις βροχοπτώσεις, κατά κάποιο τρόπο τα LS ξεπλένονται και παρασύρονται στα επιφανειακά ύδατα όπως τα ποτάμια, ενώ επιβεβαιώνεται η παρουσία τους και στα ξεπλύματα των δρόμων, γεγονός που συνηγορεί για την πιθανή προέλευσή τους από τις κατασκευές κτιρίων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

4.1. Γραμμικά άλκυλοβενζοσουλφονικά άλατα

- I. Αρχικά, όσον αφορά την μέθοδο απομόνωσης των γραμμικών άλκυλοβενζοσουλφονικών αλάτων, με δίσκους εκχύλισης, παρατηρήθηκαν πολύ ικανοποιητικά ποσοστά ανάκτησης για όλα τα ομόλογα του μίγματος της πρότυπης ένωσης. Επίσης, η χρωματογραφική ανάλυση των ενώσεων έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα όσον αφορά την εικόνα των τεσσάρων ομολόγων. Ο διαχωρισμός ήταν πολύ καλός, δεδομένου του σύντομου χρόνου ανάλυσης που εφαρμόστηκε.
- II. Τα πειράματα με το χλώριο και το διοξείδιο του χλωρίου, έδειξαν ότι τα γραμμικά άλκυλοβενζοσουλφονικά άλατα παραμένουν αδρανή σε όλες τις περιπτώσεις με τα συνήθη μέσα απολύμανσης των υδάτων.
- III. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μελέτης των γραμμικών άλκυλοβενζοσουλφονικών αλάτων, συμπεραίνεται η παρουσία τους σε περιβαλλοντικά δείγματα σε αρκετά μεγάλες συγκεντρώσεις. Πρόκειται για δείγματα εισροής σε δίκτυο επεξεργασίας λυμάτων, ενώ μπορεί να ειπωθεί πως η απομάκρυνσή τους ολοκληρώνεται κατά τα αρχικά κιόλας στάδια της επεξεργασίας των υδάτων στο βιολογικό καθαρισμό λυμάτων. Συγκεκριμένα, κατά την πρωτοβάθμια καθίζηση δεν αναμένεται σημαντική μεταβολή της συγκέντρωσης των ενώσεων καθώς είναι ισχυρά πολικές και παραμένουν διαλυμένες στο αιώρημα. Κατά την δευτεροβάθμια επεξεργασία όμως, στη δεξαμενή αερισμού πραγματοποιείται η οξείδωση των οργανικών ενώσεων και άρα η απομάκρυνση των επιφανειοδραστικών κατά 99% κάτι που συμφωνεί απόλυτα με τις πρώτες προβλέψεις. Κατά την εισροή των λυμάτων στη δεξαμενή χλωρίωσης δεν παρατηρήθηκε σημαντική μεταβολή των LAS. Το αποτέλεσμα αυτό συμφωνεί με την παρατηρούμενη χημική αδράνεια των LAS ως προς το χλώριο. Η παρατήρηση αυτή δικαιολογείται από την δομή των συγκεκριμένων ενώσεων που δεν επιτρέπει καμία υποκατάσταση από το χλώριο.

Αδράνεια, παρατηρήθηκε και κατά τα εργαστηριακά πειράματα αντίδρασης των LAS με αέριο διοξείδιο του χλωρίου.

IV. Η συγκέντρωση των ενώσεων στους σταθμούς επεξεργασίας λυμάτων υφίσταται μια διακύμανση ανάλογα με την ώρα της ημέρας που γίνεται η δειγματοληψία καθώς και ανάλογα με την δεξαμενή από την οποία λαμβάνεται το δείγμα. Έτσι, η συγκέντρωση των επιφανειοδραστικών ενώσεων σημειώνει το μέγιστο της τιμής της κατά τις μεσημβρινές ώρες της ημέρας στην δεξαμενή μετά τη μηχανική επεξεργασία. Συμπεραίνεται ακόμα ότι οι συγκεντρώσεις μειώνονται στο ελάχιστο μετά την δευτεροβάθμια επεξεργασία.

Από το διάγραμμα της εβδομαδιαίας διακύμανσης παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη κατανάλωση απορρυπαντικών, συμβαίνει προς το τέλος της εβδομάδας, την ημέρα του Σαββάτου, ενώ οι ποσότητες μειώνονται πάνω από το 90% μετά την επεξεργασία.

V. Κατά τους καλοκαιρινούς μήνες στην πόλη του Ηρακλείου αυξάνεται πολύ η κατανάλωση απορρυπαντικών και στην αύξηση αυτή συμβάλει πολύ και ο τουρισμός. Το Σεπτέμβριο η συγκέντρωση των LAS φαίνεται να είναι αυξημένη κατά πολύ σε σύγκριση με τους δύο επόμενους μήνες.

4.2. Ναφθαλένοσουλφονικά οξέα

I. Σύμφωνα με τα έως τώρα αποτελέσματα της ανάλυσης των ναφθαλένοσουλφονικών οξέων, συμπεραίνουμε ότι η επιλογή της μεθόδου για τον εμπλουτισμό των δειγμάτων εξαρτάται από το είδος της υποκατάστασης στην ένωση. Αν η τελευταία δεν υφίσταται και οι τρεις μέθοδοι παρουσιάζουν άριστες αποδόσεις. Παρατηρήθηκε ότι τις πιο σταθερές αποδόσεις παρουσιάζουν οι στήλες διαχωρισμού Select B, πράγμα αναμενόμενο εφόσον μελετώνται πολικές ενώσεις. Οι RP-18 παρουσιάζουν πολύ καλές αποδόσεις και μαζί με τις Select B είναι εύκολες στη χρήση. Από την άλλη οι στήλες Carbo-graph εκτός του ότι παρουσιάζουν δυσκολίες στη χρήση λόγω της συχνής ξήρανσης του πληρωτικού υλικού κατά τη διάρκεια της εξισορρόπησης και της έκλυσης, παρουσιάζουν μεγάλες τυπικές αποκλίσεις ειδικά στα υδρόξυ υποκατεστημένα οξέα.

- II. Η χρωματογραφική ανάλυση για τα ναφθαλενοσουλφονικά οξέα, έδωσε πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα, δεδομένου του μεγάλου αριθμού των προς διαχωρισμό ενώσεων και της παρόμοιας δομής στις περισσότερες από αυτές.

Όσον αφορά τα πειράματα δραστηκότητας των ναφθαλένοσουλφονικών οξέων με το χλώριο, εξάγονται τα παρακάτω συμπεράσματα:

- III. Τα μη υποκατεστημένα μονομερή των ναφθαλένοσουλφονικών οξέων δεν υπόκεινται σε υποκατάσταση κατά την χλωρίωση.

Αντίθετα, τα μονομερή που διαθέτουν αμινο ή υδρόξυ υποκατάσταση, αντιδρούν με το υποχλωριώδες νάτριο σχηματίζοντας προϊόντα. Παρόμοια συμπεριφορά αναμένεται να εμφανίζουν και τα αντίστοιχα πολυμερή (SNFC's).

- IV. Η ανάλυση των περιβαλλοντικών δειγμάτων έδειξε την παρουσία των ναφθαλενοσουλφονικών αλάτων στο υδάτινο περιβάλλον σε συγκεντρώσεις όμως κατά πολύ μικρότερες από εκείνες που συναντώνται τα γραμμικά άλκυλοβενζοσουλφονικά άλατα.

- V. Τα προϊόντα συμπύκνωσης του 2 – ναφθαλενοσουλφονικού οξέος με φορμαλδεύδη, χρησιμοποιούνται ως προσθετικά σκυροδέματος κυρίως σε χώρες με ψυχρά κλίματα. Για το λόγο αυτό δεν βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στη χώρα μας.

4.3. Λιγνοσουλφονικά άλατα

Σύμφωνα με την ανάλυση που προηγήθηκε, εξάγονται τα παρακάτω βασικά συμπεράσματα:

- I. Όσον αφορά τη μέθοδο απομόνωσης των λιγνοσουλφονικών αλάτων με στήλες διαχωρισμού μιας χρήσης, τα ποσοστά ανάκτησης έφθασαν και έως το 99,69 % όταν η συγκέντρωση του ιονικού ζεύγους (TBABr) ήταν 10mM σε nanopure νερό. Το τελευταίο αποτέλεσμα, δείχνει φανερό εξάρτηση της

απόδοσης της μεθόδου από τη συγκέντρωση του ζεύγους ιόντων. Επίσης, η RP-18 Select B στήλη σημείωσε τα μεγαλύτερα ποσοστά ανακτήσεων και επιλέγεται ως η βέλτιστη μέθοδος, σε όλες τις περιπτώσεις.

- II. Η χρωματογραφική ανάλυση που εφαρμόστηκε για το λιγνοσουλφονικό άλας έδωσε πολύ καλή εικόνα και σε σχετικά σύντομο χρόνο έκλουσης. Η μέθοδος επιλέχθηκε έτσι ώστε η εικόνα της ένωσης να εμφανίζεται με μια και μοναδική κορυφή. Με τον τρόπο αυτό αποφεύχθηκε η σύνθετη εικόνα που θα προέκυπτε από τις ποικίλες ομάδες μακρομορίων που συνθέτουν την ένωση. Ο υπολογισμός του ορίου ανίχνευσης του οργάνου, έδωσε ικανοποιητικό αποτέλεσμα, δεδομένου ότι πρόκειται για ένωση με υψηλό μοριακό βάρος. Ακόμα, η μέθοδος παρουσίασε γραμμικότητα για το εύρος συγκεντρώσεων από 2,5 έως 20mg/l, και υψηλή επαναληψιμότητα.

Όσον αφορά τα πειράματα δραστηκότητας της ένωσης με το χλώριο, εξάγονται τα παρακάτω συμπεράσματα:

- I. Η χλωρίωση υδατικού διαλύματος λιγνοσουλφονικού άλατος οδηγεί στο σχηματισμό πτητικών αλογονωμένων προϊόντων. Η παρατήρηση αυτή αποτελεί σημαντική ένδειξη πως η λιγνίνη είναι πολύ καλό υπόστρωμα αντιδράσεων υποκατάστασης από το χλώριο.
- II. Αύξηση της συγκέντρωσης του λιγνοσουλφονικού άλατος οδηγεί σε σημαντική παραγωγή χλωροφορμίου ενώ ακόμα παράγονται και τα διχλωρο-ακετονιτρίλιο και 1,1,1 τρίχλωρο-προπανόνη.
- III. Αύξηση της δόσης του χλωρίου έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή TCM, DCAN και 1,1,1 TCP, σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από ότι στην περίπτωση αύξησης του LS.
- IV. Ο σχηματισμός του χλωροφορμίου αρχίζει κατά τα 30 πρώτα δευτερόλεπτα της αντίδρασης του λιγνοσουλφονικού άλατος με το χλώριο και μέχρι τα πρώτα 15 λεπτά έχει σχηματισθεί αρκετά μεγάλη ποσότητα.
- V. Η χλωρίωση του λιγνοσουλφονικού άλατος σε υπόγειο νερό οδηγεί στο σχηματισμό χλωριωμένων και βρωμιωμένων προϊόντων. Έτσι, εκτός από το

χλωροφορμίου, παράγεται διβρωμο-ακετονιτρίλι,ο τρίβρωμο-μεθάνιο, βρώμο-χλώρο-μεθάνιο και διβρωμο-χλώρο-μεθάνιο, καθώς στα υπόγεια ύδατα υπάρχει σημαντική περιεκτικότητα σε βρωμιούχα ιόντα.

- VI. Σε όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με υπόγειο νερό, παρατηρείται μια αύξηση της συγκέντρωσης του χλωροφορμίου - με αύξηση της συγκέντρωσης του LS- και στη συνέχεια μια έντονη μείωση αυτής. Παράλληλα, αυξάνεται σημαντικά ο σχηματισμός των βρωμιωμένων παραγώγων.
- VII. Σε πειράματα με χουμικά οξέα, διαπιστώθηκε ότι η παρουσία μικρής ποσότητας LS συμβάλλει στο σχηματισμό διπλάσιας ποσότητας χλωροφορμίου, με δεδομένες τις συγκεντρώσεις του χουμικού οξέος και του χλωρίου.
- VIII. Τέλος, από παράλληλη μελέτη του εργαστηρίου, αποδείχθηκε η παρουσία των λιγνοσουλφονικών αλάτων τόσο στο υδάτινο περιβάλλον (ποτάμια) όσο και μετά την επεξεργασία σε εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού λυμάτων. Επίσης βρέθηκαν ίχνη σε ξεπλύματα δρόμων, πιθανόν προερχόμενα από εφαρμογές ασφαλτικού υλικού. Σε χώρες όπου επικρατούν σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, όπως η χώρα μας, τα λιγνοσουλφονικά άλατα χρησιμοποιούνται περισσότερο από τις συνθετικές αρωματικές σουλφοενώσεις ως προσθετικά σκυροδέματος. Έτσι δικαιολογούνται οι σαφώς υψηλότερες συγκεντρώσεις όπου ανιχνεύθηκαν.

- [1] Γ. Λυμπεράτος (1999) Σημειώσεις μαθήματος ‘Μηχανική Υγρών αποβλήτων’, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Χημικών Μηχανικών.
- [2] Dr. I. Bouloubasi, Σημειώσεις μαθήματος ‘Environmental Organic Geochemistry’, *Univ. P. and M. Curie, Paris*.
- [3] Schwarzenbach, P. Rene, Ph. Gschwend and D. Imboden, 1993 Environmental Organic Chemistry, *Jhon Wiley and Sons*.
- [4] www.ripon.computer.com
- [5] R. T. Morrison, R. N. Boyd (1983) Organic Chemistry, *Allyn & Bacon USA*.
- [6] E. Stephanou, A. Kouvarakis, A. Kampioti, M. Kourti, M. Aivaliotis and N. Manousakis (2000) ‘European Programme A.N.A.C.A.D.’ ECPL Chemistry Department, University of Crete.
- [7] O. Zerbinati, G. Ostacoli, D. Gastaldi and V. Zelano (1993), ‘Determination and identification by high – performance liquid chromatography and spectrofluorimetry of twenty-three aromatic sulfonates in natural waters’, *Jour. of Chromatography* 640, 231-240.
- [8] D. Severine (1997) ‘Determination of superplasticizers, a contribution to the fate and behaviour studies on concrete admixtures’, *EAVAG, Chemistry Department, Zurich*.
- [9] www.lignin.com
- [10] N. Μανουσάκης, Διπλωματική Διατριβή ‘Περιβαλλοντική μελέτη προσθετικών σκυροδέματος’ Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας.
- [11] L. Sarrazin, A. Arnoux and P. Rebouillon (1997), ‘High-performance liquid chromatographic analysis of a linear alkylbenzenesulfonate and its environmental biodegradation metabolites’ *Jour. of Chromatography A*, 760, 285-291.
- [12] C. Crescenzi, A. Di Corcia, E. Marchiori, R. Samperi and A. Marcomini (1996) ‘Simultaneous determination of alkylbenzenesulfonates and dialkyltetralinsulfonates in water by liquid chromatography’ *Wat. Res.* 30 (3) 722-730.
- [13] O. Zerbinati, M. Vincenti, S. Pittavino and M. Gennaro (1997) ‘Fate of aromatic sulfonates in fluvial environment’ *Chemosphere*, 35 (10) 2295-2305.
- [14] A. Kampioti and E. Stephanou, (1997) ‘Sea water intrusion and its consequences on the disinfection of ground waters, in coastal areas’ In 3rd National Conference on ‘Water Resources Management in Islands and Coastal Areas’ 21-31 May, Syros, Greece.

- [15] A. Καμπιώτη (2000) Διδακτορική διατριβή: ‘Μελέτη της επίδρασης των οργανικών και ανόργανων προπομπών στο σχηματισμό των παραπροϊόντων απολύμανσης των υδάτων’ *Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας*.
- [16] Θ.Π. Χατζηγιάννου, Μ.Α. Κούππαρη (1990) Ενόργανη ανάλυση, Πανεπιστήμιο Αθηνών, *Δ. Μαυρομάτη*
- [17] B. Altenbach, W. Giger (1995) ‘Determination of benzene and naphthalenesulfonates in wastewater by solid phase extraction with graphitized carbon black and ion-pair liquid chromatography with UV detection’, *Anal. Chem.* 67, 2325-2333.
- [18] E. N. Thurman, M. S. Mills, 1998 ‘Solid phase extraction principles and practise’, *John Wiley and Sons*.
- [19] Methods for the determination of organic compounds in drinking water, United States Environmental Protection Agency.
- [20] K. P. Kringstad, K. Lindstrom (1984) ‘Spent liquors from pulp bleaching’ *Environ. Sci. Technol.*, 18 (8).
- [21] A. Marcomini, S. Capri, W. Giger, (1987) ‘Determination of linear alkylbenzenesulfonates, alkylphenol polyethoxylates and nonylphenol in waste water by high-performance liquid chromatography after enrichment on octadecylsilica’ *Jour. of Chromatography*, 403, 243-252.
- [22] A. Marcomini, S. Stelluto and B. Pavoni (1988), ‘Determination of linear alkylbenzenesulfonates and alkylphenol polyethoxylates in commercial products and marine waters by reversed- and normal- phase HPLC’, *Intern. J. Anal. Chem.*, 35, 207-218.
- [23] F. Th. Lange, M. Wenz and H.J. Brauch (1995) ‘Trace – Level determination of aromatic sulfonates in the aquatic environment by a fully automatic on-line HPLC method’, *J. High Resolution Chromatography* 18, 243.
- [24] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, “Spectrometric Identification of Organic Compounds’ *John Wiley and Sons*.
- [25] , S. Juuti, T. Vartiainen and J. Ruuskanen (1996) ‘Formation of organochlorine compounds in Kraft pulp bleaching process’, *Chemosphere* , 33, 2431-2440.
- [26] W. M. G. N. Van Loon, A. D. Pouwels, P. Veenendaal and J.J. Boon, ‘Ultrafiltration and pyrolysis gas chromatography mass spectrometry of chlorolignins in pulp mill effluent’.

- [27] E. R.E. Van Der Hage, W. M.G.M. Van Loon and J. J. Boon (1993), 'Combined high-performance aqueous size exclusion chromatographic and pyrolysis-gas chromatographic- mass spectrometric study of lignosulfonates in pulp mill effluents', *Jour. of Chromatography*, 634, 263-271.
- [28] T.C.J Feijtel, E. Matthijs, A. Rottiers, G.BJ. Rijs, A. Kiewiet, A. de Nijs, 'AIS / CESIO Environmental surfactant monitoring programme: 'LAS monitoring study in "de Meern" sewage treatment plant and receiving river Leidsche Rijn', *Chemosphere*, 30, 1053-1066.
- [29] J. Waters, T.C.J Feijtel, 'AIS / CESIO Environmental surfactant monitoring programme: Outcome of five national pilot studies on linear alkylbenzene sulfonate (LAS)', *Chemosphere*, Vol. 30, 1939-1956.
- [30] P. H. Brunner, S. Capri, A. Marcomini and W. Giger (1988) 'Occurrence and behaviour of linear alkylbenzenesulfonates, nonylphenol, nonylphenol mono- and nonylphenol diethoxylates in sewage and sewage sludge treatment', *Wat. Res.* 22, 1465-1472.
- [31] Μ. Ν. Αιβαλιώτης, Διπλωματική διατριβή : 'Ανάπτυξη αναλυτικής μεθόδου ποιοτικού και ποσοτικού προσδιορισμού των λιγνοσουλφονικών αλάτων σε περιβαλλοντικά δείγματα νερού' Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας.