

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΠΟΥ
ΚΑΘΟΡΙΖΟΥΝ ΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΤΩΝ ΓΡΑΜΜΙΚΩΝ
ΑΛΚΥΛΟΒΕΝΖΟΣΟΥΛΦΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ
ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΠΑΡΑΚΤΙΩΝ ΠΕΡΙΟΧΩΝ

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΝΙΚΟΣ ΜΑΡΚΟΥΛΑΚΗΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2004

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΠΟΥ
ΚΑΘΟΡΙΖΟΥΝ ΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΤΩΝ ΓΡΑΜΜΙΚΩΝ
ΑΛΚΥΛΟΒΕΝΖΟΣΟΥΛΦΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΣΤΗΝ
ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΠΑΡΑΚΤΙΩΝ ΠΕΡΙΟΧΩΝ**



ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΝΙΚΟΣ ΜΑΡΚΟΥΛΑΚΗΣ

Στα παιδιά μου

Ειρήνη και Σπόρο

Επιβλέπων Καθηγητής

Ευρυπίδης Στεφάνου

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Τα Μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής:

Ευρυπίδης Στεφάνου

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Νικόλαος Μιχαλόπουλος

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Μαρία Κανακίδου

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Σπυρίδων Περγαντής

Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Ευχαριστίες

Η παρούσα διατριβή για την απόκτηση του μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης, πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του τμήματος Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Κρήτης, υπό την επίβλεψη του καθηγητή κ.Ευρυπίδη Στεφάνου στον οποίο θα ήθελα να εκφράσω τις πιο θερμές και ειλικρινείς ευχαριστίες μου για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, για τις πολύτιμες συμβουλές του και την συνεχή καθοδήγηση του σε όλη τη διάρκεια της έρευνας δίνοντας μου την ευκαιρία να διευρύνω τις γνώσεις μου στον τομέα των Περιβαλλοντικών Επιστημών αλλά και γενικότερα στον τομέα των σύγχρονων μεθόδων ανάλυσης και τεχνολογίας.

Ευχαριστώ επίσης τους καθηγητές κ. Ν. Μιχαλόπουλο, κ. Σ.Περγαντή και κ. Μ.Κανακίδου, για τις χρήσιμες υποδείξεις, διορθώσεις και συμπληρώσεις τους καθώς και για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Βαθύτατα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Αντώνη Κουβαράκη για την πολύ σημαντική συνδρομή του στην εκμάθηση όλων των αναλυτικών τεχνικών, κατά την ανάλυση των αποτελεσμάτων και γενικότερα για την άριστη συνεργασία μας όπου αυτή χρειάστηκε.

Ευχαριστώ τον Δρ. Μανόλη Τσαπάκη για τη βοήθεια του στο αρχικό στήσιμο των δειγματοληπτών και για τις εύστοχες υποδείξεις του κατά την συγγραφή, τον Δρ. Γιώργο Κουβαράκη για τη βοήθεια του την περίοδο των δειγματοληψιών, όπως επίσης και όλους του συναδέλφους μεταπτυχιακούς του εργαστηρίου αλλά και των άλλων σχετικών εργαστηρίων, για το άριστο κλίμα φιλίας και συνεργασίας που αναπτύξαμε.

Πολύτιμη ήταν η βοήθεια του Τεχνικού Διευθυντή της ΔΕΥΑΗ κ.Μπάμπη Παπαδογιάννη την περίοδο των δειγματοληψιών στη Μονάδα του Βιολογικού Καθαρισμού Ηρακλείου.

Τέλος ευχαριστώ την σύζυγο μου Μαρία για την ενθάρρυνση και συμπαράσταση της όπως επίσης και για την κατανόηση που έδειξε στις αυξημένες οικογενειακές επιβαρύνσεις που ανέλαβε αυτά τα χρόνια.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία περιλαμβάνει τη μελέτη των γραμμικών αλκυλοβενζο-σουλφονικών αλάτων (alkylbenzene sulphonates - LAS), σε αερολύματα, τον προσδιορισμό των πηγών προέλευσης τους και την ερμηνεία των φυσικοχημικών διεργασιών μεταφοράς τους από την υδατική φάση στην ατμόσφαιρα.

Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες α) πάνω από τη δεξαμενή αερισμού της Μονάδας επεξεργασίας λυμάτων Ηρακλείου (ΜΕΛ), β) σε παράκτια περιοχή στα βόρεια παράλια της Κρήτης, γ) σε αστική περιοχή του Ηρακλείου και δ) στον ερευνητικό σταθμό του Πανεπιστημίου στη Φινοκαλιά. Αντίστοιχες δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν στο νερό της δεξαμενής αερισμού, σε θαλάσσια δείγματα στα βόρεια παράλια, στον κόλπο Φινοκαλιάς και κατά τη διάρκεια συνολικής ατμοσφαιρικής εναπόθεσης.

Τα LAS αφού επεξεργάστηκαν με εκχύλιση στερεάς φάσης αναλύθηκαν με χρήση υγρής χρωματογραφίας-HPLC. Για την ανάλυση των αερολυμάτων αναπτύχθηκε νέα μέθοδος ενώ για την ανάλυση των υδατικών δειγμάτων έγινε βελτιστοποίηση ήδη υπαρχόντων μεθόδων. Οι τεχνικές εκχύλισης, διαχωρισμού και ανίχνευσης των ομόλογων ομάδων LAS στις παραπάνω αναλυτικές μεθόδους περιελάμβαναν μεγάλη διαχωριστική ικανότητα, υψηλό ποσοστό ανάκτησης, χαμηλό όριο ανίχνευσης και ικανοποιητικό χρόνο ανάλυσης.

Οι αναλύσεις των αερολυμάτων έδειξαν ότι τα LAS συσσωρεύονται στο μεγαλύτερο ποσοστό στα ατμοσφαιρικά σωματίδια (GFF). Ένα μικρό ποσοστό βρέθηκε στην αέρια φάση (PUF) που οφειλόταν σε εκρόφηση αυτών από τα αντίστοιχα σωματίδια που είχαν συλλεχθεί στα φίλτρα. Οι συνολικές συγκεντρώσεις αυτών στα αερολύματα πλησίον της ΜΕΛ ήταν μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες των παράκτιων περιοχών.

Η κατανομή των ομόλογων ομάδων LAS στα αερολύματα της δεξαμενής αερισμού της ΜΕΛ ήταν παρόμοια με την αντίστοιχη του νερού της δεξαμενής, ενώ στα αερολύματα των παράκτιων περιοχών με την αντίστοιχη των θαλάσσιων δειγμάτων. Θα μπορούσαμε λοιπόν να συμπεράνουμε ότι τα σωματίδια προέρχονται από τη σχάση των φυσαλίδων του νερού της δεξαμενής αερισμού και θαλάσσιου αντίστοιχα μεταφέροντας LAS στην ατμόσφαιρα. Η κατανομή των ομόλογων στα αερολύματα αστικής περιοχής ήταν παρόμοια με τα αντίστοιχα των παράκτιων που σημαίνει ότι η βασική πηγή συνεισφοράς των LAS στην ατμόσφαιρα είναι η θάλασσα.

ABSTRACT

The present work includes the study of linear alkylbenzene sulphonates (LAS) in atmospheric aerosols, the determination their sources of origin and the investigation of the conditions responsible for the transfer of LAS from water to the atmosphere.

For this purpose samples were collected i) above aeration tanks of waste water treatment plant (WWTP) of Heraklion, ii) in the Coastal area of the northern beach of Crete, iii) in the urban area of Heraklion and iv) in the research station of ECPL in Finokalia. Samples were also collected in waste water, coastal water of north Heraklion, in the gulf of Finokalia and during total atmospheric deposition.

LAS were analysed by HPLC UV detection, with solid-phase extraction pretreatment. A new method was developed for the analysis of aerosols. The analysis of the water samples was undertaken by a method that was optimized in order to improve the results. The extraction, separation and detection of LAS homologs in the above analytical methods, included high resolution, recovery, low limit of detection and satisfactory time of analysis.

The analysis of air samples showed that LAS were distributed mostly in the particles of the atmosphere (GFF). A minor percentage was found in the the air phase (PUF) and it was due to desorption of LAS from the corresponding particles that were collected on the filters. The total concentrations in the aerosols near the WWTP were higher than the ones in the coastal area.

The distribution of the individual LAS homologs in aerosol samples of WWTP was very similar to that of the waste water while the aerosol samples of the coastal area was similar the sea water. So it can be concluded that aerosol particles are released from the bursting bubbles of waste and sea water transporting LAS to the atmosphere. The distribution of the individual LAS homologs in urban aerosols was very similar to the coastal ones meaning that the most basic source of contribution of LAS in the atmosphere is the sea.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1	Χημικές ουσίες και περιβάλλον	13
1.2	Παγκόσμια παραγωγή χημικών ουσιών (Στατιστικά στοιχεία)	14
1.3	Επιφανειοδραστικά	15
1.3.1	Ιστορικό των επιφανειοδραστικών	15
1.3.2	Δράση των επιφανειοδραστικών στο νερό	16
1.3.3	Ταξινόμηση των επιφανειοδραστικών	20
1.4	Γραμμικά αλκυλοβενζοσουλφονικά άλατα (LAS)	27
1.4.1	Χημική δομή και σύσταση	27
1.4.2	Φυσικοχημικές ιδιότητες των LAS	29
1.4.3	Βιομηχανική παραγωγή των LAS	31
1.4.4	Κατανάλωση των LAS (Στατιστικά)	32
1.4.5	Βιοτική και αβιοτική αποδόμηση	33
1.4.6	Απομάκρυνση των LAS στις ΜΕΛ	36
1.4.7	Συγκεντρώσεις των LAS στις ΜΕΛ	42
1.4.8	Η τύχη και κατανομή των LAS στο θαλάσσιο περιβάλλον	43
1.4.9	Βιοσυγκέντρωση των LAS	44
1.4.10	Οικοτοξικότητα των LAS	45
1.4.11	Αξιολόγηση επικινδυνότητας	46
1.5	Διαδικασία επεξεργασίας των λυμάτων στη ΜΕΛ Ηρακλείου	51
1.6	Φυσικοχημικές διεργασίες στην ατμόσφαιρα	55
1.6.1	Εξαέρωση	55
	Τάση ατμών	56
	Σταθερά νόμου Henry	56
	Τάση διαφυγής	58
1.6.2	Κατανομή των οργανικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα	58
1.6.3	Ατμοσφαιρικά αερολύματα	60
	Γενικά	60
	Διάκριση αερολυμάτων	61
	Χημική σύσταση των σωματιδίων της ατμόσφαιρας	65
	Υγρά σωματίδια στην ατμόσφαιρα	67
	Δράση των επιφανειοδραστικών στα αερολύματα	69
1.6.4	Μηχανισμοί απομάκρυνσης χημικών ουσιών μέσω των σωματιδίων	72

Ξηρή εναπόθεση.....	72
Υγρή εναπόθεση.....	74
1.7 Στόχος της διατριβής.....	75

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ - ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΩΝ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

2.1 Δειγματοληψίες.....	77
2.2 Επεξεργασία δειγμάτων.....	81
2.2.1 Δειγματοληψία υδατικής φάσης.....	81
2.2.1.1 Δείγματα από τη Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων.....	81
2.2.1.2 Θαλάσσια δείγματα.....	83
2.2.2 Δειγματοληψία αερολυμάτων.....	84
2.2.2.1 Συνολική συλλογή της αέριας σωματιδιακής φάσης.....	84
2.2.2.2 Συλλογή και διαχωρισμός σωματιδιακής φάσης.....	88
2.2.3 Δειγματοληψία συνολικής εναπόθεσης.....	91
2.3 Αναλυτική Μεθοδολογία.....	93
2.3.1 Γενικές αρχές.....	93
2.3.1.1 Εκχύλιση στερεάς φάσης.....	93
2.3.1.2 Έκλουση.....	98
2.3.1.3 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC).....	99
2.3.2 Χημική κατεργασία δειγμάτων.....	103
2.3.2.1 Υδατικά δείγματα	103
2.3.2.2 Δείγματα αερολυμάτων.....	104
2.3.3 Ταυτοποίηση και ποσοτικός προσδιορισμός των LAS.....	107
2.3.3.1 Μέθοδος ανάλυσης στην HPLC.....	107
2.3.4 Υπολογισμός των συντελεστών σχετικής απόκρισης (RRF).....	109
2.3.5 Υπολογισμός των συντελεστών ανάκτησης (RF).....	111
2.3.6 Υπολογισμός του ορίου ανίχνευσης και ορίου ποσοτικοποίησης.....	115
2.3.7 Έλεγχος της επαναληψιμότητας και αναπαραγωγιμότητας.....	118
2.3.8 Ανάλυση τυφλών δειγμάτων.....	120

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

3.1 Βελτιστοποίηση της Αναλυτικής Μεθόδου.....	123
3.2 Ανάπτυξη της Αναλυτικής Μεθόδου.....	125
3.3 Αποτελέσματα της ανάλυσης LAS σε υδατικά δείγματα	131
3.3.1 Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων.....	131
Α. Πρώτη δειγματοληψία.....	131
Β. Δεύτερη δειγματοληψία.....	132
Γ. Τρίτη δειγματοληψία.....	136
Δ. Επεξεργασία δεδομένων-Συμπεράσματα.....	138
3.3.2 Θαλάσσιο Περιβάλλον.....	139
Α. Δειγματοληψία στα Βόρεια παράλια του Ηρακλείου και Φινοκαλιά.....	139
Β. Επεξεργασία δεδομένων-Συμπεράσματα.....	141
3.4 Αποτελέσματα της ανάλυσης LAS σε δείγματα αερολυμάτων.....	145
3.4.1 Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων.....	145
Α. Πρώτη δειγματοληψία.....	145
Β. Δεύτερη δειγματοληψία.....	146
Γ. Τρίτη δειγματοληψία.....	153
Δ. Επεξεργασία δεδομένων-Συμπεράσματα.....	157
3.4.2 Παράκτια Περιοχή.....	165
Α. Δειγματοληψία στην Παράκτια Περιοχή Ηρακλείου.....	165
Β. Δειγματοληψία στην Παράκτια Περιοχή Φινοκαλιάς.....	170
Γ. Επεξεργασία δεδομένων-Συμπεράσματα.....	171
3.4.3 Αστική Περιοχή.....	172
Α. Δειγματοληψία στην πόλη του Ηρακλείου.....	172
Β. Επεξεργασία δεδομένων-Συμπεράσματα.....	175
3.4.4 Διαχωρισμός της σωματιδιακής φάσης στην ατμόσφαιρα.....	179
Α. Δειγματοληψία στη Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων.....	179
Β. Δειγματοληψία σε Παράκτια Περιοχή Ηρακλείου.....	182
Γ. Κατανομή της συγκέντρωσης σε σχέση με το μέγεθος των σωματιδίων.....	184
3.4.5 Ροή των LAS από ξηρή εναπόθεση.....	187
3.4.6 Προσδιορισμός των LAS κατά την Συνολική Εναπόθεση.....	187
Α. Σωματιδιακή φάση της βροχής.....	187
Β. Επεξεργασία δεδομένων-Συμπεράσματα.....	189

3.4.7 Συσχέτιση των LAS μεταξύ υδατικής φάσης και ατμόσφαιρας.....	190
4. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	193
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	199
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	213

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1 | ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το Περιβάλλον και μέσω αυτού η Υγεία επηρεάζονται άμεσα πολλές φορές αρνητικά, από τις ανθρώπινες δραστηριότητες, αστικές, βιομηχανικές, γεωργικές, κοινωνικές ή άλλες. Τα τελευταία χρόνια, η εκρηκτική ανάπτυξη της χημικής βιομηχανίας και της αγροτοβιομηχανίας, η ανεξέλεγκτη αύξηση της παραγωγής, εμπορίας, διακίνησης, χρήσης και εναπόθεσης των χημικών προϊόντων είχε σε πολλές περιπτώσεις δυσμενείς επιπτώσεις (UNEP, 2001) όπως :

- Η απόσπαση τεράστιων ποσοτήτων φυσικών υλών για τη μετατροπή τους σε φυσικά αγαθά (ορυκτές ύλες, ξυλεία, γεωργικές πρώτες ύλες)
- Η παραγωγή και κατανάλωση τεράστιων ποσοτήτων ενέργειας. Το μεγαλύτερο μέρος της ρύπανσης προκαλείται κατά το στάδιο της κατανάλωσης της
- Η χρήση τεράστιων ποσοτήτων νερού καθώς και αέρα κατά τα διάφορα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας
- Ο διαρκής και επαναληπτικός ρυθμός των περισσότερων βιομηχανικών δραστηριοτήτων (Κορεσμός της απορροφητικότητας του περιβάλλοντος σε κατάλοιπα)
- Η ρύπανση που δημιουργεί η ίδια η κατανάλωση των βιομηχανικών προϊόντων

Ασθένειες όπως αλλεργίες, καρκίνοι, διαταραχές του ορμονικού και παραγωγικού συστήματος, αιφνίδιοι θάνατοι και άλλα, έχει αποδειχθεί ότι συνδέονται άμεσα με τη ρύπανση του περιβάλλοντος, και απαιτούν συλλογικές πρωτοβουλίες για πολλαπλές δράσεις και φροντίδα. Μακροχρόνιες έρευνες απέδειξαν ότι "αθώες ουσίες" που χρησιμοποιήθηκαν εντατικά στο παρελθόν, είναι πολύ τοξικές, βιοσυσσωρεύσιμες, ανθεκτικές, μη διασπάσιμες και μεταφέρονται μέσα από αέριους ή υδάτινους δρόμους σε μεγάλες αποστάσεις όπου ποτέ δεν παρήχθησαν ή χρησιμοποιήθηκαν και εναποτίθενται στο έδαφος ή στη θάλασσα ακόμα και στις πιο απομακρυσμένες περιοχές όπως Αρκτική και Ανταρκτική, και μέσω της τροφικής αλυσίδας καταλήγουν στον άνθρωπο (Norstrom et al., 1988).

Η βιομηχανία και ιδίως οι μικρομεσαίες επιχειρήσεις, πολλές φορές δεν έχουν την απαιτούμενη γνώση, εμπειρία, στελέχωση και εξοπλισμό, αλλά και τους οικονομικούς πόρους, ώστε να ανταποκρίνεται στις υποχρεώσεις τους, για τη διάθεση ασφαλών προϊόντων στην αγορά και τη σωστή και έγκαιρη πληροφόρηση του χρήστη για την ποιότητα αυτών, ούτε επενδύουν προς την κατεύθυνση αυτή. Για το λόγο αυτό σήμερα, αν και ο δείκτης ανάπτυξης των χωρών ή των Περιφερειακών Οργανισμών που αυτές συμμετέχουν, συνδέεται άμεσα με τη χημική τους παραγωγή, εν τούτοις ισότιμο τεκμήριο ανάπτυξης αποτελεί επίσης η ασκούμενη πολιτική ορθής διαχείρισης των χημικών προϊόντων και ιδίως εκείνων που οι εγγενείς ιδιότητες, σε συνδυασμό με τις ποσότητες τους, τα καθιστούν επιβλαβή έως και πολύ τοξικά, για τον άνθρωπο και το Περιβάλλον.

Η διεθνής κοινότητα, εκφραζόμενη μέσω του Ο.Η.Ε, σε εφαρμογή της διακήρυξης της συνδιάσκεψης του Ρίο [1] για την Ανάπτυξη και το Περιβάλλον, έχει υιοθετήσει στρατηγικές και προχωρεί ήδη σε κοινές πολιτικές και συντονισμένες δράσεις. Σήμερα, το διαρκές έργο του Ο.Η.Ε και οι δραστηριότητες για τα χημικά προϊόντα, την Υγεία και το Περιβάλλον, αφορούν σε γενικές γραμμές τους παρακάτω τομείς:

- Διαχείριση βιομηχανικών και αγροτικών χημικών
- Χημικά ατυχήματα, διασυνοριακές επιπτώσεις και μεταφορές επικίνδυνων αγαθών
- Διαχείριση και διασυνοριακές μεταφορές επικίνδυνων αποβλήτων
- Αέρια ρύπανση, καταστροφή της στιβάδας του όζοντος και κλιματικές αλλαγές
- Ρύπανση των θαλασσών, των χερσαίων υδάτων, ποταμών και λιμνών
- Βιοποικιλότητα
- Ερημοποίηση

1.1 Χημικές ουσίες και Περιβάλλον

Οι χημικές ουσίες θεωρούνται ως τα βασικά συστατικά για μια βελτιωμένη ποιότητα της ζωής. Η χρήση τους στις μορφές των φυτοφαρμάκων και τα λιπάσματα ωθούν την παραγωγή τροφίμων που συμβάλλει στον αγώνα κατά της πείνας παγκοσμίως. Η χρήση τους στη χημειοθεραπεία φέρνει την ελπίδα στην πάλη ενάντια στον καρκίνο και ο ρόλος τους στα νέα φάρμακα ανακουφίζει τα εκατομμύρια των ασθενών.

Μία χημική ουσία εκπέμπεται στον αέρα, εναποτίθεται στη γη κυρίως με την ξηρή και υγρή εναπόθεση και η πορεία της ολοκληρώνεται στην απορροή των ποταμών και τις θάλασσες. Μια άλλη βασική πηγή χημικών ουσιών στο περιβάλλον είναι από τη γεωργική χρήση των φυτοφαρμάκων, τα οποία περιέχουν τις ενδεχομένως επικίνδυνες χημικές ουσίες που μπορούν να διυλιστούν στα υπόγεια νερά. Ουσίες μερικώς μη διασπάσιμες (βαρέα μέταλλα) και πολύ αργά διασπάσιμες (πολυχλωριωμένα διφαινύλια-PCBs, διοξίνες) μπορεί να μετασχηματιστούν σε τοξικότερες ενδιάμεσες ενώσεις π.χ DDE από το (2,2-διχλωροφαινυλο-1,1,1-τριχλωροαιθάνιο-DDT) ή methylmercury από τον υδράργυρο. Αφ' ετέρου, η βιοσυσσώρευση μπορεί να πραγματοποιηθεί στην τροφική αλυσίδα, η οποία μπορεί να οδηγήσει την τοξική ουσία στη βιόσφαιρα. Η φυσική λοιπόν μεταφορά της ουσίας επιταχύνει τη διασπορά της μέσω του οικοσυστήματος.

Οι χημικές ουσίες επιπλέον μπορεί να είναι επικίνδυνες εάν χρησιμοποιούνται εσφαλμένα. Οι τοξικές χημικές ουσίες περιλαμβάνουν τα ερεθιστικά, τα ναρκωτικά, τα συστηματικά δηλητήρια, τις καρκινογόνες ουσίες, τερατογενείς ουσίες (που έχουν επιπτώσεις στον απόγονο), τα μεταλλαξιογόνα (που έχουν επιπτώσεις στα γονίδια) και τις χημικές ουσίες με τα δερματολογικά αποτελέσματα. Οι χημικές ουσίες περιλαμβάνουν επίσης τις εύφλεκτες και εκρηκτικές ουσίες που έχουν τη δυνατότητα πρόκλησης βιομηχανικών καταστροφών με τα επακόλουθα δραματικά αποτελέσματα στους εργαζομένους και το περιβάλλον. Τα επαρκή τοξικολογικά και οικοτοξικολογικά στοιχεία έχουν παραχθεί για μόνο ένα πολύ μικρό μέρος των χημικών ουσιών, και τα στοιχεία στις περιβαλλοντικές διαβάσεις και τα οικοτοξικολογικά αποτελέσματα είναι ακόμα λίγα. Εντούτοις, οι χημικές ουσίες είναι εδώ για να μείνουν. Πρέπει να μάθουμε πώς να ζήσουμε με αυτές ακίνδυνα. Στη χημική ασφάλεια έχει δοθεί μια υψηλή προτεραιότητα στους όρους και το

περιβάλλον εργασίας. Η χημική ασφάλεια έχει προσδιοριστεί από τα κράτη μελών ως ένα από τα σημαντικότερα ζητήματα αυτής της δεκαετίας (UNEP, 2001).

1.2 Παγκόσμια παραγωγή χημικών ουσιών (Στατιστικά στοιχεία)

Η παραγωγή των χημικών ουσιών έχει αυξηθεί 400 φορές από το 1939. Τα προϊόντα της χημικής βιομηχανίας παρουσιάζουν μια μεγάλη χημική ποικιλομορφία. Περισσότερες από 10 εκατομμύρια χημικές ενώσεις (φυσικές ή προκαλούμενες από τον άνθρωπο) έχουν προσδιορισθεί. Από αυτούς, περίπου 100.000 παράγονται εμπορικά (200 έως 300 νέες χημικές ουσίες εισάγουν την αγορά κάθε έτος) και από αυτές περίπου 70.000 παράγονται για χρήση στους βιομηχανικούς τομείς, τη γεωργία και την υπηρεσία (OECD, 1993). Σήμερα, η παγκόσμια ετήσια παραγωγή των χημικών ουσιών εκτιμάται στους 400 εκατομμύρια τόνους. Περίπου 1.500 χημικές ουσίες αποτελούν περίπου το 95% της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής. Από τις χημικές ουσίες που πωλούνται, το 5-10% θεωρούνται επικίνδυνες, και από τις οποίες 150-200 είναι γνωστές καρκινογόνες ουσίες. Στο επίπεδο της Ευρωπαϊκής Κοινότητας, περίπου 2000 ουσίες είναι στον κατάλογο των επικίνδυνων ουσιών. Στις Ηνωμένες Πολιτείες, 2000-3000 ουσίες σημειώνονται από την "Toxic Substances Control Act –TOSCA" κάθε έτος από το 1976 (IUPAC, 2002).

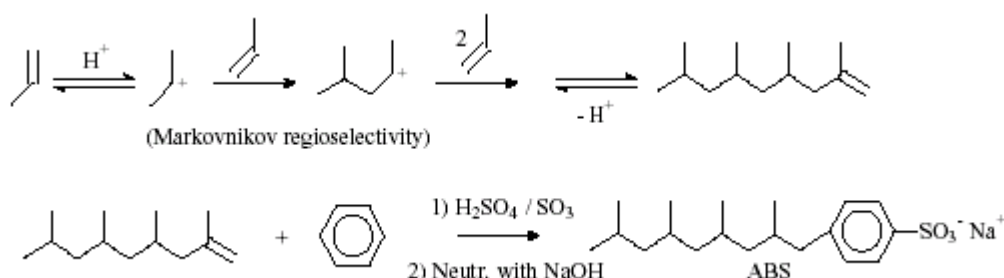
Από την συνολική παγκόσμια χρήση των χημικών ουσιών, γύρω στο 80% καταναλώνεται από τον αναπτυγμένο κόσμο. Τα υπόλοιπα 20% καταναλώνονται από τις αναπτυσσόμενες χώρες. Εντούτοις πρόσφατα η κατανάλωση στις αναπτυσσόμενες χώρες έχει αυξηθεί και η τάση είναι πιθανή να συνεχίσει στα επόμενα έτη. Από την άποψη των κινδύνων που τίθενται στην ασφάλεια και την υγεία των εργαζομένων και των καταναλωτών και τη καταστροφή στο περιβάλλον, οι αναπτυσσόμενες χώρες βρίσκονται αντιμέτωπες με τα αυστηρότερα και σύνθετα προβλήματα που οφείλονται στη γενική έλλειψη συνειδητοποίησης για τους πιθανούς κινδύνους των χημικών ουσιών και την έλλειψη επαρκών μηχανισμών για την προστασία των εργαζομένων και του κοινού, από τους χημικούς κινδύνους (UNDP, 1999).

1.3 Επιφανειοδραστικά

1.3.1 Ιστορικό των απορρυπαντικών

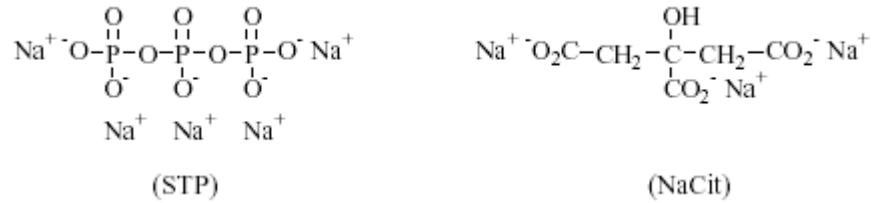
Η αυξανόμενη οικιακή χρήση των αλκυλοβενζοσουλφονικών αλάτων (alkylbenzene sulfonates -ABS), μια προγενέστερη ένωση που χρησιμοποιήθηκε στο πλύσιμο μαζί με τους σάπωνες και η εμπορευματοποίηση της διαδικασίας Ziegler για την παραγωγή των γραμμικών αλκυλοβενζοσουλφονικών αλάτων (linear alkyl benzene sulfonates-LAS) οδήγησαν στην παραγωγή των συνθετικών απορρυπαντικών (McCoy et al., 2002).

Η σύνθεση των ABS φαίνεται στο Σχήμα 1.1.



Σχήμα 1.1 Σύνθεση των ABS (McCoy, 2002).

Η παρασκευή των συνθετικών απορρυπαντικών, τα αποκαλούμενα συνήθως απορρυπαντικά πλυντηρίων, άρχισε το 1916 στη Γερμανία κατά τη διάρκεια του Α΄ παγκοσμίου πολέμου. Η παραγωγή απορρυπαντικών στις Ηνωμένες Πολιτείες αυξήθηκε υπερβολικά μετά τον Β΄ παγκόσμιο πόλεμο. Το 1946 παρήχθη το πρώτο για κάθε χρήση απορρυπαντικό πλυντηρίων χρησιμοποιώντας υλικά αύξησης της δράσης των επιφανειοδραστικών τα οποία ελαττώνουν την σκληρότητα του νερού δεσμεύοντας τα ιόντα Ca^{2+} και Mg^{2+} και παρεμποδίζουν την κατακάθιση των λεκέδων στα ρούχα. Η χρήση του τριφωσφορικού άλατος του νατρίου (sodium triphosphate-STP), ένα πολύ αποτελεσματικό υλικό αύξησης της δράσης περιορίστηκε στη δεκαετία του '60 επειδή προκάλεσε ευτροφισμό στους ποταμούς. Αντί αυτού το κιτρικό νάτριο (trisodium citrate-NaCit), είναι μία αποτελεσματική, βιολογικά διασπάσιμη ένωση που χρησιμοποιείται συνήθως στα απορρυπαντικά σήμερα (Alexandridis, 2002). Η χημική δομή των δύο παραπάνω ενώσεων φαίνεται στο Σχήμα 1.2



Σχήμα 1.2 Χημική δομή του STP και NaCit.

Νέες πρόσθετες ουσίες εισάγονται συνεχώς στην βιομηχανία των καθαριστικών με ρυθμό μεγαλύτερο των απαιτήσεων. Το υγρό απορρυπαντικό πλυντηρίων έγινε δημοφιλές στις ΗΠΑ στη δεκαετία του '70. Οι ΗΠΑ έχουν τη μεγαλύτερη αγορά των υγρών βαρέων απορρυπαντικών (HDL) στον κόσμο. Μια άλλη ενδιαφέρουσα ανάπτυξη στη βιομηχανία των καθαριστικών είναι η εισαγωγή ταμπλετών στις αρχές του 2000. Γενικά τα επιφανειοδραστικά έχουν ειδικό ενδιαφέρον δεδομένου ότι: α) εμφανίζουν μία έντονη οικοτοξικολογική επίδραση στους υδρόβιους οργανισμούς και β) χρησιμοποιούνται σε μεγάλες ποσότητες στα καταναλωτικά προϊόντα τα οποία καταλήγουν μαζί στις Μονάδες Επεξεργασίας Λυμάτων – ΜΕΛ μετά τη χρήση. Η λύση για την προστασία του περιβάλλοντος από τις αρνητικές συνέπειες των παραπάνω ουσιών είναι η σωστή επεξεργασία και διαχείριση των αποβλήτων (Schroder et al., 1999).

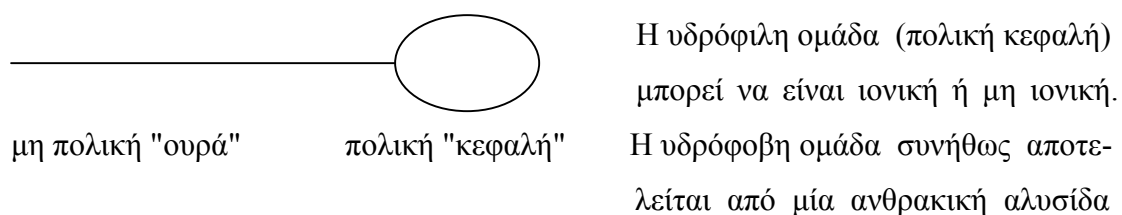
1.3.2 Δράση των επιφανειοδραστικών στο νερό

Επιφανειοδραστικά είναι οι χημικές ουσίες οι οποίες τείνουν να συσσωρευτούν σε μία διαχωριστική επιφάνεια. Σαν διαχωριστική επιφάνεια συνήθως εννοείται η περιοχή επαφής μεταξύ δύο ουσιών. Η χημική πορεία που λαμβάνει μέρος σε μία στερεά / υγρή διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ των υφαντικών ινών και του νερού καθορίζουν συχνά την επιτυχία ή την αποτυχία της διαδικασίας.

Μέτρο των ελκτικών δυνάμεων προς το εσωτερικό ενός υγρού για την ελαχιστοποίηση της ελεύθερης επιφάνειας του είναι η επιφανειακή τάση, η οποία αυξάνεται όσο αυξάνεται η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων. Η επιφανειακή τάση καθορίζει το σχήμα ενός σταγονιδίου.

Εάν η επιφανειακή τάση είναι υψηλή τα μόρια στο εσωτερικό της μάζας του υγρού έλκονται ισχυρότερα από τον περιβάλλοντα αέρα. Εάν το σταγονίδιο του ύδατος είναι σε επαφή με ένα στερεό π.χ ένα ύφασμα, η μορφή του θα επηρεαστεί επίσης από την επιφανειακή τάση στη διαχωριστική επιφάνεια στερεού / υγρού. Εάν η επιφανειακή τάση στο υγρό είναι μικρότερη, το σχήμα του σταγονιδίου είναι ελλειψοειδές. Τα επιφανειοδραστικά παρεμβαίνουν στην ικανότητα των μορίων να αλληλεπιδράσουν ελαττώνοντας έτσι την επιφανειακή τάση του νερού, όταν χρησιμοποιούνται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις.

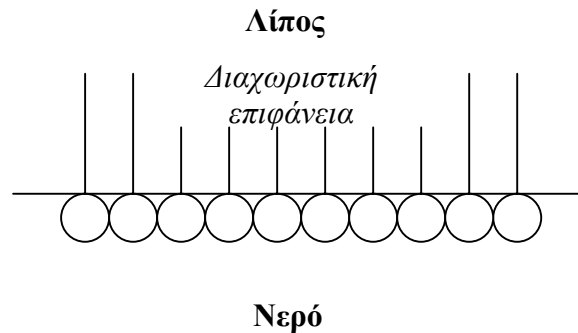
Από χημικής πλευράς τα μόρια των επιφανειοδραστικών έχουν διπλό ρόλο. Αυτό γιατί έχουν δύο διαφορετικές ομάδες, μία πολική και μία μη πολική σε διαφορετικά μέρη μέσα στο μόριο τους. Συνεπώς ένα τέτοιο μόριο έχει υδρόφιλα και υδρόφοβα χαρακτηριστικά. Συμβολικά ένα μόριο επιφανειοδραστικού παριστάνεται έχοντας μία πολική "κεφαλή" και μία μη πολική "ουρά" όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



8-18 ατόμων άνθρακα και μπορεί να είναι αλειφατική, αρωματική ή συνδυασμός και των δύο. Η προς απομάκρυνση ουσία είναι μη πολική ενώ το υγρό πλύσης είναι πολικό. Για την αφαίρεση της ουσίας πρέπει να υπάρξει μια ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο επιφανειών (Perkins, 1998).

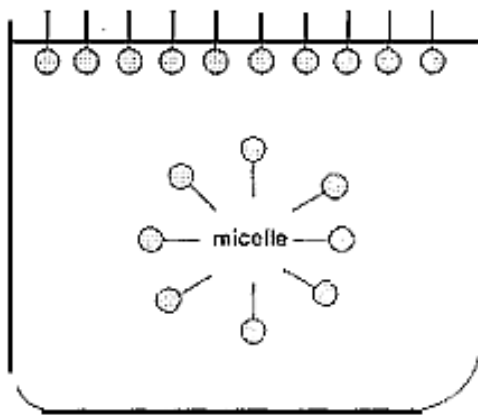
Πριν την πρόσθεση του επιφανειοδραστικού στο σύστημα "λίπους-νερού" οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους είναι πολύ ασθενείς. Καθώς τα μόρια του επιφανειοδραστικού τοποθετούν μόρια νερού στη διαχωριστική επιφάνεια "λίπους-νερού" η αλληλεπίδραση μεταξύ νερού και της πολικής κεφαλής αυξάνει, ενώ του υδρόφοβου μέρους και του νερού είναι πολύ ασθενής. Κατά συνέπεια τα μόρια των επιφανειοδραστικών ευθυγραμμίζονται έτσι ώστε το υδρόφιλο μέρος είναι προσανατολισμένο προς το νερό και το υδρόφοβο μακριά από αυτό. Παρόμοια αυξάνει και η αλληλεπίδραση μεταξύ της μη πολικής αλυσίδας του επιφανειοδραστικού και του "λίπους".

Οι νέες αλληλεπιδράσεις ελαττώνουν την επιφανειακή τάση στην διαχωριστική επιφάνεια.



Η περισσότερο λοιπόν ελκυστική θέση τους στο νερό, είναι στην διαχωριστική επιφάνεια όπου μπορούν να ικανοποιηθούν τόσο οι ελκτικές όσο και οι απωστικές δυνάμεις (Alexandridis, 2002; GangChen, 2003; Bronis et al., 2003).

Σε υψηλές συγκεντρώσεις τα επιφανειοδραστικά σχηματίζουν κολλοειδή σε υδατικό διάλυμα.



Τα κολλοειδή αποτελούνται από υδρόφοβες εσωτερικές περιοχές όπου οι υδρόφοβες ουρές αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Αυτές οι υδρόφοβες περιοχές περιβάλλονται από υδρόφιλες περιοχές όπου οι πολικές κεφαλές των μορίων των επιφανειοδραστικών αλληλεπιδρούν με το νερό όπως φαίνεται στο διπλανό σχήμα.

Ο σχηματισμός κολλοειδών εξαρτάται από την συγκέντρωση του επιφανειοδραστικού στο νερό. Η συγκέντρωση στην οποία σχηματίζονται τα κολλοειδή λέγεται κρίσιμη συγκέντρωση κολλοειδούς (Critical Micelle Concentration-CMC) (Haim Diamant et al., 2001; Alexandridis, 2002).

Όταν τα επιφανειοδραστικά αποτίθενται στη θάλασσα, λόγω της υψηλής αγωγιμότητας προκαλείται μία ελάττωση στην CMC, συνεπώς μείωση της διαλυτότητας τους και συσσώρευση αυτών στα ιζήματα και αιωρούμενα σωματίδια κοντά στην έξοδο των Μονάδων Επεξεργασίας Λυμάτων (ΜΕΛ). Αυτό παρουσιάζει μεγάλο κίνδυνο στην θαλάσσια τροφική αλυσίδα (Quiroga., et al 1989). Η παρουσία επιφανειοδραστικών στο νερό σε συγκεντρώσεις κάτω και πάνω από την CMC μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της διαλυτότητας άλλων λιπόφιλων ρυπαντών όπως διχλωροδιφαινυλοτριχλωροαιθανίου-DDT, τριχλωροβενζόλιου κ.α (Kile et al, 1989).

Τα επιφανειοδραστικά επιλέγονται ανάλογα με την ευαισθησία τους στη σκληρότητα του νερού η οποία επηρεάζει την απορροφητικότητα τους. Ορισμένα επιφανειοδραστικά, τα LAS εμφανίζουν μεγάλη δραστηριότητα παρά τη σκληρότητα του νερού. Όμως καμία επιφανειοδραστική ουσία δεν είναι ικανή από μόνη της να δράσει το ίδιο αποτελεσματικά σε όλους τους τύπους νημάτων. Επομένως, τα μίγματα επιφανειοδραστικών είναι τα αποτελεσματικότερα σε μία σειρά συνθηκών διάλυσης. Η αποτελεσματικότητα των επιφανειοδραστικών είναι ανάλογη με το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας. Μεγάλος αριθμός ατόμων άνθρακα στο μόριο τους αντιστοιχεί σε μια αύξηση στον αριθμό των επιφανειοδραστικών που προσροφούνται.

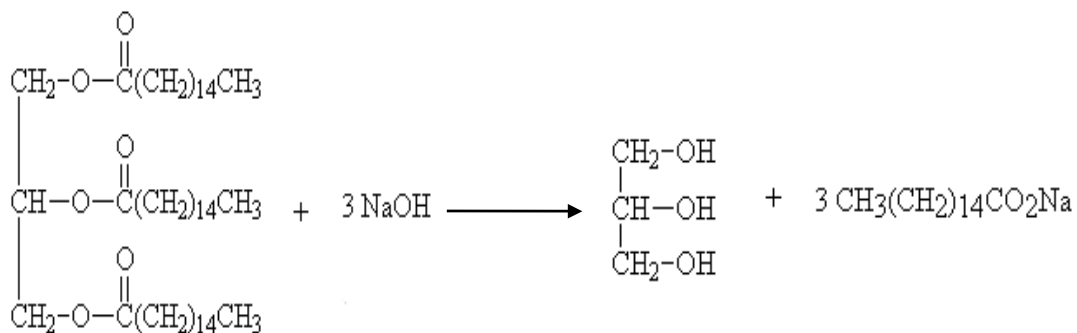
1.3.3 Ταξινόμηση των επιφανειοδραστικών

Τα επιφανειοδραστικά ταξινομούνται στις παρακάτω κατηγορίες σύμφωνα με την φύση της υδρόφιλης ομάδας.

- ανιονικά : η υδρόφιλη κεφαλή είναι αρνητικά φορτισμένη
- κατιονικά : η υδρόφιλη κεφαλή είναι θετικά φορτισμένη
- μη ιονικά : η υδρόφιλη κεφαλή είναι πολική αλλά όχι πλήρως φορτισμένη
- αμφοτερικά: το μόριο έχει και θετικές και αρνητικές ομάδες και το φορτίο του εξαρτάται από το pH του μέσου.

Ανιονικά επιφανειοδραστικά: Είναι τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα από τις παραπάνω τέσσερις κατηγορίες. Οι πιο ενδιαφέροντες τύποι ανιονικών είναι τα καρβοξυλικά (carboxylates), σουλφονικά (sulfonates), θειικά (sulfates) και τα φωσφορικά άλατα (phosphates).

Τα κυριότερα είδη των **καρβοξυλικών αλάτων (carboxylates)** είναι οι σάπωνες. Είναι καρβοξυλικά άλατα των αλκαλιμετάλλων Na^+ , K^+ και NH_4^+ των κορεσμένων ή ακόρεστων λιπαρών οξέων όπως στεατικό οξύ, παλμιτικό οξύ, ελαϊκό οξύ κ.α. Παράγονται με αλκαλική υδρόλυση (σαπωνοποίηση) τριεστέρων της γλυκερόλης π.χ

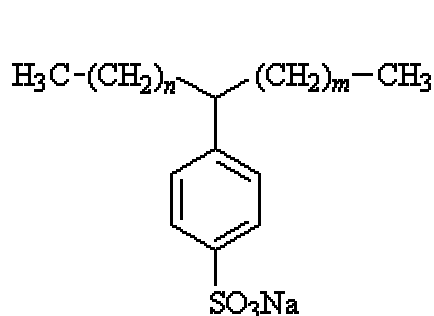


Αυτά με λιγότερα από 10 άτομα άνθρακα είναι διαλυτά στο νερό και έχουν μία καλή επιφανειακή δράση. Σε όξινο περιβάλλον ελευθερώνουν αδιάλυτα λιπαρά οξέα, συνεπώς είναι δραστικά σε βασικό περιβάλλον. Η διαλυτότητα ιζημάτων των σαπώνων με μεταλλικά ιόντα επηρεάζεται από το βαθμό βιοαποδόμησης των, που και αυτός εξαρτάται από την σκληρότητα του νερού π.χ τα άλατα του νατρίου έχουν μεγαλύτερο ποσοστό βιοαποδόμησης από τα άλατα ασβεστίου (Schoberl et al., 1988).

Γενικά οι σάπωνες είναι εύκολα βιοαποδομήσιμοι τόσο σε αερόβιο όσο και σε αναερόβιο περιβάλλον και συνεπώς επεξεργάσιμοι στις συνθήκες και χρόνους παραμονής στις Μονάδες επεξεργασίας λυμάτων (Steber et al., 1995).

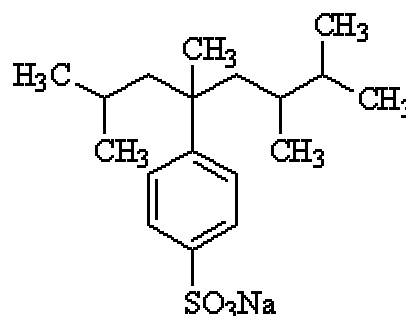
Τα **σουλφονικά άλατα (sulfonates)** διαθέτουν μία σουλφονική ομάδα πολύ διαλυτή όταν προσκολληθεί σε μία αλκυλο, αρυλο, ή αλκυλοαρυλο υδρόφοβη αλυσίδα και επειδή είναι ισχυρό οξύ τα σουλφονικά άλατα είναι διαλυτά και δραστικά τόσο σε όξινο όσο και σε βασικό περιβάλλον. Είναι επίσης διαλυτά και δραστικά παρουσία NaCl και Na_2SO_4 . Τα σουλφονικά άλατα (sulfonates) περιλαμβάνουν ανάλογα με την υδρόφοβη αλυσίδα τα αλκυλοσουλφονικά (alkylsulfonates), αλκυλοβενζοσουλφονικά (alkylbenzene-sulfonates), λιγνοσουλφονικά (lignin sulfonates), ναφθαλενοσουλφονικά (naphthale-sulfonates) και σουλφονικά άλατα του πετρελαίου (petroleum sulfonates). Μερικά παραδείγματα των πιο κοινών τύπων είναι: τα γραμμικά αλκυλοβενζοσουλφονικά άλατα του νατρίου (sodium linear alkylbenzenesulfonates-LAS), τα δευτεροταγή αλκυλοσουλφονικά άλατα (secondary alkanesulfonates-SAS), και τα ολεφινοσουλφονικά άλατα (olefinsulfonates-AOS). Τα LAS έχουν την μεγαλύτερη κατανάλωση, των οποίων η παραγωγή ανέρχεται σε 1.040.000 τον/έτος στις ΗΠΑ, Ιαπωνία και Δυτική Ευρώπη (Ritchler and Knaut, 1991).

Η παραγωγή των LAS προήλθε από ένα προγενέστερο επιφανειοδραστικό τα τετραπροπυλοβενζοσουλφονικά άλατα (tetrapropylbenzene sulfonate-TPS). Η δομή και των δύο είναι παρόμοια αλλά η ευθεία αλυσίδα στην δομή των LAS τους δίνει περισσότερη αποτελεσματικότητα που οφείλεται στην μεγαλύτερη διαλυτότητα, μεγαλύτερο ποσοστό βιοαποδόμησης και μικρότερη ευαισθησία στις διακυμάνσεις pH. Η δομή των LAS και TPS φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



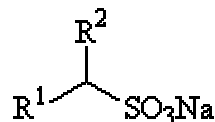
$$n + m = 7 - 10$$

Γραμμικά αλκυλοβενζοσουλφονικά
άλατα του νατρίου
Sodium linear alkylsulfonates (LAS)



Τετραπροπυλοβενζοσουλφονικά
άλατα του νατρίου
Tetrapropylenebenzenesulfonates (TPS)

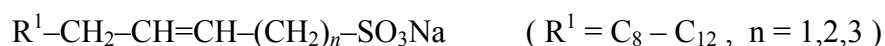
Τα δευτεροταγή αλκυλοσουλφονικά άλατα (secondary alkanesulfonates-SAS), έχουν μεγάλη διαλυτότητα σε βασικό και όξινο περιβάλλον [2]. Η δομή των SAS φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Δευτεροταγή αλκυλοσουλφονικά άλατα (SAS)

Τα SAS βιοαποδομούνται πολύ γρήγορα κάτω από αερόβιες συνθήκες ενώ οι συγκεντρώσεις τους είναι σημαντικές κατά την αναερόβια χώνευση της λάσπης στις Μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Επομένως η έλλειψη οξυγόνου εμποδίζει την αρχική ω-οξείδωση της αλκυλικής αλυσίδας και την οξειδωτική αποσούλφωση (Painter, 1992; Scot et al., 2000). Τα ολεφινোসουλφονικά άλατα (AOS) εμφανίζουν πολύ μικρή ευαισθησία στην σκληρότητα του νερού. Αυτό εξαρτάται από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας και το υδρόφοβο μέρος του επιφανειοδραστικού.

Η δομή τους φαίνεται από το παρακάτω σχήμα:

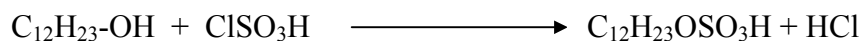


Αλκενοσουλφονικά άλατα



Υδροξυαλκανοσουλφονικά άλατα

Οι **θεικοί εστέρες (sulfates)** λιπαρών αλκοολών και παράγονται από την αντίδραση λιπαρών αλκοολών με χλωροσουλφονικό οξύ ή SO_3 .



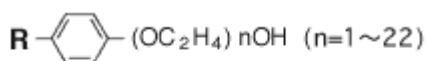
Οι ιδιότητες αυτών των επιφανειοδραστικών εξαρτώνται από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας της αλκοόλης, καθώς επίσης και από την πολική ομάδα και είναι συνήθως μίγματα διαφορετικών αλκοολών διαφόρου μήκους ανθρακικής αλυσίδας. Τα πιο συνήθη της κατηγορίας αυτής είναι: θεικοί εστέρες λιπαρών αλκοολών (fatty alcohol sulphates-AS), θεικοί εστέρες αλκοξυ αλκοολών (alcohol ether sulphates-AES). Λόγω της ύπαρξης ενός επί πλέον ατόμου οξυγόνου τα μόρια των θεικών εστέρων είναι περισσότερο υδρόφιλα αλλά λιγότερο σταθερά στην υδρόλυση από τα σουλφονικά άλατα.

Συγκρίνοντας το ποσοστό βιοαποικοδόμησης των ανιονικών επιφανειοδραστικών το οποίο είναι >95% σε μία Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων (ΜΕΛ) δεν παρουσιάζονται μεγάλες διαφορές για την κάθε κατηγορία σε αερόβιες συνθήκες (Steber et al., 1995; Schroder et al., 1999; McAvoy et al., 1998). Κάτω από αναερόβιες συνθήκες μόνο τα (AS) και (AES) μπορούν να αποδομηθούν σε μεγάλο ποσοστό λόγω απόσπασης της εστεροομάδας που περιέχουν στο μόριο τους (Feijtel et al., 1996; Swisher, 1987). Η ελαχιστοποίηση των επιφανειοδραστικών από το νερό των ΜΕΛ είναι ένας συνδυασμός της προσρόφησης τους στην πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια λάσπη και της βιοαποδόμησης στην αναερόβια επεξεργασία.

Οι **φωσφορικοί εστέρες (phosphates)** των λιπαρών αλκοολών έχουν μικρή δραστηριότητα σε όξινο και σε μεγάλης σκληρότητας υδατικό περιβάλλον. Λαμβάνοντας υπόψη και το υψηλό τους κόστος, η χρήση τους περιορίζεται για ειδικούς λόγους όπως διάλυση πετρελαιοειδών, κηρών επειδή είναι εξαιρετικοί γαλακτωματοποιητές σε ισχυρά βασικά μέσα.

Μη ιονικά επιφανειοδραστικά : τα πιο σημαντικά είναι τα αλκυλοφαινυλοαιθοξείδια (alkyl phenol ethoxylates-APE) και τα αλκυλο αιθοξείδια (fatty alcohol ethoxylates-AE).

Alkylphenol ethoxylates (APE)



R : C₉H₁₉ Nonylphenol Ethoxylates: NPE
R : C₈H₁₇ Octylphenol Ethoxylates: OPE

Η αλκυλική ομάδα είναι το υδρόφοβο μέρος ενώ η αλυσίδα της ομάδας του αιθυλενοξειδίου είναι το υδρόφιλο μέρος του μορίου.

Το μήκος της αλυσίδας καθορίζει πόσο υδρόφιλο είναι το επιφανειοδραστικό. Χρησιμοποιούνται κυρίως για την σταθεροποίηση του διαλύματος.

Τα αλκυλοαιθοξείδια (ΑΕ) αποτελούνται από μία αλκυλική αλυσίδα (συνήθως 12-15 άτομα άνθρακα) συνδεδεμένη με μερικές ομάδες αιθυλενοξειδίου συνήθως 3-14. Εύκολα βιοαποδομούνται κάτω από αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες σε ποσοστά >95% και ειδικότερα το ποσοστό βιοαποδόμησης των γραμμικών (LAE) είναι μεγαλύτερο των διακλαδισμένων (Kravetz et al.,1991; Knaebel et al.,1990).

Το ποσοστό βιοαποδόμησης των ΑΡΕ σε αναερόβιες συνθήκες είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο σε αερόβιες (Marcomini et al., 1989). Η βιοαποδόμηση των ΑΡΕ οδηγεί σε ελάττωση της αιθοξειδικής αλυσίδας προς δημιουργία αλκυλοφαινολικών αιθοξειδίων μικρότερης αλυσίδας καταλήγοντας στη συνέχεια σε δημιουργία εννεανυλο και οκτυλο φαινολών (nonyl and octyl phenols) οι οποίες έχουν μικρή διαλυτότητα στο νερό και προσροφούνται στα αιωρούμενα σωματίδια και στερεά (Matthew et al., 2000). Τα προϊόντα όμως διάσπασης τους είναι περισσότερο τοξικά σε υδρόβιους οργανισμούς από τα ίδια τα ΑΡΕ. Ειδικά η εννεανυλο φαινόλη (nonyl phenol-NP) είναι περίπου 10 φορές πιο τοξική από το αρχικό εννεανυλοφαινολικό αιθοξείδιο (nonylphenol ethoxylate-NPE, με θανατηφόρα επίδραση στο ζωοπλαγκτόν των φυσικών νερών, και πιθανές καρκινογενέσεις (Renner, 1997; Shurin et al.,1997).

Συγκρινόμενα με τα LAS στις Μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων (ΜΕΛ) το ποσοστό βιοαποδόμησης τους είναι μικρότερο και η συγκέντρωσή τους στο τελικό υγρό είναι μεγαλύτερη (Swisher, 1987), ενώ η τελική τους συγκέντρωση στη λάσπη είναι μεγαλύτερη που οφείλεται στο μεγαλύτερο ποσοστό βιοαποδόμησης των μη ιονικών επιφανειοδραστικών στη συγκεκριμένη επεξεργασία (Marcomini and Giger, 1988; Painter and Zabel,1988; Gledhill et al.,1989).

Οι ιδιότητες ενός μη ιονικού επιφανειοδραστικού μπορούν να προσαρμοστούν για μια ιδιαίτερη χρήση με την ρύθμιση των σχετικών ποσών υδρόφιλου και υδρόφοβου χαρακτήρα. Η εκτίμηση αυτή εκφράζεται ποσοστικά ως "υδρόφιλος και υδρόφοβος χαρακτήρας" (hydrophilic and hydrophobic character-HLB) του επιφανειοδραστικού. Οι τιμές HLB χρησιμοποιούνται σαν δείκτης της συμπεριφοράς τους στο νερό.

Κατιονικά επιφανειοδραστικά: Οι σημαντικότερες εφαρμογές τους περιλαμβάνουν τη χρήση τους συνήθως σαν αποσκληρυντικά. Οι περισσότερες από τις χρήσεις των κατιονικών επιφανειοδραστικών οφείλονται στη δυνατότητά τους να προσκολληθούν και να τροποποιήσουν τις στερεές επιφάνειες. Απορροφούνται στην επιφάνεια των ινών με τις υδρόφοβες ομάδες τους που προσανατολίζονται μακριά από τις ίνες με ταυτόχρονη μείωση της τριβής μεταξύ τους. Η χρήση τους είναι μικρότερη σε σχέση με τα ανιονικά και τα μη ιονικά. Δύο συνήθεις τύποι κατιονικών επιφανειοδραστικών είναι αμίνες μεγάλης ανθρακικής αλυσίδας και άλατα αμινών. Τα πιο σημαντικά είναι το χλωριούχο αλκυλοτριμεθυλο αμμώνιο (alkyltrimethylammonium chloride-TM), το χλωριούχο διαλκυλοδιμεθυλο αμμώνιο (dialkyldimethylammonium chloride-DM) και το χλωριούχο αλκυλοβενζυλοδιμεθυλο αμμώνιο (alkylbenzyl dimethylammonium chloride-ABM). Αυτά είναι διαλυτά σε ισχυρά όξινα μέσα και αδιάλυτα σε νερό με pH μεγαλύτερο από 7 (Utsunomiya et al., 1998).

Τα κατιονικά επιφανειοδραστικά λόγω του θετικού τους φορτίου έλκονται ισχυρά στην επιφάνεια των σωματιδίων της λάσπης των ΜΕΛ στα οποία επικρατεί αρνητικό φορτίο σε ποσοστό 95 % (Topping et al., 1982). Η προσρόφηση αυτή οδηγεί σε συμπεράσματα όσον αφορά την αναερόβια βιοαποδόμηση τους, η οποία είναι ελάχιστη ή και μηδαμινή (Battersby et al., 1989). Η αρχική οξείδωση τους δεν μπορεί να λάβει μέρος χωρίς την παρουσία μοριακού οξυγόνου. Έτσι μπορεί να υποθεθεί ότι δεν είναι βιοαποδομήσιμα σε αναερόβιες συνθήκες λόγω έλλειψης της κατάλληλης μεταβολικής πορείας και/ή μιας πιθανής τοξικής επίδρασης αυτών στους σχετικούς αναερόβιους μικροοργανισμούς (Ginkel, 1995).

Τα κατιονικά επιφανειοδραστικά αν και είναι εύκολα βιοαποδομήσιμα σε αερόβιο περιβάλλον, παραμένουν τοξικά ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Έτσι η διάθεση αυτών σε γεωργικό έδαφος έχει επιζήμιο αποτέλεσμα στη χερσαία χλωρίδα και πανίδα.

1.4 Γραμμικά αλκυλοβενζοσουλφονικά άλατα (LAS)

Μετά τους σάπωνες, τα Γραμμικά αλκυλοβενζοσουλφονικά άλατα του νατρίου (Linear alkylbenzene sulphonates-LAS) είναι ένα από τα πιο σημαντικά ανιονικά επιφανειοδραστικά που χρησιμοποιούνται στην αγορά των απορρυπαντικών (Berna and Cavalli,1999). Λόγω της ευκολίας διάσπασης τους κάτω από αερόβιες συνθήκες, τα LAS εισήχθησαν στην αγορά σαν υποκατάστατο των αργά βιοαποδομήσιμων διακλαδισμένων αλκυλοβενζοσουλφονικών αλάτων (alkyl benzene sulphonates-ABS) στα μέσα της δεκαετίας του 1960. Τα πιο σημαντικά προϊόντα εφαρμογής τους είναι οικιακά απορρυπαντικά, όπως οι σκόνες πλυντηρίων, τα υγρά πλυντηρίων, ταμπλέτες (περιεκτικότητας 3-22%), πρόσθετα λευκαντικά (περιεκτικότητας 3-11%), υγρά πλυσίματος χεριών και πιάτων (περιεκτικότητας 2-30%), και για κάθε χρήση σκόνες, υγρά, spray, ταμπλέτες (περιεκτικότητας 1-37 %). Άλλες χρήσεις των LAS είναι σε διάφορες βιομηχανικές διεργασίες σαν γαλακτωματοποιητές, μέσα πολυμερισμού, στον τομέα των κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων και ινών, παραγωγής χημικών ουσιών, στον τομέα της γεωργίας, κ.α. Αυτές είναι δευτερεύουσες σχετικά με τις εφαρμογές πλυντηρίων και καθαρισμού που αντιπροσωπεύουν περίπου το 80% της συνολικής χρήσης LAS στην αγορά.

1.4.1 Χημική δομή και σύσταση

Τα LAS στην ευρωπαϊκή αγορά είναι ένα συγκεκριμένο και μάλλον σταθερό μίγμα πολύ σχετικών ισομερών και ομόλογων ομάδων που παράγονται βιομηχανικά από το ακατέργαστο υλικό Γραμμικό αλκυλοβενζόλιο (Linear Alkyl Benzene-LAB) πρόδρομο των LAS. Τα εμπορικά LAS αποτελούνται συνήθως από 85-98% LAS, και τρία άλλα συστατικά: γραμμικό αλκυλοβενζόλιο (linear alkyl benzene-LAB), σουλφονικά άλατα διαλκυλοτετραλίνης (dialkyltetralin sulfonate-DATS) και διακλαδισμένα μεθυλο αλκυλοβενζοσουλφονικά άλατα (methyl branched alkylbenzene sulfonates-isoLAS). Το μόριο του LAS περιέχει έναν βενζολικό δακτύλιο με μία σουλφοομάδα σε θέση "παρα" και συνδέεται με μια γραμμική αλκυλική αλυσίδα με συνολικό αριθμό ατόμων άνθρακα από 10-15 σε κάθε θέση, εκτός από τους ακραίους.

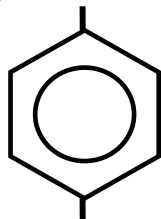
Ο βενζολικός δακτύλιος κατανέμεται τυχαία σε όλα τα ισομερή, εκτός της 1-φαινυλο-θέσης δηλαδή από τις θέσεις 2-7 προς δημιουργία 26 ισομερών. Όταν ο βενζολικός δακτύλιος βρίσκεται συνδεδεμένος κοντά στα ακραία άτομα άνθρακα της γραμμικής αλκυλικής αλυσίδας, τα ισομερή αναφέρονται σαν "εξωτερικά ισομερή",

ενώ κοντά στο κέντρο της σαν "εσωτερικά ισομερή" (Schoenkaes,1998; Cavalli et al., 1999-β; Valtorta et al., 2000). Άρα τα LAS είναι μίγμα από:

- ομόλογα C₁₀, C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₁₄, C₁₅.
- ισομερή θέσης του φαινυλίου
- εναντιομερή

Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα μίγματα στα εμπορικά προϊόντα αποτελούνται από ενώσεις με αλκυλική αλυσίδα από C₁₀ έως C₁₃ και ο φαινολικός δακτύλιος να είναι συνδεδεμένος σε θέσεις μεταξύ 2 και 7 (Marcomini and Giger, 1988). Είναι τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα ανιονικά επιφανειοδραστικά.

Είναι υδατοδιαλυτές πολικές ενώσεις, μη πτητικές που περιλαμβάνουν ένα υδρόφοβο τμήμα (αλκυλοβενζολική αλυσίδα) προσδεδεμένο σε μία υδρόφιλη λειτουργική ομάδα (-SO₃Na). Η χημική τους δομή φαίνεται στην παρακάτω εικόνα:



$$m + n = 7 - 10$$

Η γραμμική αλκυλική αλυσίδα ενός εμπορικού LAS έχει χαρακτηριστικά 10 έως 13 άτομα άνθρακα, τα οποία βρίσκονται περίπου στην ακόλουθη αναλογία C₁₀:C₁₁:C₁₂:C₁₃=13:30:33:24, με ένα δείκτη άνθρακα της αλκυλικής αλυσίδας κοντά στο 11.6 και περιεκτικότητα των πιο υδρόφοβων 2-φαινυλ ισομερών περίπου 18-29% (Feijtel et al., 1995-b; Feijtel et al., 1999; Cavalli et al., 1999-b; Valtorta et al., 2000). Αυτό το εμπορικό LAS αποτελείται από περισσότερα των 20 μεμονωμένων συστατικών. Η αναλογία των διαφόρων ομόλογων ομάδων και των ισομερών που αντιπροσωπεύουν τα διαφορετικά μήκη αλκυλικών αλυσίδων και τις θέσεις του αρωματικού δακτυλίου κατά μήκος των γραμμικών αλκυλικών αλυσίδων και είναι σχετικά σταθερή στις διάφορες οικιακές εφαρμογές.

Η γραμμικότητα της αλκυλικής αλυσίδας είναι μεταξύ 93% και 98% ανάλογα με τις διάφορες πορείες παρασκευής των LAB (πρόδρομο των LAS) (Cavalli et al., 1999-b). Το μεθυλοαλκυλοβενζοσουλφονικό άλας του νατρίου (methylalkylbenze-

nesulphonate-isoLAS) (Nielsen et al., 1997) αντιπροσωπεύει το περίπου 2-7% του ακατέργαστου υλικού. Το είδος των υποκαταστάσεων των (iso-LAS) εμφανίστηκε να μην περιορίζει τη βιοαποδόμηση τους, η οποία κάτω από πραγματικές συνθήκες ήταν συγκρίσιμη με τα LAS (Nielsen et al., 1997; Dunphy et al., 2000). Τα μη γραμμικά συστατικά όπως τα σουλφονικά άλατα διαλκυλοτετραλίνης (dialkyltetralin sulphonates-DATS) μπορούν να είναι παρόντα στα επίπεδα 3-10% των LAS που παράγονται από την καταλυόμενη με $AlCl_3$ πορεία παραγωγής των LAS. Αυτά τα LAS, εν τούτοις συνεχίζουν να έχουν μειωμένη χρήση στην αγορά.

1.4.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες των LAS

Τα LAS αποτελούν μία κατηγορία υδατοδιαλυτών, πολικών, μη πτητικών ενώσεων με αμφίφιλο χαρακτήρα. Δηλαδή χαρακτηρίζονται από υψηλή λιποφιλία λόγω της αλκυλοβενζολικής αλυσίδας και από υψηλή υδροφιλία λόγω της σουλφοομάδας ($-SO_3Na$) ανάλογα με το μέσο στο οποίο θα βρεθούν. Ο βαθμός λιποφιλίας και υδροφιλίας όπως και οι διάφορες φυσικοχημικές ιδιότητες τους εξαρτώνται από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας και από τη θέση του βενζολικού δακτυλίου πάνω σε αυτή. Η διαλυτότητα τους στο νερό και η σταθερότητα τους ελαττώνεται όσο αυξάνεται η ανθρακική αλυσίδα και ειδικότερα όσο ο φαινολικός δακτύλιος πλησιάζει στα άκρα. Τα στοιχεία που παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.1 αναφέρονται συνήθως στο εμπορικό LAS.

Φυσικοχημικές σταθερές	LAS	Τιμές
Περιγραφή	Στερεό οργανικό άλας του νατρίου	
Μοριακή μάζα (g/mol)	$(C_{11.6}H_{24.2})C_6H_4SO_3Na$	342.4
Τάση ατμών 25°C (atm)	Προσδιορισ. σαν C_{12}	$(3-15) \times 10^{-17}$
Σημείο βρασμού (°C)	Προσδιορισ. σαν C_{12}	637
Σημείο τήξης (°C)	Προσδιορισ. σαν C_{12}	277
Συντελεστής κατανομής ($\log K_{ow}$)	Προσεγγιστικά	3.32
Συντελ. κατανομής στη λάσπη ($\log Kp$)	Πειραματικά	3.0-3.5
Διαλυτότητα στο νερό (g/l)	Άλας του Na	250
Συντελεστής προσρόφησης μεταξύ Εδάφους/ιζήματος και νερού $Kd(l/kg)$	Πειραματικά	2-300
Ειδικό βάρος (kg/l)	Πειραματικά	1.06
pH	Σε υδατικά διαλύματα	7-10
Σταθερά Henry ($Pa \times m^3/mole$)	Προσδιορισ. σαν C_{12}	6.35×10^{-3}

Πίνακας 1.1 Φυσικοχημικές σταθερές των LAS (HERA, 2002).

Η Μοριακή μάζα υπολογίστηκε σύμφωνα με τη δομή του άλατος νατρίου του βενζοσουλφονικού οξέος με μια μέση γραμμική αλκυλική αλυσίδα $C_{11.6}$.

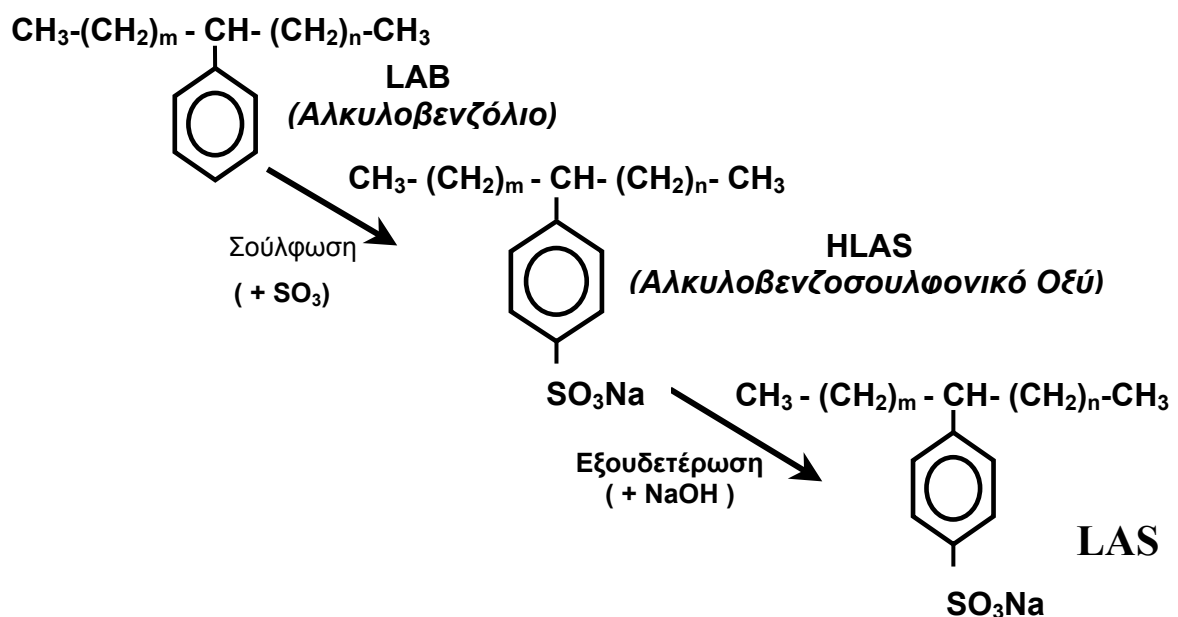
Η τάση ατμών υπολογίστηκε για το C_{12} LAS = $(3-15) \times 10^{-17}$ Atm (Lyman, 1990).

Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού $\log K_{ow}$, για τα επιφανειοδραστικά δεν μπορεί να μετρηθεί πειραματικά αλλά μόνο προσεγγιστικά, λόγω της ιδιότητας αυτών να δρουν επιφανειακά (Roberts DW, 2000) και υπολογίστηκε για τη δομή $C_{11.6}$ LAS με μια μέθοδο (Leo et al., 1979) που τροποποιήθηκε και λαμβάνει υπόψη, τις διάφορες αρωματικές θέσεις των δακτυλίων κατά μήκος της γραμμικής αλκυλικής αλυσίδας (Roberts, 1991). Αυτή η τιμή χρησιμοποιήθηκε στην υδατική αξιολόγηση κινδύνου που πραγματοποιήθηκε στις Κάτω Χώρες (Feijtel et al., 1995-b). Οι τιμές του K_{oc} που αφορούν την ένωση τους με την οργανική φάση, μπορεί να υπολογισθούν χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις παλινδρόμησης από τη διαλυτότητα τους στο νερό και τα δεδομένα $\log K_{ow}$ (Lyman, 1990). Ένας μέσος $\log K_{oc} = 4.83$ καταγράφηκε για τα C_{12} LAS σαν μέτρο της προσρόφησης τους με διαλυμένες οργανικές ενώσεις, που αντιπροσωπεύτηκαν βασικά από χουμικά οξέα (Traina et al., 1996). Μια καλύτερη όμως ένδειξη αυτής της σύνδεσης μπορεί να αντιπροσωπευθεί από τον συντελεστή κατανομής λάσπης K_p (l/kg) (Feijtel et al., 1999). Οι συντελεστές προσρόφησης εδάφους/ιζημάτων και νερού K_d (l/kg), υπολογίστηκαν πειραματικά και κυμάνθηκαν από 2 έως 300 (εξίσωση Freundlich), ανάλογα με το οργανικό περιεχόμενο, το περιεχόμενο σε άργιλο, σε λάσπη, σε οξείδια του σιδήρου, σε περιεχόμενο $CaCO_3$, το pH, το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας (Litz et al., 1987; Painter et al., 1992). Διπλάσια ή τριπλάσια αύξηση του K_d βρέθηκε για κάθε επί πλέον άτομο άνθρακα στην αλκυλική αλυσίδα (Painter et al., 1992). Οι τιμές των ιζημάτων K_d είναι υψηλότερες του εδάφους.

Η καλή διαλυτότητα των LAS σχετίζεται με το υψηλό περιεχόμενο σε 2-φαινυλο ισομερή και όχι στις διακυλοτετραλίνες όπως θεωρείτο στο παρελθόν (Cavalli et al., 1998).

1.4.3 Βιομηχανική παραγωγή των LAS

Τα LAS παράγονται από την αλκυλίωση Friedl-Crafts του βενζολίου και σούλφωση του αρωματικού δακτυλίου με ένα πλήθος παραγόντων σούλφωσης σε p-θέση. Το αποτέλεσμα της σούλφωσης των LAB είναι ο σχηματισμός του αλκυλοβενζοσουλφονικού οξέος (Linear Alkylbenzene Sulfonic Acid-HLAS). Το οξύ στη συνέχεια εξουδετερώνεται με μία βάση (NaOH) και παράγεται το τελικό σουλφονικό αλάτι με απόδοση πάνω από 99%. Η πορεία της βιομηχανικής παρασκευής τους φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 1.3:



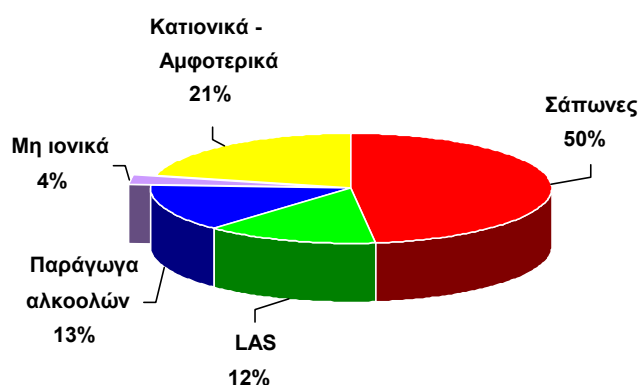
Σχήμα 1.3 Παραγωγή των LAS από τα LAB (Cavalli et al., 1999).

Λόγω της ενεργοποίησης του βενζολικού δακτυλίου και της παρεμπόδισης του στεατικού οξέος, στην πράξη σχηματίζονται μόνο υποκατεστημένα LAS σε θέση "παρα". Τα LAB οι πρόδρομες ενώσεις των LAS, παρασκευάζονται σε μεγάλη κλίμακα κατά την βιομηχανική διαδικασία, με την αλκυλίωση του βενζολίου με γραμμικές μονο-ολεφίνες ή αλκυλαλογονίδια όπως χλωροπαραφίνες (chloroparaffins) χρησιμοποιώντας HF ή AlCl_3 ως καταλύτη αλκυλίωσης (Cavalli et al., 1999-b; Berna et al., 1994) και πρόσφατα με καταλύτη στερεά υπεροξεία, σε ένα «σταθερού στρώματος- fixed bed» αντιδραστήρα (Erickson et al., 1996).

Η ποιότητα παραγωγής των LAS που εξαρτάται από το ποσοστό σε προσμίξεις και από την γραμμικότητα της αλκυλικής αλυσίδας και μετράται με τους δείκτες βρωμίου και χλωρίου, έχει βελτιωθεί την τελευταία δεκαετία μετά από σημαντικές τεχνολογικές βελτιώσεις (Marr et al., 2000).

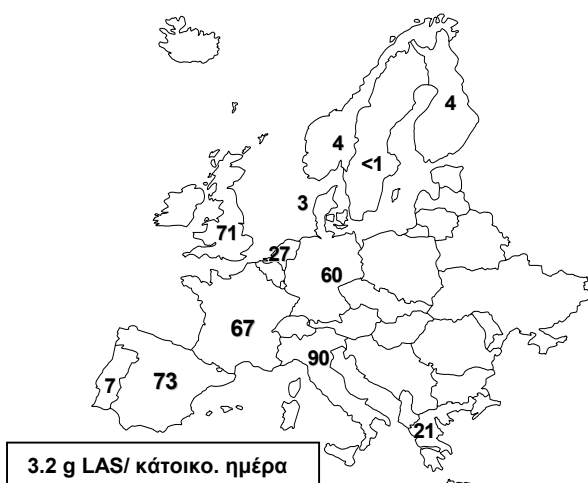
1.4.4 Κατανάλωση των LAS (Στατιστικά)

Η συνολική παγκόσμια παραγωγή των LAS υπολογίστηκε ότι το έτος 1998 ήταν 2,2 εκατομμύρια τόνοι, το 2000 περίπου 3 εκατομμύρια τόνοι και ανάλογα με την τεχνολογία που ακολουθήθηκε: 80% χρησιμοποιώντας HF, 10% $AlCl_3$, και 10% με τον "σταθερού στρώματος" (fixed-bed) αντιδραστήρα. Μαζί με άλλα συνθετικά επιφανειοδραστικά π.χ αλκυλο αιθοξείδια (alcohol ethoxylates-AE), αλκυλοσουλφονικά άλατα (alcane sulphonates) και θεικοί εστέρες των λιπαρών αλκοολών (alcohol sulfates-AS), η συνολική παραγωγή των επιφανειοδραστικών το έτος 2000 ήταν 18 εκατομμύρια τόνοι. Στο Σχήμα 1.4 φαίνεται η παγκόσμια κατανάλωση αυτών.



Από τα ανιονικά επιφανειοδραστικά τα συστατικά των σαπώνων αποτελούν το 50%, τα παράγωγα των αλκοολών το 13%, ενώ τα LAS το 12% αυτών.

Σχήμα 1.4 Παγκόσμια κατανάλωση Επιφανειοδραστικών. (ECOSOL, 2001)



Στην Δυτική Ευρώπη το έτος 2000, το εγκατεστημένο δυναμικό παραγωγής των LAS ήταν περίπου 500 κton με μία συνολική κατανάλωση περίπου 430 κton (ποσοστό > 80% των συνολικών).

Σχήμα 1.5 Κατανάλωση των LAS στη Δυτική Ευρώπη. (ECOSOL, 2001)

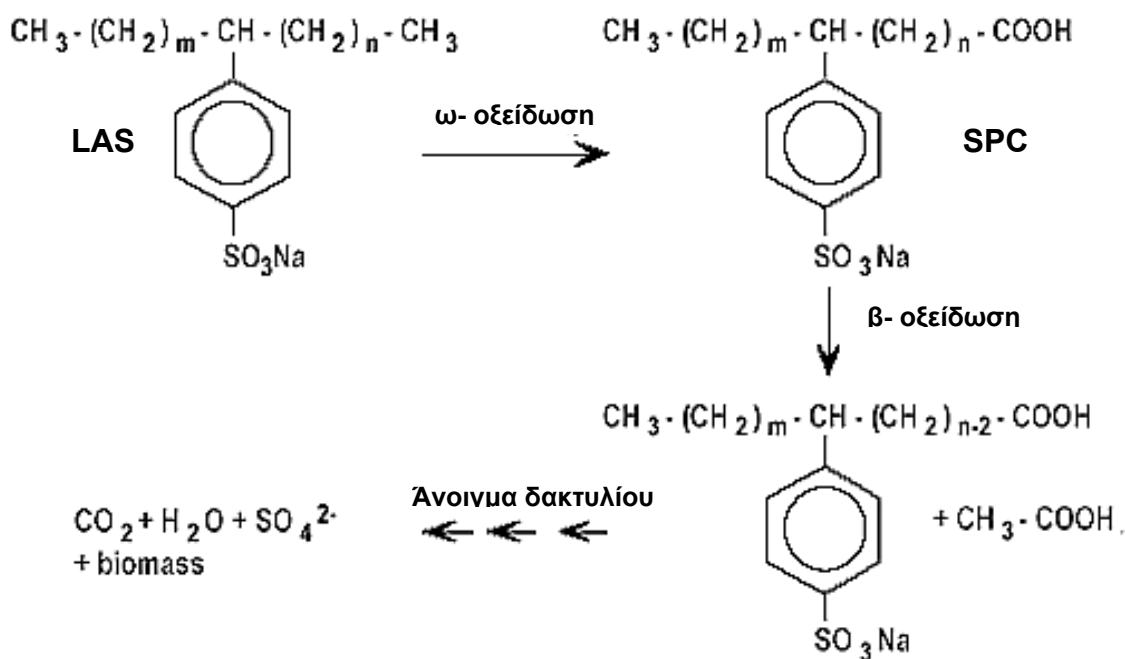
Σαν αλάτι τα LAS μπορούν να παραχθούν σε διάφορες μορφές π.χ σαν πάστα (50-75%) και σκόνη (80-90%) (Schönkaes, 1998).

1.4.5 Βιοτική και αβιοτική αποδόμηση

Η αρχική βιοαποδόμηση των LAS που προκαλείται από τους μικροοργανισμούς οδηγεί στο σχηματισμό των σουλφοφαινυλοκαρβοξυλικών αλάτων (sulphophenyl carboxylates-SPCs) σαν ενδιάμεσα (Swisher R.D, 1987). Αυτό το στάδιο βιοαποδόμησης αντιστοιχεί στην εξαφάνιση της ποσότητας του αρχικού μορίου και στην απώλεια της ενδιάμεσης δράσης και τοξικότητας προς τους οργανισμούς που είναι παρόντες στο περιβάλλον (Kimerle et al., 1989). Η βιοαποδόμηση συνεχίζεται με το άνοιγμα του αρωματικού δακτυλίου και την πλήρη μετατροπή των LAS και SPCs στις ανόργανες ουσίες (H_2O , CO_2 , Na_2SO_4) και την ενσωμάτωση των συστατικών της στην βιομάζα των μικροοργανισμών (Karsa et al., 1995). Τα ενδιάμεσα της βιοαποδόμησης, δηλαδή τα σουλφοφαινυλοκαρβοξυλικά άλατα (sulphophenyl carboxylates-SPCs), δεν είναι ανθεκτικά και οι τοξικότητές τους είναι αρκετής τάξης μεγέθους μικρότερη από αυτή του αρχικού μορίου (Kimerle et al., 1977). Η πορεία βιοαποδόμησης των LAS είναι η εξής: (Berna and Cavali, 1999; Perales et al., 1999).

- 1) Οξειδωτική μετατροπή μιας ή δύο μεθυλοομάδων της αλκυλικής αλυσίδας σε καρβοξυλοομάδα (ω -οξείδωση)
- 2) Οξειδωτική ελάττωση της ανθρακικής αλυσίδας από δύο άτομα άνθρακα (β -οξείδωση)
- 3) Οξειδωτικό άνοιγμα του δακτυλίου
- 4) Σχάση του δεσμού C – S και ελευθέρωση του θειικού ιόντος.

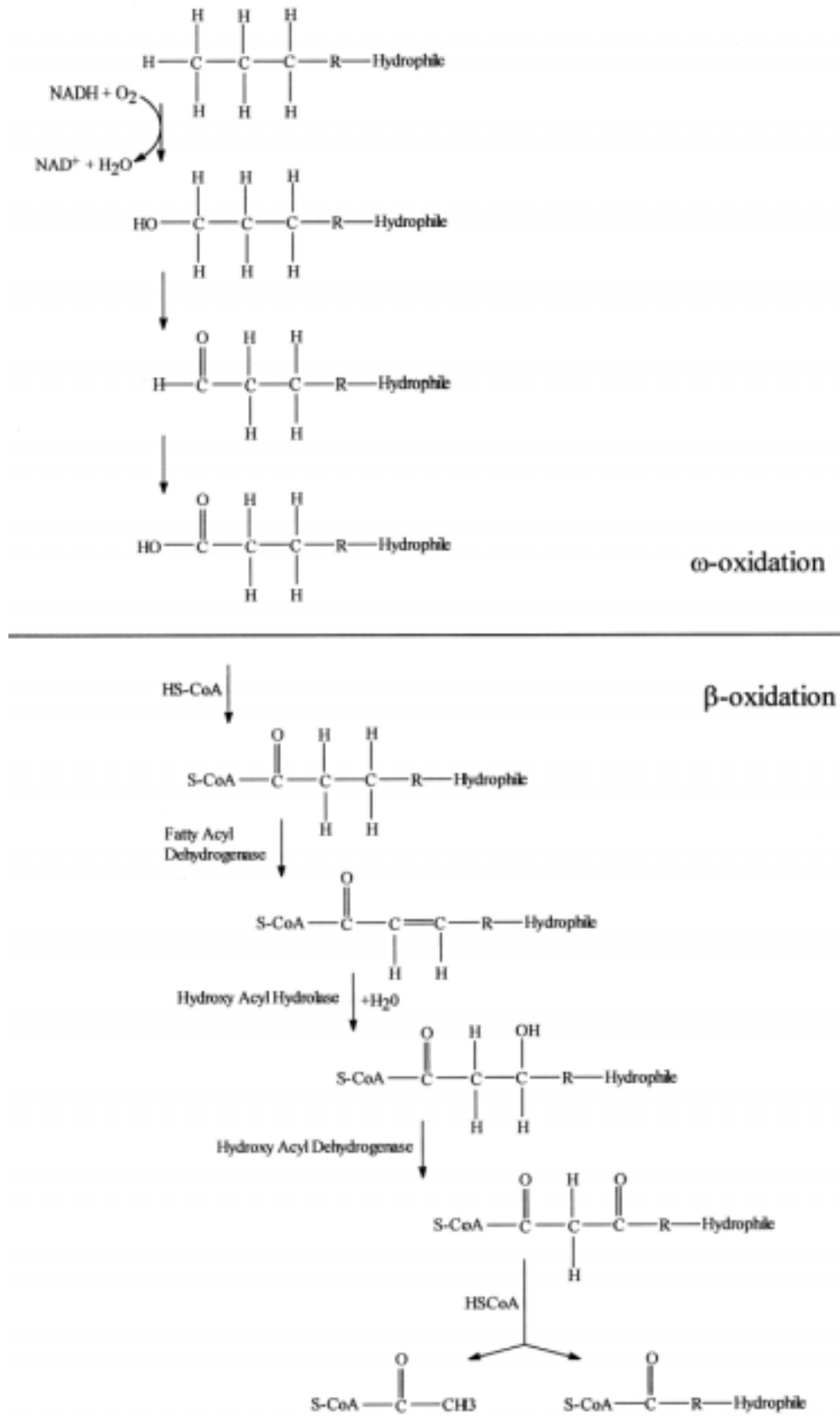
Ένα μεγάλο πλήθος βακτηρίων και ένας μικρός αριθμός μυκήτων είναι ικανά για την μερική αποδόμηση των LAS. Οι παραπάνω πορείες φαίνονται στα Σχήματα 1.6 και 1.7.



Σχήμα 1.6 Πορεία βιοαποδόμησης των LAS (Berná&Cavalli ,1999).

Η ω-οξείδωση της αλκυλικής αλυσίδας και η ελευθέρωση του βενζολικού δακτυλίου απαιτούν την παρουσία μοριακού οξυγόνου, συνεπώς κάτω από αναερόβιες συνθήκες η βιοαποδόμηση μέσω των παραπάνω πορειών είναι αδύνατες. Θεωρώντας την απουσία των ανθεκτικών μεταβολιτών και τη σχετικά χαμηλή τοξικότητα των προϊόντων βιοαποδόμησης, το ποσοστό της αρχικής παρά αυτό της τελευταίας βιοαποδόμησης είναι η βασική παράμετρος για τους σκοπούς αξιολόγησης κινδύνου στο περιβάλλον.

Τα LAS αποδομούνται γρήγορα αερόβια, ενώ αποδομούνται πολύ αργά ή καθόλου κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Βιοαποδόμηση κάτω από αναερόβιες συνθήκες δεν έχει αποδειχθεί. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί γιατί η αλειφατική πλευρά της αλυσίδας δεν μπορεί να μειωθεί περισσότερο και η σουλφοομάδα μπορεί να εμποδίσει τα αναερόβια βακτήρια (Schoberl, 1989; Birch et al., 1992; Painter and Mosey, 1992). Διάφορες δοκιμές για τον υπολογισμό της αναερόβιας βιοαποδόμησης αναπτύχθηκαν αρχικά κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του '90 (ΟΟΣΑ, 1993), όπως αναφέρονται από τον Van den Berg (1995).



Σχήμα 1.7 Η πορεία της ω -και β -οξείδωσης της αλκυλικής αλυσίδας των LAS.

Συγκρινόμενες με την αερόβια βιοαποδόμηση, οι καταβολικές πορείες βιοαποδόμησης είναι λιγότερες κάτω από αναερόβιες συνθήκες και το ενδιαφέρον στρέφεται στην αρχική παρά στην πλήρη υποβάθμιση (McEnoy and Giger, 1986; Matthijs and de Henau, 1987). Έτσι η αναερόβια διάσπαση βασίζεται στην εκτίμηση ότι τα πρώτα προϊόντα της είναι συχνά πιο πολικά από την αρχική ουσία. Αυτό σημαίνει ότι τα ενδιάμεσα προϊόντα θα είναι πιο υδατοδιαλυτά και μπορούν επομένως να μεταφερθούν από το ίζημα στην υδατική φάση, όπου οι αερόβιοι οργανισμοί αναλαμβάνουν και συνεχίζουν την διάσπαση (Van den Berg et al., 1995). Στο φυσικό περιβάλλον θα εγκλωβισθούν στο ενδιάμεσο στρώμα μεταξύ μιας λιπόφιλης (ουσιαστικά αναερόβιας) και μιας υδρόφιλης (αερόβιας) φάσης, π.χ κάτω από ανοξικές, αλλά όχι αναερόβιες συνθήκες (AISE & CESIO, 1999).

Εντούτοις, η βιοαποδόμηση κάτω από πλήρως αναερόβιους όρους έχει μικρή σχετικά οικολογική αξιολόγηση κινδύνου. Σε περιορισμένα αερόβιες συνθήκες, που εμφανίζονται στην πραγματικότητα, η βιοαποδόμηση των LAS μπορεί να αρχίσει και να συνεχιστεί σε αναερόβιες συνθήκες (Larson et al., 1993). Επιπλέον μερικοί μικροοργανισμοί που είναι ικανοί να διασπούν τα LAS κάτω από ιδιαίτερα αναερόβιες συνθήκες είναι παρόντες στη φύση (Angelidakis et al., 2000).

Αντιδράσεις υδρόλυσης και φωτόλυσης των LAS καταγράφονται στη Βιβλιογραφία σε συνθήκες μη σχετικές με το περιβάλλον. Αποσύνθεση 60-70% παρουσία ανόργανων οξέων στους 150-200 °C για τις συνθήκες υδρόλυσης (Cross, 1977; Games et al., 1982) και διάσπαση > 95 % μετά από 20 min κάτω από λάμπα ατμών Υδραργύρου (200-450 nm) για τις συνθήκες φωτόλυσης (Matsura et al., 1970).

1.4.6 Απομάκρυνση των LAS στις Μονάδες Επεξεργασίας Λυμάτων

Στις Μονάδες Επεξεργασίας Λυμάτων (ΜΕΛ) η συνολική απομάκρυνση των LAS γίνεται:

α) Με βιοαποδόμηση (75 – 85) %

Στην είσοδο των Μονάδων Επεξεργασίας Λυμάτων (ΜΕΛ) το μεγαλύτερο ποσοστό των LAS βρίσκεται στην υδατική φάση που οφείλεται στη σχετικά μικρή συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών και το υπόλοιπο έχει προσροφηθεί στα αιωρούμενα στερεά και λάσπη (Brunner et al., 1988 ; Marcomini and Giger, 1988). Η μείωση της συγκέντρωσης τους αρχικά επηρεάζεται από την βιοαποδόμηση.

Η αποδόμηση των LAS είναι αποτέλεσμα μικροβιακής δραστηριότητας και επηρεάζεται από τη συγκέντρωση σε διαλυμένο οξυγόνο, την σύνδεση τους με κατιονικά επιφανειοδραστικά, το σχηματισμό αδιάλυτων αλάτων του Ca και Mg, την παρουσία άλλων οργανικών ενώσεων, την θερμοκρασία, το περιεχόμενο σε νερό και την ποσότητα σε LAS που περιέχεται, το pH, όπως επίσης το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας και την θέση του βενζολικού δακτυλίου (Litz et al., 1987; Schoberl et al., 1988; Knaebel et al., 1990; Utsunomiya et al., 1998; De Wolf et al., 1998 ; Garcia et al., 1996). Η τάση για βιοαποικοδόμηση αυξανόμενη της ανθρακικής αλυσίδας αυξάνει και για διαφορετικά ισομερή της ίδιας ομόλογου ομάδας, ο ρυθμός βιοαποδόμησης μειώνεται με την αύξηση της απόστασης της σουλφοφαινυλομάδας από τα άκρα αυτής (Terzic et al., 1992).

Η κινητική των διαφόρων σταδίων της βιοαποδόμησης καθορίζεται από τα σουλφοφαινυλο καρβοξυλικά άλατα -SPCs, τα μόνα ενδιάμεσα τα οποία βρίσκονται σε σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις πριν την τελική διάσπαση (οξειδωτικό άνοιγμα και αποσούλφωση του βενζολικού δακτυλίου), η οποία γίνεται πολύ γρήγορα. Επομένως θα μπορούσε να υποθεθεί ότι τα LAS έχουν φθάσει στην τελική βιοαποδόμηση όταν δεν ανιχνεύονται πλέον SPCs (Swisher, 1987 ; Schoberl, 1989).

Η πορεία βιοαποδόμησης σε μία Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων είναι κινητικά πρώτης τάξης και δίνεται από τους τύπους :

$$k = \frac{2.303 \log C_0 / C}{t} \quad t_{0.5} = \frac{\ln 2}{k} \quad (1.1)$$

όπου: C_0 η αρχική συγκέντρωση των LAS; C η τελική τους συγκέντρωση; t ο υδραυλικός χρόνος παραμονής στην ΜΕΛ μέχρι την τελική συγκέντρωση και $t_{0.5}$ ο χρόνος ημιζωής αυτών (Swisher, 1987; Larson et al., 1990).

Ο μέσος χρόνος ημιζωής είναι περίπου 1-2 ώρες. Αν θεωρήσουμε ότι ο μέσος υδραυλικός χρόνος παραμονής είναι 5-10 ώρες, μπορεί να εξαχθεί ότι δεν υπάρχει πιθανότητα βιοσυσσώρευσης (Berna et al., 1989 ; Larson et al., 1988).

Οι χρόνοι ζωής στο έδαφος κυμαίνονται από μία έως τρεις εβδομάδες και ο ρυθμός βιοαποδόμησης είναι περίπου 0.02–1.00 ανά ημέρα. Ο ρυθμός βιοαποδόμησης εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση, την διαθεσιμότητα του επιφανειοδραστικού και την διαθεσιμότητα των κατάλληλων μικροοργανισμών. Προσρόφηση των LAS σε μεταλλεύματα του εδάφους αναστέλλει τη βιοαποδόμηση τους (McEvoy and Giger, 1985).

β) Με φυσική απομάκρυνση (15-25) %

Η φυσική απομάκρυνση γίνεται με :

- i. Προσρόφηση στα αιωρούμενα στερεά ή οργανικές ύλες.
- ii. Κατακάθιση με Ca ή Mg
- iii. Διαφυγή στην ατμόσφαιρα μέσω των σταγονιδίων νερού

Η προσρόφηση αυξάνει με την αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας και καθώς ο βενζολικός δακτύλιος πλησιάζει προς τα άκρα αυτής, ενώ αντίθετα ελαττώνεται η διαλυτότητα όταν συνδέονται με Ca ή Mg (Prats et al., 1993; Hand et al., 1987). Οι παραπάνω διεργασίες εξαρτώνται από την σκληρότητα του νερού. Αυξανόμενη της σκληρότητας αυξάνεται το ποσόν των LAS που απομακρύνεται στην πρωτοβάθμια καθίζηση (αύξηση της κατακάθισης) και αυξάνεται η συγκέντρωση των LAS στην τελική λάσπη (αύξηση της προσρόφησης), συνεπώς ελαττώνεται το ποσοστό βιοαποδόμησης (Berna et al., 1989). Οι σταθερές του γινομένου διαλυτότητας για τα ομόλογα Ca-LAS φαίνονται στον Πίνακα 1.2:

Ομόλογα Ca - LAS	Ksp
Φαινυλο C ₁₀	2.2 x 10 ⁻¹⁰
Εμπορικό LAS(C _{11.4})	1.8 x 10 ⁻¹¹
Φαινυλο C ₁₂	8.4 x 10 ⁻¹²
ΦαινυλοC ₁₃	6.2 x 10 ⁻¹³

Πίνακας 1.2 Οι σταθερές του γινομένου διαλυτότητας για τα ομόλογα Ca-LAS (Berna et al., 1989).

Το ποσοστό προσρόφησης των LAS εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες της λάσπης ή του εδάφους. Η τάση προσρόφησης εκφράζεται από τον συντελεστή προσρόφησης K_{oc}. Ο πιο αποτελεσματικός τρόπος για τον υπολογισμό του K_{oc} είναι μέσω του προσδιορισμού των ισόθερμων προσρόφησης του Freundlich σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\log x = \frac{1}{n} \log C_e + \log K \quad (1.2)$$

όπου x η συγκέντρωση των LAS στη λάσπη (μg/g); C_e η συγκέντρωση των LAS στο νερό σε ισορροπία με την λάσπη (mg/L); K παράμετρος που σχετίζεται με την

ικανότητα προσρόφησης; η παράμετρος που σχετίζεται με την ένταση προσρόφησης. Από πειραματικές μελέτες βρέθηκε για το C₁₂ LAS, $K = 3630$ ή $K_{oc} = 3630/0.4 = 9075$ (Verge and Moreno, 1996).

Η παρουσία των σουλφοφαινυλοκαρβοξυλικών αλάτων (sulphophenyl carboxylates-SPCs) στην είσοδο των ΜΕΛ αποδεικνύει ότι τα LAS βιοαποδομούνται ήδη στο αποχετευτικό δίκτυο (Cavalli et al., 1993). Η απομάκρυνση των LAS στις αποχετεύσεις μετρήθηκαν μέσω μελετών πεδίου σε διαφορετικές χώρες και κυμαίνονται σε ένα ποσοστό 12-60% (Moreno et al., 1990 ; Matthijs et al., 1999; Waters and Feijtel, 1995). Εργαστηριακές μελέτες έχουν αποδείξει ότι η συγκέντρωση όλων των επιφανειοδραστικών μπορεί να μειωθεί στο αποχετευτικό δίκτυο εξαρτώμενη από το μήκος και τον χρόνο διαδρομής του αποβλήτου και το ποσοστό της μικροβιακής παρουσίας σε αυτό (Matthijs et al., 1995).

Κατά τη διάρκεια της πρωτοβάθμιας καθίζησης των στερεών απομακρύνονται το 15-35% των LAS που εισέρχονται στους ΜΕΛ (Giger et al., 1989; Mc Avoy et al., 1993).

Σε Μονάδες επεξεργασίας λυμάτων διαφόρων χωρών η συνολική απομάκρυνση των LAS έχει καταγραφεί σε πολλές μελέτες (Berna et al., 1989; Giger et al., 1989 ; Painter et al., 1989; Waters et al., 1995; Cavalli et al., 1993; Matthijs et al., 1999) και βρέθηκε στους περισσότερους να είναι της τάξης του 98.0-99.9%. Το ποσοστό απομάκρυνσης των LAS είναι μεγαλύτερο πολλών άλλων οργανικών ενώσεων (Prats et al., 1997).

Η απομάκρυνση των LAS σε Μονάδες με ενεργό ιλύ «activated sludge-Sewage Treatment Plants, as-STPs» μετρήθηκε σε πέντε Ευρωπαϊκές χώρες και έδωσε ποσοστό με μέσο όρο 99.2% (Waters et al., 1995). Σε Μονάδες με φίλτρο μικρής ροής «trickling filter, tf-STPs» η συνολική απομάκρυνση είναι μικρότερη και περισσότερο ασταθής και βρέθηκε σε ποσοστό 90-97% (Holt et al., 2000). Στην εκροή αυτών, οι συγκεντρώσεις των LAS στις Ευρωπαϊκές χώρες βρέθηκαν 40-430 μg/l (Holt et al., 2000). Τα ποσοστά μείωσης των LAS μπορεί να χωρισθούν βάσει των παραπάνω μελετών ως εξής: 80-90% βιοαποδόμηση, 10-20% προσρόφηση στη λάσπη, οπότε περίπου 1% παραμένει διαλυμένο στο νερό.

Η σχετική αναλογία των διαφόρων ομόλογων ομάδων που βρέθηκαν στην υδατική φάση είναι η εξής: C₁₀:C₁₁:C₁₂:C₁₃ = 45:30:23:2 με ένα μέσο αριθμό ατόμων άνθρακα 10.8 (Prats et al., 1993; Cavalli et al., 1993; DiCorcia et al., 1994; Tabor et

al.,1996). Αυτό είναι συμπέρασμα δύο πορειών: **βιοαποικοδόμηση** στην υδατική φάση γρηγορότερη για τις ομόλογες ομάδες με την μεγαλύτερη ανθρακική αλυσίδα, και **προσρόφηση** στο ίζημα και αιωρούμενα στερεά η οποία είναι πιο έντονη στις ομόλογες ομάδες και πάλι με την μεγαλύτερη ανθρακική αλυσίδα.

Η κατανομή των ομόλογων ομάδων στη λάσπη είναι περίπου: $C_{10}:C_{11}:C_{12}:C_{13} = 7:24:39:30$ (Berna et al.,1989; Cavalli et al.,1993; DiCorcia et al.,1994) με ένα δείκτη άνθρακα αλκυλικής αλυσίδας 11.9 συμπέρασμα μιας μεγαλύτερης προσρόφησης στις ομόλογες ομάδες με μεγαλύτερη ανθρακική αλυσίδα.

Οι μεγάλες συγκεντρώσεις των LAS εμφανίζονται κυρίως στην αρχική λάσπη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι κατακαθίζουν τα δυσδιάλυτα άλατα του Ca και του Mg και στο ότι σταθεροποιούνται χρησιμοποιώντας αναερόβιες διαδικασίες (μέσω της χώνευσης). Η κατακάθιση αυτή και η προσρόφηση τους στα στερεά με K_d από 600-5000 l/kg οδηγούν στις αυξημένες αυτές συγκεντρώσεις (Painter et al.,1992). Αυτό σημαίνει ότι η αποικοδόμηση των LAS δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί (De Wolf and Feijtel, 1997).

Τα LAS που είναι παρόντα στην αρχική λάσπη έχουν μία μεγαλύτερη κατά μέσο όρο μοριακή μάζα από την αρχική ένωση η οποία χρησιμοποιείται στα απορρυπαντικά, δεδομένου ότι οι ομόλογες ομάδες με μεγαλύτερη ανθρακική αλυσίδα έχουν έναν υψηλότερο συντελεστή προσρόφησης από τις αντίστοιχες μικρότερης αλυσίδας. Το ποσόν των LAS στην τελική λάσπη εξαρτάται από τον τύπο αυτής, και τον τρόπο επεξεργασίας στην ΜΕΛ και αποτελεί περίπου το 10-20% του αρχικού κατά την είσοδο. Εάν υπάρχει αυξημένο ποσοστό προσρόφησης (π.χ επίδραση της σκληρότητας του νερού) το ποσοστό μπορεί να φθάσει και το 30-35% (Berna et al., 1991). Θα πρέπει να λάβουμε επίσης υπόψη τις πιθανές διαφορές της συγκέντρωσης των LAS στην υγρή λάσπη μόλις παράγεται σε μία ΜΕΛ από αυτή της ξηρής λάσπης (μερικοί μήνες αργότερα). Βρέθηκε ότι η συγκέντρωση της ξηρής λάσπης σε LAS μπορεί να ελαττωθεί σε ποσοστό περίπου 74% συγκρινόμενη με την υγρή (Carlsen et al.,2002).

Η προσρόφηση των LAS στο έδαφος και στο οργανικό υλικό είναι μία άλλη ενδιαφέρουσα παράμετρος που ελέγχει την βιοαποδόμηση τους σε αυτό. Τα LAS προσροφούνται ισχυρά στο έδαφος με ένα συντελεστή κατανομής (1-20) l/kg. Η τιμή K_d εξαρτάται από το οργανικό υλικό, το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας, το περιεχόμενο σε άργιλο, το περιεχόμενο σε λάσπη, τα οξείδια του σιδήρου, το pH και το περιεχόμενο σε $CaCO_3$ (Litz et al., 1987; Painter et al., 1992). Αυξανόμενη της

μοριακής μάζας των ομόλογων ομάδων, αυξάνεται η τάση προσρόφησης στα στερεά του εδάφους που οφείλεται στη μικρότερη διαλυτότητα αυτών όταν συνδέονται με ασβέστιο (Prats et al., 1993). Για κάθε επί πλέον άτομο άνθρακα στην αλκυλική αλυσίδα βρέθηκε διπλάσια ή τριπλάσια αύξηση του K_d (Painter et al., 1992). Αν τα LAS ενώνονται με χουμικές ενώσεις εμποδίζεται η βιοαποδόμηση (Litz et al., 1987).

Ο σχηματισμός των φυσικών αερολυμάτων κυρίως προκαλείται στις δεξαμενές αερισμού των ΜΕΛ όταν ο αέρας διαχέεται μέσα σε αυτές. Κατά την διάρκεια αυτής της διαδικασίας μπορεί να ενσωματωθούν μεγάλες ποσότητες μικρών αέριων φυσαλίδων στο απόβλητο νερό, οι οποίες στη συνέχεια ανέρχονται στην επιφάνεια μεταφέροντας μόρια LAS από την κύρια μάζα του νερού στην επιφάνεια. Η σχάση των φυσαλίδων αυτών ευθύνεται για τον σχηματισμό ατμοσφαιρικών σωματιδίων (Dekker et al., 1993). Οι φυσικοχημικές διεργασίες της μεταφοράς αυτής αναπτύσσονται λεπτομερέστερα στο Κεφάλαιο 1.6.3.

Όλα τα παραπάνω δεδομένα μπορούν να συνοψισθούν στον Πίνακα 1.3:

Διεργασίες απομάκρυνσης	$(C_{11.6}H_{24.2})C_6H_4SO_3Na$
Ρυθμός βιοαποδόμησης σε αποχετευτικό δίκτυο	$t_{0.5}=10-12$ h
Ρυθμός βιοαποδόμησης σε ΜΕΛ	$k=1$ h ⁻¹ ($t_{0.5}=1-2$ h)
Ρυθμός βιοαποδόμησης σε νερό ποταμού κατά την είσοδο	$k=0.06$ h ⁻¹ ($t_{0.5}=12$ h)
Ρυθμός βιοαποδόμησης στο έδαφος κατά την είσοδο	$k=0.1$ d ⁻¹ ($t_{0.5}=1-3$ w)
Ρυθμός βιοαποδόμησης στην επιφάνεια του ιζήματος	$k=0.1$ d ⁻¹ ($t_{0.5}=7$ d)
Ρυθμός βιοαποδόμησης στην κύρια μάζα του ιζήματος	$k=0.01$ d ⁻¹ ($t_{0.5}=3-24$ m)
Ελάττωση των LAS σε ΜΕΛ (%)	99
Ποσοστό στο νερό της ΜΕΛ (%)	1
Ποσοστό στη λάσπη της ΜΕΛ(%)	20
Ποσοστό βιοαποδόμησης της ΜΕΛ (%)	79

Πίνακας 1.3 Πειραματικά δεδομένα για την περιβαλλοντική αξιολόγηση των LAS (Berna et al., 1989 ; Waters et al., 1995 ; Figge et al., 1991).

1.4.7 Συγκεντρώσεις των LAS στις Μονάδες Επεξεργασίας Λυμάτων

Στα ακατέργαστα λύματα, η συγκέντρωση των LAS είναι της τάξης των 2-10 mg/l (Berna and Cavalli,1999). Όταν τα λύματα επεξεργαστούν κατάλληλα στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΜΕΛ), τα LAS απομακρύνονται σε ποσοστό περισσότερο από 99% μειώνοντας τη συγκέντρωσή τους κατά την εκροή σε 0.01-0.10 mg/l (Feijtel et al.,1995-b; Matthijs et al.,1999). Η συγκέντρωσή τους μειώνεται περαιτέρω από τη διάλυση τους στο τελικό νερό όπου βρέθηκε < 0.002-0.050 mg/l (Berna and Cavalli,1999).

Λόγω των ιδιοτήτων τους σαν επιφανειοδραστικά, μία μεγάλη ποσότητα μη βιοαποδομήσιμων καταλήγει στη λάσπη. Συγκεντρώσεις των LAS σε αερόβια λάσπη βρέθηκαν από 100-500 mg/kg, ενώ σε λάσπη με αναερόβια χώνευση η συγκέντρωση ποικίλει από 5000-15000 mg/kg και όχι πάνω από 30000 mg/kg εξαρτώμενη από την ποσότητα των επιφανειοδραστικών στα ακατέργαστα λύματα, τις συνθήκες λειτουργίας των ΜΕΛ και την σκληρότητα του νερού (Giger et al., 1986; De Wolf et al.,1998; Jensen et al., 1999; Cavalli et al., 1999). Σε αναερόβια λάσπη, έχουν μετρηθεί και συγκεντρώσεις πάνω από 30000 mg/kg, π.χ σε περιοχή της Ισπανίας με πολύ μεγάλη σκληρότητα νερού (>500mg/l σαν CaCO₃) που απέχει από την συνήθη κατάσταση στην Ευρώπη όπου η σκληρότητα είναι < 250mg/l (Berna et al., 1989). Πάντως ένας μέσος όρος μπορεί να εκτιμηθεί σε 5000 mg/kg (Berna and Cavalli,1999).

Συνήθως υπάρχει επίσης μια αρκετά μεγάλη διαφοροποίηση στις συγκεντρώσεις των LAS μεταξύ των διαφόρων αναερόβιων παρά μεταξύ των αερόβιων λασπών (Madsen et al., 1999). Αυτό μπορεί να ερμηνευθεί από το γεγονός ότι και πολύ μικρές ποσότητες οξυγόνου οι οποίες προστίθενται από τυχαίες περιπτώσεις μπορούν να οδηγήσουν στην έναρξη αποδόμησης των LAS.

Κατά τη διάρκεια της μεταφοράς λάσπης σε καλλιεργήσιμο έδαφος, την αποθήκευση και την εφαρμογή της σε γεωργικό χώμα, οι αερόβιες συνθήκες αποκαθίστανται και η γρήγορη αποικοδόμηση των LAS επαναλαμβάνεται. Σε εδάφη βελτιωμένα με την παραπάνω λάσπη, τα LAS είχαν χρόνο ημιζωής περίπου μια εβδομάδα και τα επίπεδα ήταν γύρω στο 1 mg/kg. Καμία συσσώρευση στο χώμα και καμία βιοσυσσώρευση στα φυτά δεν θα μπορούσαν να ανιχνευθούν πειραματικά. Στα ιζήματα του φυσικού νερού, η συγκέντρωση LAS ήταν της τάξης 0.5-10.0 mg/kg ενώ

στα αιωρούμενα στερεά 2-200 mg/kg (Torslov et al., 1997; Waters et al., 1995; Schoberl et al., 1994).

1.4.8 Η τύχη και κατανομή των LAS στο θαλάσσιο περιβάλλον

Πολλές πρόσφατες μελέτες για την μέτρηση των LAS στο θαλάσσιο νερό και στο θαλάσσιο ίζημα έχουν γίνει τα τελευταία χρόνια (Prats et al., 1993; Terzic et al., 1992; Terzic et al., 1994). Οι περισσότερες από αυτές αναφέρονται στις πορείες μεταφοράς των LAS στις εκβολές ποταμών και στη συνέχεια στην ανάμιξη τους με θαλάσσιο νερό. Κατά την είσοδο τους στο θαλάσσιο χώρο, τα LAS παρουσιάζουν μία μεγαλύτερη συγκέντρωση κοντά στη διεπιφάνεια νερού-αέρα η οποία ελαττώνεται κάθετα προς το βυθό της θάλασσας. Σε περιοχές που υπάρχει στροβιλισμός, το φαινόμενο αυτό δεν παρατηρείται κοντά στην επιφάνεια λόγω στρωματοποίησης του νερού (Gonzalez et al., 1998).

Όπως συμβαίνει και με άλλες οργανικές ενώσεις, η συμπεριφορά των LAS εξαρτάται από τις μοριακές ιδιότητες τους και από το χρόνο παραμονής τους στο μέσο στο οποίο παραμένουν. Τρεις μηχανισμοί θα μπορούσαν να εξηγήσουν την παραπάνω συμπεριφορά των LAS: (α) βιοαποδόμηση στην υδατική φάση, (β) προσρόφηση στα αιωρούμενα σωματίδια και στερεά, (γ) κατακάθιση πιθανώς με τη μορφή αλάτων του ασβεστίου. Ο τελευταίος παράγοντας καθορίζει την πραγματική τους βιοαποδόμηση και την τύχη και κατανομή τους στα διάφορα περιβαλλοντικά τμήματα.

Ο ρυθμός βιοαποδόμησης στη θάλασσα είναι μικρότερος του χερσαίου νερού (Terzic et al., 1992; Terzic et al., 1992) και εξαρτάται σε μεγάλη έκταση από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του μέσου, ειδικά το δυναμικό οξειδοαναγωγής, την θερμοκρασία, την αλατότητα και την μικροβιολογική πανίδα (Quiroga et al., 1989). Βακτήρια που είναι υπεύθυνα για τη βιοαποδόμηση των LAS σε χερσαίο νερό, έχουν κυρίως χερσαία προέλευση, ενώ βακτήρια σε θαλάσσιο νερό χρειάζονται να προσαρμοσθούν για μεγαλύτερη χρονική περίοδο (Mc Avoy et al., 1993; Terzic et al., 1992). Αυξανόμενη της θερμοκρασίας, ο ρυθμός βιοαποδόμησης παρουσιάζει μία σημαντική αύξηση (Quiroga et al., 1989; Terzic et al., 1992).

Η τιμή του συντελεστή κατανομής μεταξύ των αιωρουμένων σωματιδίων και του νερού είναι αρκετά υψηλή που οφείλεται στην μεγάλη ικανότητα προσρόφησης των LAS και αυξάνει αναλογικά με το χρόνο παραμονής τους και σχετίζεται άμεσα

με την ιονική ισχύ του μέσου (Rubio et al., 1996). Τα LAS έχουν μία ισχυρή τάση προσρόφησης στα θαλάσσια ιζήματα και αιωρούμενα στερεά με τον ίδιο τρόπο όπως συμβαίνει και στα χερσαία νερά και η προσρόφηση αυτή αυξάνει με την αύξηση της αλατότητας του νερού, συνεπώς παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης τους στην υδατική φάση. Εργαστηριακές μελέτες έδειξαν ότι αυτή η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή (Rubio et al., 1996), έτσι ο βασικός φορέας των LAS στο θαλάσσιο χώρο είναι τα αιωρούμενα στερεά και ιζήματα. Το ποσοστό της προσρόφησης των LAS στα αιωρούμενα στερεά όπως και ο ρυθμός βιοαποδόμησης εξαρτώνται από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας.

Έτσι συμπεραίνεται ότι η κατανομή των ομόλογων ομάδων των LAS που παραμένουν διαλυμένα στο νερό ποικίλουν σε ένα κανονικό χρόνο παραμονής. Καθώς ο χρόνος παραμονής των LAS στο νερό αυξάνει, δημιουργείται ένας σχετικός εμπλουτισμός ομόλογων ομάδων LAS με μικρότερη ανθρακική αλυσίδα (C_{10} και C_{11}) και μία αντίστοιχη μείωση στα ομόλογα C_{12} και C_{13} . Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στη βιοαποδόμηση αλλά παρόμοια αποτελέσματα στην κατανομή τους προέρχονται σαν συνέπεια φυσικοχημικών μηχανισμών διαχωρισμού μεταξύ στερεών και υδατικής φάσης. Έτσι είναι δύσκολο να διαχωριστεί η συνεισφορά των φυσικοχημικών και βιολογικών μηχανισμών στην κατανομή των ομόλογων ομάδων της διαλυτής φάσης. Το γεγονός αυτό αυξάνει τα θετικά οικοτοξικολογικά αποτελέσματα αφού τα μικρότερης ανθρακικής αλυσίδας ομόλογα παρουσιάζουν μικρότερη τοξικότητα στο υδατικό περιβάλλον. Πάντως η κατανομή των ομόλογων ομάδων στο νερό ομοιάζει με την κατανομή των εμπορικών LAS δηλαδή $C_{11} > C_{12} > C_{10} > C_{13}$ ενώ στο ίζημα η κατανομή είναι $C_{13} > C_{12} > C_{11} > C_{10}$ (Gonzalez and Gomez, 1998).

1.4.9 Βιοσυγκέντρωση των LAS

Το υδρόφοβο τμήμα των LAS είναι αυτό που οδηγεί στην βιοσυγκέντρωση. Όσο μεγαλύτερη είναι η αλκυλική αλυσίδα του επιφανειοδραστικού, τόσο μεγαλύτερη είναι η υδρόφοβη του επίδραση καθώς επίσης και ο παράγοντας βιοσυγκέντρωσης (BioConcentration Factor-BCF). Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού K_{ow} χρησιμοποιείται για την μέτρηση της υδρόφοβης τάσης (λιποφιλίας) των αρωματικών ενώσεων. Όταν εφαρμοσθεί για τα LAS, βρέθηκε ότι μεγαλύτερης αλυσίδας ομόλογα, έχουν μεγαλύτερη τιμή K_{ow} και ότι η K_{ow}

διπλασιάζεται για κάθε επί πλέον άτομο άνθρακα (Painter et al., 1992). Ο BCF εκφράζεται σε l/kg και καθορίζεται ως αναλογία συγκέντρωσης της ουσίας στον οργανισμό/συγκέντρωση της στο νερό. Ο $\log K_{ow}$ που χρησιμοποιείται κανονικά σαν απλή παράμετρος της δυνατότητας βιοσυσσώρευσης μιας χημικής ουσίας δεν είναι εφαρμόσιμος στα επιφανειοδραστικά επειδή στην πραγματικότητα δεν μπορεί να μετρηθεί πειραματικά λόγω των ιδιοτήτων τους στην επιφανειακή δράση, αλλά μόνο να υπολογιστεί προσεγγιστικά (Roberts, 2000).

Πρόσφατες μελέτες σε ψάρια (Tolls et al., 1998, 2000) έδωσαν για εμπορικά LAS με μέσο αριθμό ατόμων άνθρακα της ανθρακικής αλυσίδας $C_{11.6}$ $BCF=66$ l/kg, ενώ το μίγμα LAS που είναι συνήθως στο νερό με $C_{10.8}$ έχει $BCF = 16$ l/kg (Cavalli et al., 1999).

Έτσι τα LAS δεν μπορεί να θεωρηθεί ότι έχουν ένα υψηλό επίπεδο βιοσυσσώρευσης βασιζόμενοι στα διεθνή και Ευρωπαϊκά κριτήρια για τα οποία η τιμή BCF δεν πρέπει να υπερβαίνει το 100 ή ο $\log K_{ow}$ την τιμή 3.

1.4.10 Οικοτοξικότητα των LAS

Σε υδατικό περιβάλλον είναι παρόντα όλα τα ομόλογα και ισομερή των LAS. Καθένα από αυτά έχει ένα διαφορετικό βαθμό τοξικότητας ανάλογα με την θέση του βενζολικού δακτυλίου και το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας.

Ομόλογα με τον βενζολικό δακτύλιο στα άκρα είναι περισσότερο τοξικά από αυτά με τον βενζολικό δακτύλιο στο μέσο την αλκυλικής αλυσίδας (Prats et al., 1993). Η τοξικότητα επίσης αυξάνει με την αύξηση του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας όσο το επιφανειοδραστικό παραμένει διαλυτό (Painter et al., 1992; Hennes-Morgan and de Oude, 1993; Berna & Cavalli, 1999). Το μέσο μήκος αλυσίδων των ομόλογων ομάδων LAS ενός περιβαλλοντικού δείγματος στο νερό είναι $C_{10.8}$. Εντούτοις, η πραγματική οικοτοξικότητα του περιβαλλοντικού δείγματος δεν είναι ίδια με αυτήν που συνδέεται με την μέση δομή, επειδή η τοξικότητα δεν σχετίζεται γραμμικά με το μήκος των αλυσίδων. Αντίθετα, η οικοτοξικότητα αυξάνεται εκθετικά με το μήκος αλυσίδων άνθρακα.

Η μελέτη της τοξικότητας των LAS των μικροβιακών πληθυσμών στην ενεργή λάσπη είναι πιο πολύπλοκη γιατί επηρεάζεται και από άλλες πορείες όπως η κατακάθιση, η βιοαποδόμηση και η προσρόφηση. Έτσι βρέθηκε ότι μέχρι το ομόλογο C_{12} αυξανόμενης της Μοριακής μάζας αυξάνεται η τοξικότητα, ενώ από το C_{12} μέχρι

το C₁₄ συμβαίνει το αντίθετο που οφείλεται στη μεγαλύτερη τάση για προσρόφηση και στη μικρότερη βιοδιαθεσιμότητα των ομόλογων ομάδων με μεγαλύτερη ανθρακική αλυσίδα (Verge et al., 1996).

Άλλη έμμεση συνέπεια είναι ότι η προσρόφηση των LAS στο έδαφος θα μπορούσε να έχει σαν αποτέλεσμα την απελευθέρωση ενώσεων π.χ από λιπάσματα και οι οποίες μπορεί να χαρακτηρισθούν επιζήμιες. Μακροπρόθεσμα η τάση διασκορπισμού των επιφανειοδραστικών θα μπορούσε να οδηγήσει στην διήθηση διαλυτών αλάτων σε βαθύτερα στρώματα του εδάφους και την λήψη άλλων χημικών ενώσεων ή να κάνει τις τοξικές ουσίες βιοδιαθέσιμες. Για παράδειγμα τα LAS μπορούν να δεσμεύσουν εύκολα βαρέα μέταλλα με αποτέλεσμα την μεγαλύτερη κινητικότητα τους στο έδαφος. Αυτή είναι κατά προσέγγιση η αρχή που χρησιμοποιείται για την επανόρθωση εδαφών που έχουν μολυνθεί π.χ από βαρέα μέταλλα και PAHs (Burchfield et al., 1994; Aronstein and Alexander, 1992).

Τα LAS δεν κατατάσσονται στην κατηγορία των "πολύ τοξικών" (<1 mg/l). Από ένα μεγάλο αριθμό μελετών για τις συγκεντρώσεις των LAS σε "πραγματικές συνθήκες" θα μπορούσαν να χαρακτηρισθούν τοξικά βασιζόμενοι στις τιμές Συγκέντρωσης Χωρίς Παρατηρήσιμο Αποτέλεσμα (No Observable Effect Concentration – NOEC) < 0.360 mg/l (Fairchild et al., 1993).

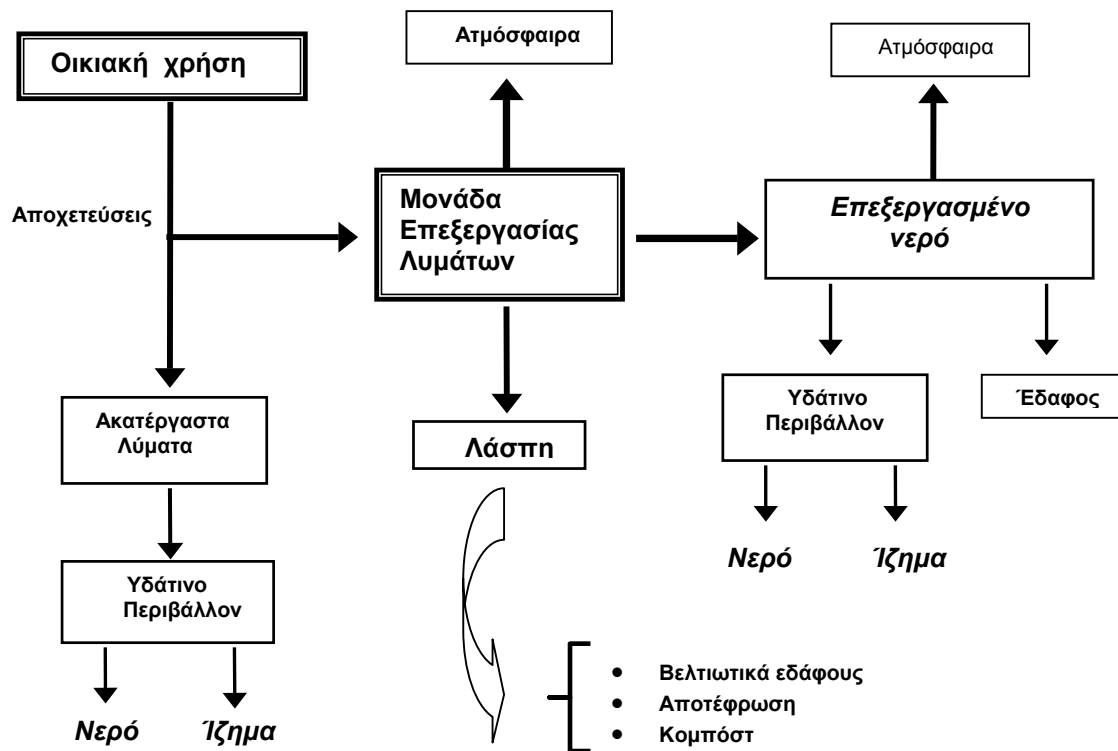
Η Μέγιστη Επιτρεπτή Συγκέντρωση (Maximum Permissible Concentrations – MPC) των LAS σε ένα υδάτινο περιβάλλον που έχει εκτιμηθεί στη βάση όλων των τοξικολογικών δεδομένων, θεωρείται ότι προφυλάσσει το 90% των υδρόβιων οργανισμών και είναι 250 µg/l για το πόσιμο νερό, ενώ για το θαλάσσιο 25µg/l (Van de Plassche et al., 1999).

1.4.11 Αξιολόγηση επικυδινότητας

Τα LAS εισέρχονται στο περιβάλλον με διάφορους τρόπους ο κυριότερος των οποίων είναι η απευθείας εκροή του επεξεργασμένου νερού από τις ΜΕΛ στη θάλασσα ή σε κάθε άλλο είδος φυσικού νερού, και η διαφυγή στην ατμόσφαιρα μέσω σταγονιδίων όπως βρέθηκε στην παρούσα μελέτη. Στο έδαφος εισέρχονται είτε με άρδευση του παραπάνω νερού, είτε με εναπόθεση της ενεργού λάσπης. Μία άλλη αιτία εισόδου είναι όταν τα ανιονικά επιφανειοδραστικά χρησιμοποιούνται σαν γαλακτωματοποιητές, διαλύτες, παράγοντες επίστρωσης κατά την εφαρμογή

λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων, βελτιωτικά μολυσμένων εδαφών από βαρέα μέταλλα, PAHs, κ.α (Phahler et al., 1981; Burchfield et al., 1994).

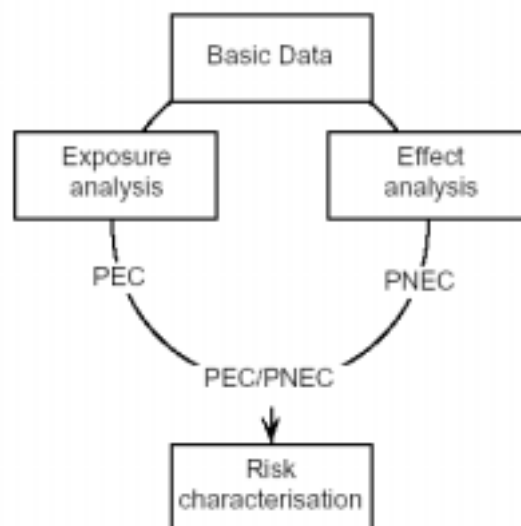
Ένα συνοπτικό διάγραμμα με όλες τις πιθανές πορείες μεταφοράς τους στο Περιβάλλον φαίνεται στο Σχήμα 1.8.



Σχήμα 1.8 Τύχη των LAS στο Περιβάλλον.

Σε γενικές γραμμές, μια συστηματική περιβαλλοντική αξιολόγηση επικινδυνότητας μιας χημικής ουσίας σημαίνει ότι μια υπολογισμένη ή προβλεφθείσα συγκέντρωση στο Περιβάλλον (Predicted Environmental Concentration-PEC) συγκρίνεται με μια υπολογισμένη συγκέντρωση η οποία δεν έχει οποιαδήποτε επιβλαβή αποτελέσματα στο οικοσύστημα που εκτίθεται (Predicted No Effect Concentration-PNEC). Ο χαρακτηρισμός επικινδυνότητας οδηγεί στον υπολογισμό του "πηλίκου εικινδυνότητας" (Risk Quotient- RQ): $RQ = PEC/PNEC$ (Σχήμα 1.9).

Εάν το RQ παίρνει τιμή >1 , αυτό δείχνει ότι μπορεί να υπάρξει ένας κίνδυνος για το περιβαλλοντικό μέσο στο οποίο αναφέρεται η ανάλυση (νερό, ίζημα ή χώμα). Εάν το RQ παίρνει τιμή <1 , συμπεραίνεται ότι υπάρχει ελάχιστος ή κανένας κίνδυνος.



Σχήμα 1.9 Συστηματική διαδικασία για τον περιβαλλοντικό κίνδυνο μιας ουσίας.

Ο χαρακτηρισμός επικινδυνότητας όπως εκφράζεται από την αναλογία PEC/PNEC, και βασίζεται στη χειρότερη περίπτωση ενός ρεαλιστικού σεναρίου, είναι για τα LAS κάτω από 1 για όλα τα περιβαλλοντικά διαμερίσματα. Επομένως συμπεραίνεται ότι η χρήση των LAS δεν παρουσιάζει οποιοδήποτε οικολογικό κίνδυνο για τα περιβαλλοντικά διαμερίσματα που έχουν μελετηθεί. Αυτό το συμπέρασμα μπορεί να γενικευτεί σε όλες τις χρήσεις LAS στην Ευρώπη (Feijtjel and van de Plassche, 1995). Αυτό αφαιρεί τις ανησυχίες για τη χρήση των LAS όταν βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις.

Τελευταίες δημοσιεύσεις δείχνουν ότι τα LAS μπορούν να αφαιρεθούν από τη λάσπη πριν από την εδαφολογική εφαρμογή (Jørgensen et al., 1999). Σε έναν χαρακτηρισμό επικινδυνότητας των LAS, η σχέση μεταξύ PEC και PNEC βρέθηκε σε χώρες της Ευρώπης για το υδάτινο περιβάλλον PEC/PNEC (15/250): < 0.1 καθώς επίσης και το εδαφολογικό περιβάλλον (πρώτιστα γεωργικό χώμα) PEC/PNEC (3.0/5.2): < 0.6 (Feijtjel et al., 1995).

Ο χαρακτηρισμός επικινδυνότητας των LAS στο πόσιμο νερό συνοψίζεται στον Πίνακα 1.4 και είναι βασισμένος στις υπολογισμένες τιμές PEC για το επιφανειακό νερό στην Ολλανδία, Δανία και σε άλλες χώρες της Ευρώπης γενικότερα (Berna and Cavalli, 1999). Είναι σαφές ότι ο κίνδυνος στην υγεία από την κατανάλωση νερού που περιέχει LAS στις μεγαλύτερες ρεαλιστικές συγκεντρώσεις, είναι εντελώς αμελητέος, χρησιμοποιώντας τις υπολογισμένες μέγιστες συγκεντρώσεις LAS στο επιφανειακό νερό και την τιμή PNEC για το πόσιμο νερό 250 µg/l.

	PEC (µg/L)	PNEC (µg/L)	PEC/PNEC
Χώρες Ευρώπης	1-15	250	< 0.1
Ολλανδία	3-7	250	< 0.02
Δανία	<6	250	< 0.03

Πίνακας 1.4 Χαρακτηρισμός κινδύνου LAS στο πόσιμο νερό (Berna and Cavalli, 1999).

Αντίστοιχα στον Πίνακα 1.5 αναφέρεται η αναλογία PEC και PNEC σε διάφορα περιβαλλοντικά τμήματα από μελέτες σε χώρες της Ευρώπης, λαμβάνοντας τις υψηλότερες μετρηθείσες τιμές.

LAS	PEC	PNEC	PEC/PNEC
Νερό (mg/l)	0.047	0.27	0.17
Έδαφος (30 ηµ) (mg/kg)	1.4	4.6	0.30
Ιζήματα (mg/kg)	5.3	8.1	0.65
ΜΕΛ (mg/l)	0.14	3.5	0.04

Πίνακας 1.5 Αξιολόγηση επικινδυνότητας των LAS σε περιβαλλοντικά δείγματα χωρών της Ευρώπης (Feijtel et al., 1999).

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι η χρήση των LAS δεν παρουσιάζει οικολογικό κίνδυνο για τα περιβαλλοντικά τμήματα που μελετήθηκαν. Αυτό το συμπέρασμα μπορεί να γενικευθεί για τις χρήσεις των LAS σε όλες τις χώρες της Ευρώπης.

1.5 Διαδικασία επεξεργασίας των λυμάτων στο Βιολογικό σταθμό Ηρακλείου

Ο Βιολογικός σταθμός επεξεργασίας λυμάτων Ηρακλείου μπορεί να δεχθεί τα λύματα και τα βοθρολύματα της ευρύτερης περιοχής των Δήμων Ηρακλείου, Ν.Αλικαρνασσού και Γαζίου. Μπορεί να επεξεργασθεί τα λύματα 164.000 ισοδυνάμων κατοίκων (λύματα 30.500 m³/ημέρα και βοθρολύματα 3000 m³/ημέρα). Προς το παρόν παραλαμβάνει λύματα μέχρι 9000 m³/ημέρα και βοθρολύματα μέχρι 1500 m³/ημέρα.

Οι βασικότερες διεργασίες επεξεργασίας των λυμάτων είναι:

1. Προεπεξεργασία

Τα αστικά υγρά απόβλητα, εισέρχονται στην εγκατάσταση επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, και με τη χρήση αντλιοστασίου που αποτελείται από έξι υποβρύχιες αντλίες παροχής 835 m³/h η καθεμία, οδηγούνται στη γραμμή προεπεξεργασίας η οποία περιλαμβάνει διαδοχικά :

- **Σχάρισμα:** Τρεις αυτοκαθαριζόμενες ημικυκλικές μηχανικές σχάρες (παροχής 1800 m³/h η κάθε μία με διάκενα 19 mm) απομακρύνουν τα χονδρά στερεά με τον εσχαρισμό των λυμάτων.
- **Αμμοσυλλογή-Λιποσυλλογή:** Αποτελείται από δύο παράλληλες υπομονάδες εξοπλισμένες με διαχυτήρες αέρα και κινούμενες γέφυρες και στοχεύει στην απομάκρυνση σωματιδίων διαμέτρου μεγαλύτερων από 200 μm και στην απομάκρυνση λιπών.
- **Εξισορρόπηση παροχής:** Αποτελείται από δύο παράλληλες υπομονάδες, εξοπλισμένες με διάταξη υπερήχων για τη μέτρηση της παροχής λυμάτων (Δίαυλος Parshall).

2. Πρωτοβάθμια επεξεργασία

Αφού διέλθουν από διάυλο Parshall οδηγούνται σε δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης με σκοπό την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών μεγέθους από 1 - 100 μm. και τη μείωση του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD₅). Η απομάκρυνση αυτή έχει σαν αποτέλεσμα και την μείωση του οργανικού φορτίου αφού τα αιωρούμενα στερεά περιέχουν οργανικές ενώσεις. (Οι δεξαμενές

πρωτοβάθμιας καθίζησης τυπικά αφαιρούν το 50 - 70 % των αιωρούμενων στερεών και το 25 - 40 % του BOD₅.

3. Δευτεροβάθμια επεξεργασία

Το απόβλητο το οποίο εξέρχεται από την πρωτοβάθμια καθίζηση εξακολουθεί να έχει διαλυμένα οργανικά (όπως μετρώνται για παράδειγμα με το BOD₅). Προκειμένου να απομακρυνθούν τα οργανικά, χρησιμοποιούνται βιολογικές διεργασίες. Με αυτές επιτυγχάνεται η οξείδωσή τους από αερόβιους μικροοργανισμούς. Οι πιο συνηθισμένες διεργασίες είναι οι μικροβιακές διεργασίες σε αιώρημα, κυρίως η διεργασία ενεργού ιλύος. Η διεργασία της ενεργού ιλύος περιλαμβάνει την δεξαμενή επιλογής, την δεξαμενή αερισμού και την δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης.

Στην δεξαμενή επιλογής η ανακυκλοφορούσα λάσπη από τις δεξαμενές δευτεροβάθμιας καθίζησης αναμιγνύεται με τα λύματα που προέρχονται από την πρωτοβάθμια καθίζηση. Στην δεξαμενή αυτή υπάρχει συνεχής ανάμιξη των λυμάτων με έξι υποβρύχιους αναμικτήρες με χρόνο παραμονής τουλάχιστον μία ώρα. Στην δεξαμενή επιλογής παρεμποδίζεται η διόγκωση του ιζήματος από νηματοειδείς μικροοργανισμούς που θα ελαττώσουν την πυκνότητα του κροκκιδώματος και γίνεται τροφοδοσία των λυμάτων με επί πλέον βιομάζα που θα χρειασθεί στην δεξαμενή αερισμού. Εδώ ο λόγος F/m (Food/microorganism) είναι μεγάλος ενώ στην δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης ο λόγος είναι μικρός.

Στη δεξαμενή αερισμού γίνεται η βιολογική οξείδωση των οργανικών ενώσεων από τους μικροοργανισμούς. Η βιολογική οξείδωση οδηγεί σε ανάπτυξη μικροοργανισμών και παραγωγή νέων κυττάρων και μεταβολικών προϊόντων όπως CO₂, NO₃⁻, και SO₄²⁻. Οι μικροοργανισμοί παράγουν λιποπολυσακχαρίτες και άλλες ουσίες που προκαλούν τη συσσωμάτωση τους σε κροκίδες (flocs) που αποτελούν την ενεργό ιλύ. Η ιλύς αυτή απορροφά τα διαλυμένα και αιωρούμενα οργανικά και ανόργανα στερεά τα οποία και οξειδώνει βιολογικά. Η παροχή αερισμού επίσης εξασφαλίζει και την καλή ανάμιξη του υγρού.

Η νιτροποίηση (βιολογική οξείδωση της NH₃, NH₄⁺ σε NO₃⁻) και απονιτροποίηση (βιολογική αναγωγή των NO₃⁻ σε N₂) επιτυγχάνονται με εναλλασσόμενη οξική και ανοξική λειτουργία των δεξαμενών αερισμού. Το οξυγόνο στις δεξαμενές αερισμού παρέχεται με διαχυτήρες (περιστροφόμενοι ρότορες).

Στη δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης γίνεται ο διαχωρισμός της ενεργού ύλης από το νερό με όσον το δυνατόν καλύτερη διαύγαση και πύκνωση της λάσπης. Η καθιζάνουσα λάσπη οδηγείται στην δεξαμενή επιλογής όπου αναμιγνύεται με τα λύματα που προέρχονται από την πρωτοβάθμια καθίζηση και στη συνέχεια μεταφέρεται και πάλι στη δεξαμενή αερισμού, ενώ η περίσσεια οδηγείται προς την γραμμή επεξεργασίας λάσπης. Οι δεξαμενές δευτεροβάθμιας καθίζησης είναι δύο διαμέτρου 38 m και με περιστρεφόμενα ξέστρα.

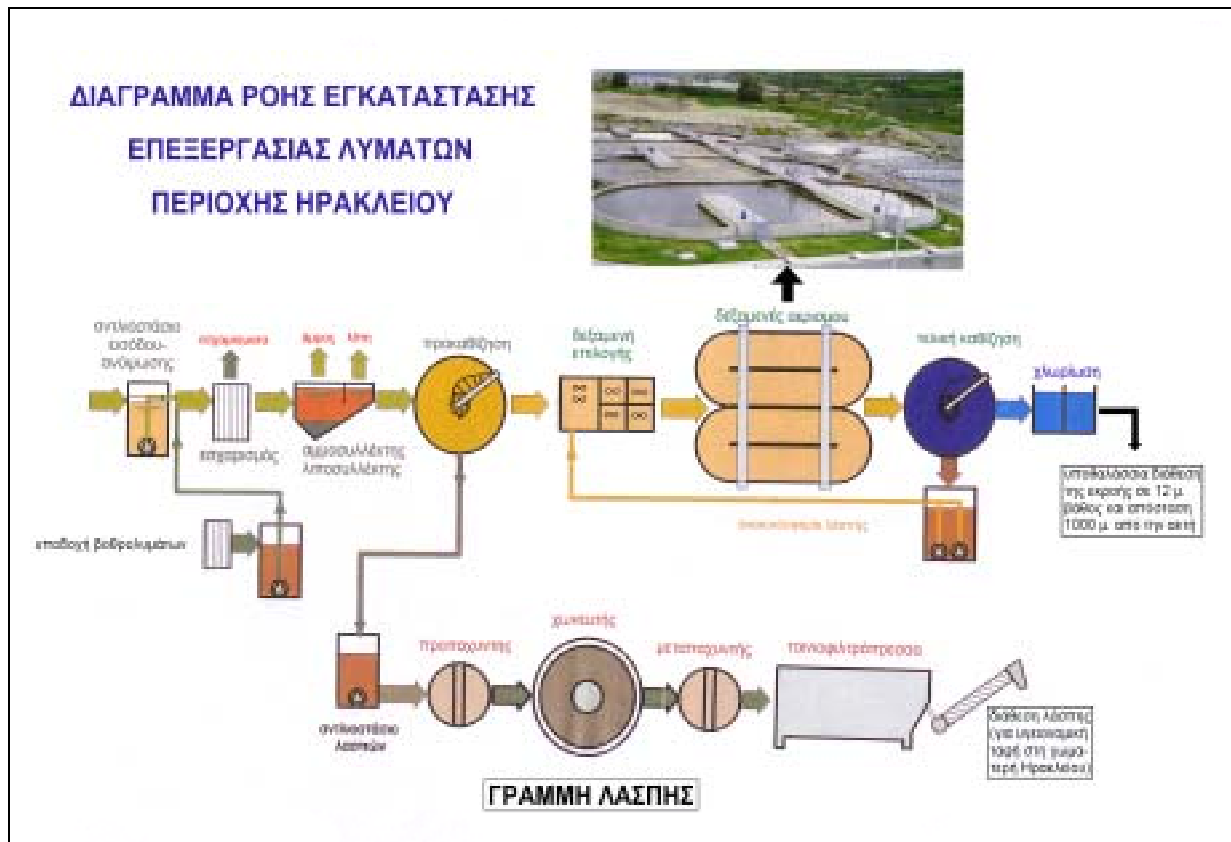
Στο σύστημα απολύμανσης στο οποίο οδηγείται η εκροή από τη δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης. Με χλωρίωση καταστρέφονται οι παθογόνοι μικροοργανισμοί πριν την τελική κατάληξη των επεξεργασμένων λυμάτων στη θάλασσα.

4. Επεξεργασία της παραγόμενης λάσπης

Οι πηγές λάσπης περιλαμβάνουν τα εσχαρίσματα, την αμμοσυλλογή, την λάσπη από την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια καθίζηση. Προκειμένου να διατεθεί, απαιτείται μείωση οργανικού φορτίου και καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών που περιέχει. Οι διεργασίες επεξεργασίας της λάσπης σε γενικές γραμμές περιλαμβάνουν :

- Την συμπύκνωση (απομάκρυνση του νερού που περιέχει) η οποία επιτυγχάνεται με βαρύτητα
- Την σταθεροποίηση (καταστροφή οργανισμών, μείωση στερεών και οργανικού φορτίου) η οποία επιτυγχάνεται με αναερόβια χώνευση σε δεξαμενές που είναι εξοπλισμένες με μηχανικό αναδευτήρα και σύστημα θέρμανσης της λάσπης.
- Την αφυδάτωση μέχρι περιεκτικότητας σε στερεά 25% η οποία επιτυγχάνεται με ταινιοφιλτρόπρεσες.

Ένα γενικό σχεδιάγραμμα της εγκατάστασης του Βιολογικού καθαρισμού που έγιναν οι δειγματοληψίες φαίνεται στο Σχήμα 1.10



Σχήμα 1.10 Διάγραμμα ροής της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων της περιοχής Ηρακλείου.

1.6 Φυσικοχημικές διεργασίες που καθορίζουν την κατανομή των LAS στην ατμόσφαιρα

Η μεταφορά οργανικών ενώσεων από την υδατική φάση προς την αέρια (ή αντίστροφα) είναι μία σημαντική διεργασία που επηρεάζει σημαντικά τη διασπορά των χημικών ενώσεων στο περιβάλλον. Οι κυριότερες διεργασίες που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή και αφορούν την παρουσία των LAS στην ατμόσφαιρα είναι η εξαέρωση, ο σχηματισμός αερολυμάτων, η ξηρή και υγρή εναπόθεση σωματιδίων.

1.6.1 Εξαέρωση

Ορίζεται το φαινόμενο μεταφοράς μιας ένωσης από την υδατική φάση στην αέρια. Η εξαέρωση μιας ουσίας από μία σημειακή πηγή (π.χ Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων) είτε μη σημειακή (π.χ θάλασσα πλησίον αστικής περιοχής) έχει σαν αποτέλεσμα την μεταφορά της μέσω αερίων μαζών και μερική εναπόθεση της, ούτως ώστε οι μετρούμενες ποσότητες να παρουσιάζουν διακυμάνσεις και να είναι δυνατόν να εντοπισθούν πολύ μακρύτερα από το σημείο παραγωγής τους.

Πολλές ενώσεις διαφεύγοντας από την υδατική φάση έχουν χρόνο ζωής στην ατμόσφαιρα λίγα λεπτά της ώρας πολλές άλλες όμως είναι δυνατόν να παραμείνουν για μεγάλα χρονικά διαστήματα, τέτοια ώστε στην πραγματικότητα διαφορετικές φυσικές και χημικές διεργασίες να καθορίζουν την τελική κατάληξή τους. Η διαδικασία του φαινομένου είναι πολύπλοκη, μη-γραμμική, παροδική και πολλές φορές εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες της ένωσης (όπως η διαλυτότητα της στο νερό, η μοριακή μάζα, η τάση ατμών, η σταθερά Henry, ο συντελεστής διάχυσης), από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες της υδατικής φάσης (βάθος, στροβιλότητα, ταχύτητα ροής, θερμοκρασία), από την παρουσία άλλων ενώσεων και υποστρωμάτων ικανά να κατακρατήσουν μόρια της ένωσης ή να παρεμποδίσουν τη διέλευση της δια μέσου της επιφάνειας τους, από την παρουσία ορισμένων παραμέτρων του συστήματος (προσροφητές, οργανικά υμένα, ηλεκτρολύτες, γαλακτώματα), από τις ατμοσφαιρικές συνθήκες (ταχύτητα ανέμου, θερμοκρασία), από τη φύση της μεσόφασης την οποία πρέπει να διαπεράσουν τα μόρια της ένωσης.

Η εξαέρωση είναι πολύ σημαντική διεργασία για ενώσεις με χαμηλή τιμή διαλυτότητας στο νερό και μικρή πολικότητα. Όμως πολλές ενώσεις παρά τη χαμηλή

τάση ατμών, μπορούν να εξαερωθούν γρήγορα εξαιτίας της υψηλής τιμής του συντελεστή ενεργότητας στο διάλυμα (Achman et al., 1993; Nelson, 1998).

Οι κυριότερες φυσικοχημικές ιδιότητες των οργανικών ενώσεων που επηρεάζουν σημαντικά την συμπεριφορά τους στην ατμόσφαιρα είναι:

Τάση ατμών

Η τάση ατμών είναι μια σημαντική ιδιότητα που μπορεί να ερμηνεύσει τη συμπεριφορά και την κατάληξη οργανικών ενώσεων οι οποίες εισέρχονται στο περιβάλλον. Η συμπεριφορά αυτών των ενώσεων στα διάφορα τμήματα του φυσικού περιβάλλοντος (αέρια, υγρή και στερεά φάση) και ο ρυθμός εξατμίσεως/εξαερώσεως τους, καθορίζεται από την τιμή της τάσης ατμών της κάθε ένωσης. Η τάση ατμών μπορεί να υπολογιστεί άμεσα στους 25°C, στις περιπτώσεις που είναι διαθέσιμες οι τιμές των σταθερών σε αυτή τη θερμοκρασία.

Σύμφωνα με την εξίσωση Clausius-Clapeyron :

$$d \ln P_{vp}/dT = \Delta H_v / \Delta Z RT^2 \quad (1.3)$$

όπου P_{vp} η τάση ατμών, ΔH_v η θερμότητα εξαέρωσης; T η θερμοκρασία και ΔZ συντελεστής συμπίεστότητας, αύξηση της θερμοκρασίας θα επιφέρει αύξηση στην τάση ατμών της ένωσης και για τη διαφυγή της από την συμπυκνωμένη της μορφή προς την αέρια φάση απαιτείται ενέργεια ΔH_v . Άρα πρόκειται για μια ενδόθερμη δράση. Σαν συνέπεια αυτού, μόρια που συνδέονται με ισχυρές διαμοριακές δυνάμεις έχουν χαμηλή τάση ατμών και το αντίστροφο.

Έτσι στα διάφορα περιβαλλοντικά μοντέλα θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η μεταβολή της με την θερμοκρασία έτσι ώστε να ανταποκρίνεται περισσότερο στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει την τάση ατμών είναι η μοριακή μάζα της ένωσης. Γενικά, η τάση ατμών μιας ένωσης μειώνεται με την αύξηση της μοριακής της μάζας.

Σταθερά νόμου του Henry

Η τάση να εξαερωθεί μία ουσία από το νερό προς την ατμόσφαιρα καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από τη σταθερά του νόμου του Henry. Ο λόγος κατανομής αέρα-υγρού δεν χαρακτηρίζει μόνο την κατανομή μιας χημικής ένωσης στο σύστημα αέρα-υγρού σε κατάσταση ισορροπίας, αλλά παίζει κι ένα σημαντικό ρόλο στην περιγραφή της έκφρασης του ρυθμού εναλλαγής με τον οποίο το σύστημα θα καταλήξει σε ισορροπία (ιδανική κατάσταση).

Ο συντελεστής του νόμου του Henry K_H μπορεί να θεωρηθεί απλά ως ο λόγος της περιεκτικότητας της ένωσης στην αέρια φάση προς εκείνη στην υδατική φάση σε κατάσταση ισορροπίας. Η σταθερά Henry είναι ανάλογη με τον συντελεστή ενεργότητας της ένωσης στο νερό γ_w και με την τάση ατμών της. Από μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί για τη μέτρηση και τον υπολογισμό των σταθερών Henry για διάφορες οργανικές ενώσεις έχει βρεθεί ότι ενώσεις με υψηλή τιμή στην τάση ατμών και υψηλές τιμές στους συντελεστές ενεργότητας στο νερό να οδηγούνται σε σημαντικό βαθμό από την υδατική φάση στον αέρα μέχρις ότου εξισορροπηθούν τα χημικά δυναμικά των δύο φάσεων. Τέτοιες ενώσεις θα εξαερώνονται σχετικά εύκολα και θα έχουν υψηλή τιμή στη σταθερά Henry (τα αντίστροφα ισχύουν για πολικές ενώσεις με χαμηλή τάση ατμών και μεγάλη διαλυτότητα).

Επιπλέον, μπορούμε να κατανοήσουμε γιατί η μεταφορά υγρού-αέρα για τις πολικές ενώσεις (χαμηλή τάση ατμών και συντελεστή ενεργότητας) δεν είναι πολύ σημαντική, σε αντίθεση με τη μεταφορά αέρα-υγρού που για αυτές τις ενώσεις είναι μια σημαντική διαδικασία (Mackay et al., 1979; Lyman et al., 1981). Δεν μπορούμε ωστόσο τέτοια φαινόμενα μεταφοράς να τα αγνοήσουμε για μη πολικές, υψηλού σημείου βρασμού χημικές ενώσεις, όπως είναι για παράδειγμα τα PCBs ή τα PAHs, καθώς αυτές οι κατηγορίες ενώσεων παρουσιάζουν υψηλές τιμές τάσης διαφυγής και στις δύο φάσεις.

Μια χαμηλή τιμή στην τάση ατμών μιας ένωσης δεν συνεπάγεται απαραίτητα αντίστοιχα χαμηλή τιμή για τη σταθερά, δηλαδή δεν συνεπάγεται χαμηλή τάση εξαέρωσης. Για παράδειγμα το DDT (2,2-διχλωροφαινυλο-1,1,1-τριχλωροαιθάνιο) έχει μια πολύ χαμηλή τιμή τάσης ατμών, αλλά επίσης και μια χαμηλή τιμή διαλυτότητας στο νερό, με αποτέλεσμα να έχει μια σημαντική τιμή στη σταθερά Henry. Αυτό εξηγεί γιατί παρατηρείται το φαινόμενο της εξαέρωσης για το DDT από την υδατική φάση στην ατμόσφαιρα.

Η διαλυτότητα μιας οργανικής ένωσης στα φυσικά ύδατα επηρεάζεται από την παρουσία αδιάλυτων οργανικών ενώσεων (DOCs), απορρυπαντικών, γαλακτωματοποιητών κ.ά. στο νερό. Η παρουσία τέτοιων ουσιών μπορεί να αλλάξει καθοριστικά την τιμή της σταθεράς Henry σε σχέση με την αντίστοιχη στο καθαρό νερό (Larson et al., 1994).

Τάση διαφυγής (fugacity)

Η θερμοδυναμική μελέτη της διαλυτότητας μιας οργανικής ένωσης στο νερό ορίζεται από τη συνάρτηση: $d\mu = RT \ln \gamma_w x_w$ όπου μ είναι το χημικό δυναμικό της ένωσης σε ορισμένη πίεση και θερμοκρασία T ($^{\circ}\text{K}$), R η παγκόσμια σταθερά (atm L mol K^{-1}) και $\gamma_w x_w$ το μέτρο ενεργότητας της στο νερό.

Η πτητικότητα μιας ένωσης σαν ιδανικό αέριο δίνεται από τον τύπο: $f_g = C_i R T$ ενώ σε ένα υδατικό διάλυμα: $f_w = \gamma_w X_w P^{\circ}$ όπου γ_w ο συντελεστής ενεργότητας της ένωσης στο νερό και P° η τάση ατμών της. Δεδομένου ότι $K_H = P_i / C_w$ και $C_w = X_w / V_w$ εξάγεται ότι: $f_w = K_H C_w$

Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, η σταθερά Henry αυξάνεται με τον ίδιο περίπου ρυθμό όπως η τάση ατμών. Η τάση διαφυγής σχετίζεται με την ενέργεια της ένωσης στο υδατικό σύστημα (Schwarzenbach, 1993).

1.6.2 Κατανομή οργανικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα

Πολλές από τις οργανικές ενώσεις που περιέχονται στην ατμόσφαιρα (αλκάνια, αλδεύδες, κετόνες, οξέα, PAHs, PCBs κ.α βρίσκονται στην αέρια φάση και ανήκουν στην κατηγορία των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs), άλλες κατανέμονται ανάμεσα στην αέρια και στη σωματιδιακή φάση και ανήκουν στην κατηγορία των ημιπτητικών ενώσεων (SOCs) και άλλες βρίσκονται προσκολλημένες πάνω στη σωματιδιακή ύλη της ατμόσφαιρας και ανήκουν στην κατηγορία των μη πτητικών ενώσεων. Η παραπάνω ταξινόμηση μπορεί να γίνει με βάση την τάση ατμών τους στους 25°C (Schwarzenbach et al., 1993) και ειδικότερα ως **πτητικές** για οργανικές ενώσεις με τάση ατμών μεγαλύτερη από 10^{-4} atm, ως **ημιπτητικές** με τάση ατμών που κυμαίνεται μεταξύ 10^{-4} και 10^{-11} atm και ως **μη πτητικές** με τάση ατμών μικρότερη από 10^{-11} atm. Στην περίπτωση των ημιπτητικών ενώσεων (SOCs) η ισορροπία ανάμεσα στην αέρια και σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας περιγράφεται από μία σταθερά αέριας/σωματιδιακής κατανομής K_p :

$$K_p = \frac{F / TSP}{A} \quad (1.4)$$

όπου TSP είναι η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) και F , A είναι οι συγκεντρώσεις της ένωσης στην σωματιδιακή και αέρια φάση της ατμόσφαιρας (ng/m^3) αντίστοιχα. Η παραπάνω κατανομή καθορίζει σε

μεγάλο βαθμό τις διεργασίες ξηρής και υγρής εναπόθεσης¹ και τις διεργασίες μεταφοράς και καταστροφής τους² (Scheringer, 1997).

Η κατανομή των SOCs ανάμεσα στην αέρια και σωματιδιακή φάση αρχικά θεωρήθηκε ότι εξαρτάται από την φυσική προσρόφηση στην επιφάνεια των ατμοσφαιρικών σωματιδίων (Pankow, 1987). Όμως με νεότερη θεώρηση η προσκόλληση των SOCs στα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας οφείλεται τόσο στον μηχανισμό της προσρόφησης (κατανομή της ένωσης μόνο στην επιφάνεια), όσο και στο μηχανισμό της απορρόφησης από την οργανική ύλη των σωματιδίων (κατανομή σε όλο τον όγκο των σωματιδίων) και προβλέπει ότι όσο μεγαλύτερη πτητικότητα έχει μία οργανική ένωση, τόσο πιο μικρή θα είναι η τιμή K_p και συνεπώς τόσο πιο μικρό θα είναι το ποσοστό της ένωσης στη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας (Pankow, 1994). Τελευταία αναπτύχθηκαν νέα μοντέλα που δίνουν έμφαση στις ιδιότητες τόσο της ένωσης όσο και της επιφάνειας πάνω στην οποία θα προσροφηθεί.

Ωστόσο όσον αφορά τον προσδιορισμό της K_p από μετρήσεις πεδίου, εμπεριέχει την εμφάνιση σημαντικών σφαλμάτων που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας. Τα κυριότερα σφάλματα είναι: εκρόφηση πτητικών ενώσεων από τη σωματιδιακή φάση, ελάττωση της προς προσδιορισμό ποσότητας ενώσεων που βρίσκονται στη σωματιδιακή φάση από πιθανές αντιδράσεις που συμβαίνουν πάνω στο GFF, προσρόφηση της αέριας φάσης στο φίλτρο GFF, απώλεια αέριων ενώσεων από το προσροφητικό υλικό. Για τους παραπάνω λόγους έχουν αναπτυχθεί πιο αποτελεσματικές τεχνικές δειγματοληψίας για τη λήψη πιο αξιόπιστων αποτελεσμάτων (Hart and Pankow, 1994; Pankow, 1988, 1989; Benneth et al., 1994; Koutrakis et al., 1998).

Όσον αφορά τα LAS που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία επειδή έχουν τάση ατμών $(3-15)10^{-17}$ atm (Lyman, 1990) μπορούν να χαρακτηρισθούν ως μη πτητικές ενώσεις και ο προσδιορισμός τους στην ατμόσφαιρα να γίνει αποκλειστικά στη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας. Όμως σε όλες τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε και προσροφητικό υλικό αέριας φάσης (PUF) για τους λόγους που θα αναφερθούν παρακάτω.

¹ Η ταχύτητα εναπόθεσης και ο λόγος έκπλυσης των ατμών μιας ένωσης διαφέρουν κατά πολύ εκείνων των σωματιδίων.

² Η καταστροφή μιας ημιπτητικής ένωσης από τις ρίζες υδροξυλίου, είναι πιο αποτελεσματική όταν υφίσταται στην αέρια φάση της ατμόσφαιρας.

1.6.3 Ατμοσφαιρικά αερολύματα

Γενικά

Η ατμόσφαιρα της γης είναι μίγμα ενός μεγάλου αριθμού χημικών ενώσεων που προέρχονται από διαφορετικές πηγές, σε διάφορες συγκεντρώσεις από ppm έως ppmv. Ενώσεις με πολύ μικρές συγκεντρώσεις όπως υδρατμοί, CO₂, O₃ κ.α παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στις φυσικοχημικές διεργασίες και γενικότερα στην συμπεριφορά της ατμόσφαιρας, π.χ επηρεάζουν την μεταβίβαση της ηλιακής και γήινης ακτινοβολίας με αποτέλεσμα να συνδέονται με τις κλιματικές αλλαγές, είναι πρωταρχικά συστατικά των βιογεωχημικών κύκλων και καθορίζουν την "οξειδωτική ικανότητα" της ατμόσφαιρας και συνεπώς τον ατμοσφαιρικό χρόνο ζωής των βιογενών και ανθρωπογενών αερίων.

Οι κυριότερες διεργασίες που καθορίζουν την κατανομή τους στην ατμόσφαιρα είναι οι εκπομπές (εκρήξεις ηφαιστειών, καύση βιομάζας, βιολογική δραστηριότητα, ανθρωπογενείς δραστηριότητες), η υγρή εναπόθεση (κατακρήμνιση των υδατοδιαλυτών συστατικών), η ξηρή εναπόθεση (επηρεάζεται από τη φύση της επιφάνειας π.χ είδος εδάφους, βλάστηση, ωκεανοί), η μεταφορά τους μέσω της κίνησης αερίων μαζών σε μεγάλες αποστάσεις (οριζόντια διεύθυνση και κατακόρυφες μετατοπίσεις) και ένα πλήθος χημικών και φωτοχημικών αντιδράσεων.

Εκτός όμως από τα παραπάνω αέρια στην ατμόσφαιρα αιωρούνται χιλιάδες σωματίδια ανά κυβικό μέτρο αέρα. Η σωματιδιακή ύλη στην ατμόσφαιρα αναφέρεται συνήθως σαν "αερόλυμα" αν και δεν είναι πλήρης ορισμός.

Αερόλυμα (aerosol) ορίζεται το σχετικά σταθερό αιώρημα στερεών ή υγρών σωματιδίων σε αέριο ή αέρα. Δηλαδή τα αερολύματα διαφέρουν από τα σωματίδια στο ότι τα αερολύματα συμπεριλαμβάνουν και τα σωματίδια και το αέριο στο οποίο αυτά αιωρούνται. Τα ατμοσφαιρικά σωματίδια είναι πολύ σημαντικά στις διεργασίες της βιόσφαιρας.

α) Είναι μεταφορείς μη πτητικών ουσιών και στοιχείων σε μεγάλες αποστάσεις (π.χ μεταφορά μεταλλικών στοιχείων από τον φλοιό της γης στους ωκεανούς)

β) Δρουν σαν πυρήνες συμπύκνωσης υδρατμών (CCN) (π.χ σχηματισμός σύννεφων, ομίχλης)

γ) Επιδρούν στα οπτικά χαρακτηριστικά της ατμόσφαιρας (π.χ μεταβάλλουν το ποσοστό προσρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας στην ατμόσφαιρα με αποτέλεσμα μεταβολή του κλίματος)

δ) Επηρεάζουν την μεταφορά ενώσεων που εμφανίζονται τόσο στην αέρια όσο και στην σωματιδιακή φάση λόγω διαφορετικών ταχυτήτων εναπόθεσης

ε) Επιδρούν σε χημικές και φωτοχημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα

Επειδή η σωματιδιακή ύλη της ατμόσφαιρας έχει πολύ μεγάλη ενεργό επιφάνεια (περίπου $10^6 \text{ m}^2/\text{g}$) ευνοεί την προσρόφιση μορίων ιδιαίτερα χαμηλής πτητικότητας από την αέρια φάση. Επίσης ημιπτητικές οργανικές ενώσεις (π.χ PAHs, PCBs, κ.α) προσροφούνται σε μεγάλο βαθμό στα αιωρούμενα σωματίδια.

Διάκριση αερολυμάτων

Τα αιωρούμενα σωματίδια διακρίνονται με βάση τις πηγές από τις οποίες προέρχονται (φυσικές και ανθρωπογενείς) και τις διεργασίες παραγωγής τους σε πρωτογενή και δευτερογενή σωματίδια.

Τα πρωτογενή (primary) σωματίδια παράγονται από μηχανικές διεργασίες και εκπέμπονται απ'ευθείας στην ατμόσφαιρα. Οι διεργασίες αυτές μπορεί να είναι είτε φυσικές (π.χ σωματίδια σκόνης, θαλάσσιου άλατος, ηφαιστειακά, σωματίδια από βιολογικά υπολείμματα οργανικής προέλευσης) είτε ανθρωπογενείς (π.χ βιομηχανική σκόνη, στοιχειακός άνθρακας).

Οι κυριότερες φυσικές διεργασίες είναι:

- Διάβρωση του εδάφους από τον άνεμο και εμπλουτισμός της ατμόσφαιρας με στοιχεία του εδάφους (Si, Al κ.α)
- Μεταφορά στην ατμόσφαιρα θαλάσσιων σταγόνων από τον άνεμο και εμπλουτισμός της κυρίως σε παράκτιες περιοχές με στοιχεία θαλάσσιας προέλευσης (Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , Br^- κ.α) και αέριες ενώσεις του θείου και αζώτου (DMS, COS, N_2O κ.α)
- Άμεση εκπομπή στην ατμόσφαιρα σωματιδίων από εκρήξεις ηφαιστείων όπως διάφορα μέταλλα και αέρια (H_2S , HCL, CO_2 , SO_2 κ.α)
- Βιολογικά υπολείμματα οργανικής προέλευσης που δημιουργούνται κατά την πτώση και το θρόισμα των φύλλων και κατά την αποσύνθεση της βιομάζας
- Καύση βιομάζας (πυρκαγιές δασών μέσω κεραυνών)

Οι κυριότερες ανθρωπογενείς διεργασίες είναι η καύση βιομάζας, καύση καυσίμων, βιομηχανική σκόνη, γεωργικές δραστηριότητες.

Τα **δευτερογενή (secondary)** σωματίδια προέρχονται και αυτά από φυσικές και ανθρωπογενείς διεργασίες αλλά σχηματίζονται δευτερογενώς στην ατμόσφαιρα μέσω

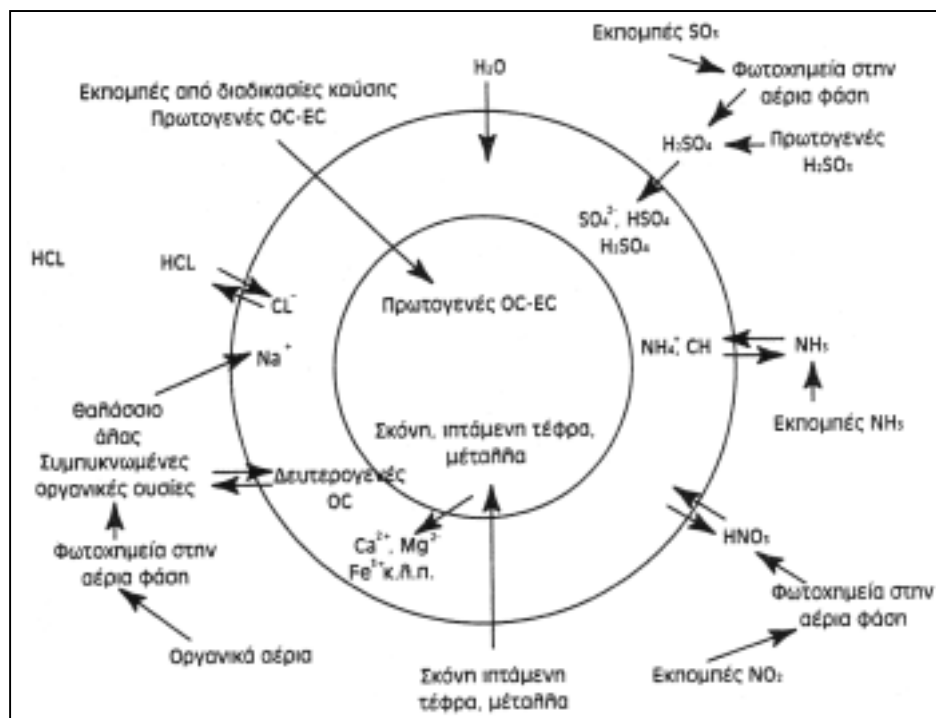
φυσικοχημικών μετατροπών (Seinfeld and Pandis, 1997; Finlayson-Pitts, 2000).

Ο σχηματισμός δευτερογενών σωματιδίων περιλαμβάνει:

την αντίδραση αερίων προς σχηματισμό προϊόντων χαμηλής τάσης ατμών τα οποία συνδυάζονται με άλλα συμπυκνωμένα μόρια ή συσσωματώματα μορίων προς σχηματισμό νέων σωματιδίων, ή συμπυκνώνονται πάνω σε προϋπάρχοντα σωματίδια (π.χ αντίδραση κυκλοαλκενίων με το όζον για σχηματισμό οξειδωμένων προϊόντων) την αντίδραση αερίων στην επιφάνεια των ήδη υπαρχόντων σωματιδίων προς σχηματισμό συμπυκνωμένης φάσης προϊόντων (π.χ αντίδραση NO_2 ή HNO_3 με σωματίδια άλατος προς σχηματισμό NaNO_3)

Χημικές αντιδράσεις στο εσωτερικό του αερολύματος (π.χ χημική μετατροπή αερίων ενώσεων σε ενώσεις που υφίστανται συμπύκνωση και σωματιδιακή προσρόφηση όπως SO_4^{2-} από SO_2 είτε ηφαιστειακό, είτε ανθρωπογενούς προέλευσης, NO_3^- από τα NO_x)

Οι κυριότερες διαδικασίες για την παραγωγή ατμοσφαιρικών αερολυμάτων φαίνεται στο Σχήμα 1.11.



Σχήμα 1.11 Σχηματική περιγραφή των κυριότερων διαδικασιών για την παραγωγή ατμοσφαιρικών αερολυμάτων, OC = Οργανικός άνθρακας (Organic carbon), EC= Στοιχειακός άνθρακας (Elemental Carbon).

Μία άλλη διάκριση είναι με βάση τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες (όγκος, επιφάνεια, αεροδυναμική διάμετρος, ταχύτητα πτώσης, διάχυση Brown, μάζα, συγκέντρωση, χημική σύσταση) σημαντικές παράμετροι για τις διάφορες φυσικοχημικές διεργασίες. Οι ιδιότητες αυτές σχετίζονται με τις πηγές προέλευσης τους, την τύχη τους κατά την μεταφορά και τους μηχανισμούς απομάκρυνσης τους.

Το μέγεθος των μικροσωματιδίων των αερολυμάτων διαφέρει σημαντικά και αρχίζει από 0.001 μm για μοριακά συμπλέγματα (molecular clusters), μέχρι τα 100μm και άνω για τα σταγονίδια ομίχλης και σωματίδια σκόνης (Finlayson -Pitts, 2000). Τα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 1.0 μm αναφέρονται γενικά ως **λεπτά (fine)** και αυτά με διάμετρο μεγαλύτερη από 1.0 μm αναφέρονται ως **χονδρά ή αδρά (coarse)**. Οι δύο παραπάνω κατηγορίες έχουν συνήθως διαφορετικές πηγές προέλευσης, δημιουργούνται με διαφορετικούς μηχανισμούς με αποτέλεσμα να έχουν διαφορετική χημική σύσταση και οπτικές ιδιότητες, διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες και διαφορετικούς μηχανισμούς απομάκρυνσης από την ατμόσφαιρα.

Τα πολύ μεγάλα σωματίδια προέρχονται κυρίως από μηχανικές διεργασίες, τα μεσαίου μεγέθους από ατελείς καύσεις, ενώ τα πολύ μικρά είναι κυρίως αποτέλεσμα συμπύκνωσης αερίων.

Τα **χονδρά σωματίδια** σχηματίζονται μέσω μηχανικών διεργασιών και συνήθως αποτελούνται από ανθρωπογενή (καύση βιομάζας) ή φυσικά σωματίδια σκόνης (έδαφος, θάλασσα, ηφαίστεια), έχουν αρκετά μεγάλες ταχύτητες εναπόθεσης συνεπώς απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα κυρίως λόγω καθίζησης ή έκπλυσης (John et al., 1990; Hinds et al, 1982; Seinfeld and Pandis, 1997).

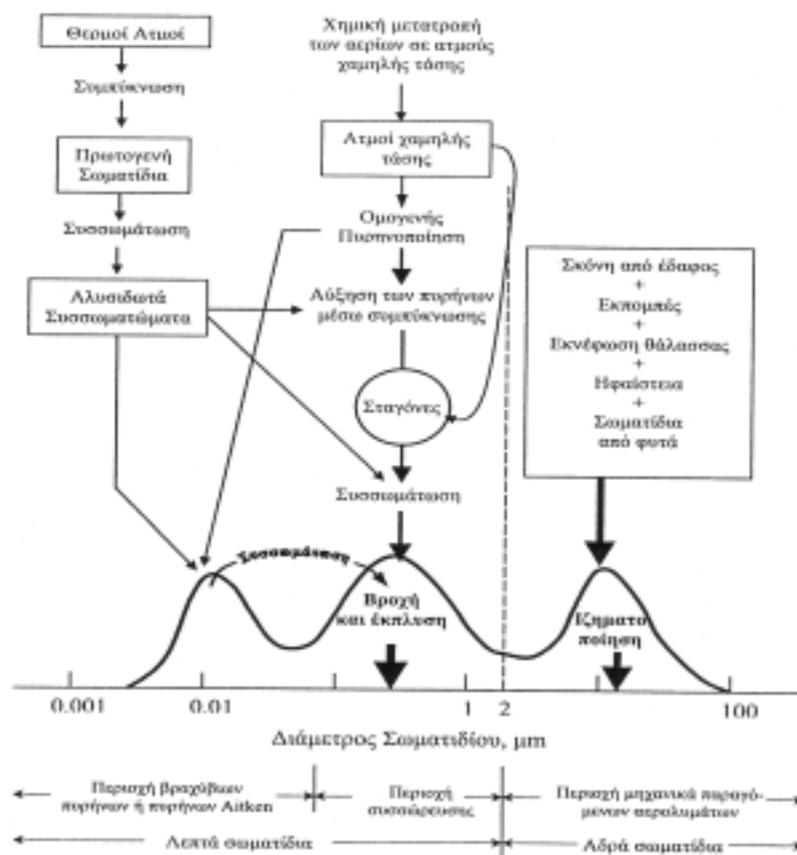
Τα **λεπτά σωματίδια** είναι συνήθως δευτερογενή και μπορούν να διαιρεθούν σε τρία επί πλέον είδη ανάλογα το μέγεθος τους (Whitby and Sverdrup, 1980)

α) σε υπέρλεπτα (ultra fine) με διάμετρο από 0.003 έως 0.020 μm.

β) σε βραχύβιους (μετασταθερούς) πυρήνες (Aitken) με διάμετρο από 0.020 έως 0.100 μm και προκύπτουν από συμπύκνωση θερμών υπερκορεσμένων ατμών αερίων από διάφορες πορείες καύσης. Κινούνται και συμπεριφέρονται περισσότερο σαν αέρια, με αποτέλεσμα την ταχύτερη διάχυση τους στην ατμόσφαιρα και την δράση τους σαν πυρήνες συμπύκνωσης αερίων ενώσεων χαμηλής τάσης ατμών, οδηγώντας τα πολλές φορές στην περιοχή συσσώρευσης (Seinfeld and Pandis, 1997; Finlayson-Pitts, 2000). Η περιοχή των πυρήνων Aitken περιέχει τον μεγαλύτερο αριθμό σωματιδίων αλλά λόγω του πολύ μικρού μεγέθους τους, το ποσοστό της μάζας τους

στη συνολική μάζα των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων είναι πολύ μικρό. Ο χρόνος παραμονής τους είναι μικρός μερικές φορές της τάξης των λεπτών, που οφείλεται στη γρήγορη συσσώρευση.

γ) σε σωματίδια της **περιοχής συσσώρευσης (accumulation mode)** με διάμετρο από 0.1 έως 1 μm . Η περιοχή αυτή κατέχει ένα μικρό ποσοστό του συνολικού αριθμού σωματιδίων αλλά το μεγαλύτερο ποσοστό της ενεργής επιφάνειας αυτών και περίπου το 50% της συνολικής μάζας των αερολυμάτων. Τα σωματίδια που βρίσκονται σε αυτή την περιοχή τείνουν να εμφανίζουν αρκετά μεγάλους χρόνους παραμονής στην ατμόσφαιρα σε σχέση με τους πυρήνες Aitken ή τα χονδρά σωματίδια (Meng and Seinfeld, 1994). Εξ' αιτίας του μεγάλου χρόνου ζωής τους σε συνδυασμό με την επίδραση στην ορατότητα, στην διείσδυση και κατακάθιση στο αναπνευστικό σύστημα, τα κάνουν εξαιρετικού ενδιαφέροντος στη χημεία της ατμόσφαιρας. Η κατανομή της ενεργής επιφάνειας ενός ατμοσφαιρικού αερολύματος, οι κυριότερες κατηγορίες, οι πηγές και οι μηχανισμοί σχηματισμού και απομάκρυνσης τους φαίνονται στο Σχήμα 1.12:



Σχήμα 1.12 Κατανομή της επιφάνειας των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων ανάλογα με το μέγεθος τους (Whitby and Cantrell, 1976).

Χημική σύσταση των σωματιδίων

Η χημική σύσταση των σωματιδίων εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων, την προέλευση τους και την αλληλεπίδραση τους με την αέρια φάση.

Τα σωματιδιακό υλικό μπορεί να αποτελείται από μία μεγάλη ποικιλία χημικών και βιολογικών ειδών, που προέρχονται από φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές, όπως αιωρούμενος καπνός, αιθάλη, μεταλλικά στοιχεία, σκόνη εδάφους, και βιογενή σωματίδια όπως γύρη και σπόροι.

Ειδικότερα τα "**χονδρά**" (**coarse**) σωματίδια είναι τα σωματίδια σκόνης με συστατικά του εδάφους (Si, Al, Ca, Fe, Ti, Mn, Sr,) και του θαλάσσιου νερού (Cl⁻, Na⁺, SO₄²⁻, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺, Br⁻ κ.α) καθώς προέρχονται από ηφαίστεια, εκπομπές ανώτερων φυτικών οργανισμών, ανθρωπογενείς δραστηριότητες, από την θάλασσα λόγω σχάσης των φυσαλίδων αέρα στην επιφάνεια της (film και jet drops).

Τα "**λεπτά**" (**fine**) σωματίδια περιέχουν περισσότερες οργανικές ενώσεις από τα χονδρά και διαλυτές ανόργανες κυρίως τα ιόντα SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, τα στοιχεία As, Cd, Ga, Mo, Sb, Se, S, P, Si, τα μέταλλα Al, Ca, Fe, Mg, Pb σε μορφή οξειδίων και αλάτων και προέρχονται είτε από διεργασίες καύσης οπότε και παρατηρούνται στις πηγές προέλευσης, είτε από συμπύκνωση πυρήνων οι οποίοι προκύπτουν από χημικές διεργασίες στην ατμόσφαιρα (διάχυση, συσσωμάτωση).

Το **οργανικό τμήμα** των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων συμπεριλαμβάνει ένα μεγάλο αριθμό οργανικών ενώσεων, όπως μακράς αλυσίδας n-αλκάνια, λιπαρά οξέα και αλκοόλες, άλατα n-λιπαρών οξέων με θαλάσσια προέλευση καθώς και ένα πολύ μεγάλο αριθμό οργανικών ουσιών που προέρχονται από ανθρώπινες διεργασίες, όπως πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) και τα παράγωγα τους, χλωριωμένα εντομοκτόνα, πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), πολυχλωριωμένες διβενζο-p-διοξίνες (PCDDs), διβενζοφουράνια (PCDFs) και όπως βρέθηκαν στην παρούσα μελέτη αλκυλοβενζοσουλφονικά άλατα (LAS) (Finlayson-Pitts, 2000). Οι οργανικές ενώσεις που βρίσκονται σε σωματιδιακή μορφή αποτελούν το 10-40% της μάζας σωματιδίων με διάμετρο < 2,5 –10 μm ανάλογα με την ρύπανση της περιοχής ενώ αποτελούν το 30-50% της μάζας σωματιδίων με διάμετρο < 10 μm σε αγροτικές περιοχές (Chow et al., 1993).

Η οξείδωση των οργανικών ενώσεων που βρίσκονται στην επιφάνεια των σωματιδίων οδηγεί στον σχηματισμό καρβοξυλομάδων δηλαδή πολικών ενώσεων και το αερόλυμα γίνεται περισσότερο υδρόφιλο και επομένως περισσότερο αποτελεσματικό να δράσει σαν πυρήνας συμπύκνωσης νεφών (CCN). Επίσης οι

υδατοδιαλυτές οργανικές ενώσεις (WSOC) συντελούν στην ικανότητα των σωματιδίων να δράσουν σαν πυρήνες συμπύκνωσης νεφών.

Σύμφωνα με το μοντέλο των Graedel-Wescler (1981) οι οποίοι μελέτησαν τον ρόλο των οργανικών ενώσεων στη χημεία των υγρών σωματιδίων (σταγονιδίων) και των σταγόνων της βροχής, ένα υδάτινο σταγονίδιο αποτελείται από ένα αδιάλυτο πυρήνα, ένα υδατικό διάλυμα που περιέχει οργανικά και ανόργανα συστατικά και μία εξωτερική επιφάνεια που περιέχει οργανικές ενώσεις με διάφορες πολικές ομάδες που προσανατολίζονται κυρίως προς το εσωτερικό του σταγονιδίου.

Οι οργανικές ενώσεις προκαλούν σημαντικές αλλαγές στις φυσικοχημικές ιδιότητες του σταγονιδίου. Ένα πλήθος φωτοχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα σχετίζεται άμεσα με τις παραπάνω οργανικές ενώσεις (Hobbs, 1993). Τα αερολύματα στο χαμηλότερο στρώμα της τροπόσφαιρας μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις ομάδες : τα θαλάσσια, τα ηπειρωτικά και τα πολικά.

Τα **ηπειρωτικά** περιέχουν συστατικά που προέρχονται από εδαφικές, ορυκτές και βιογενείς πηγές, καύσεις και μετατροπές αερίου σε σωματίδιο και μπορούν να ταξινομηθούν στα απομακρυσμένα, τα αστικά και στα αερολύματα από τη σκόνη ερήμων.

Τα **θαλάσσια** αερολύματα είναι αντιπροσωπευτικά των αερίων μαζών που παραμένουν πάνω από τους ωκεανούς για μία περίοδο περίπου 10 ημερών ώστε να ελαχιστοποιούνται οι επιδράσεις από τα ανθρωπογενή αερολύματα. Η χημική σύσταση των θαλάσσιων αερολυμάτων (μεγάλο ποσοστό σε συστατικά θαλασσίου άλατος) διαφέρει των ηπειρωτικών (μεγάλο ποσοστό οργανικών ενώσεων μεγάλης μοριακής μάζας) και επηρεάζεται άμεσα από την απόσταση τους από τις πηγές εκπομπής, με αποτέλεσμα τα συστατικά των αερολυμάτων που βρίσκονται σε μικρή απόσταση από τις πηγές, να σχετίζονται σε σημαντικό βαθμό με τα συστατικά του εκπεμπόμενου υλικού. Κατά την μεταφορά τους όμως σε μεγάλες αποστάσεις, υπόκεινται σε μια σειρά διεργασιών, όπως φυσικοχημικές μετατροπές, μεταβολή της συγκέντρωσης των διαφόρων ενώσεων που περιέχονται και μεταβολή στην κατανομή του μεγέθους τους. Η χημική τους σύσταση τείνει να γίνει περισσότερο ομοιόμορφη όσο αυξάνει η απόσταση από τις πηγές προέλευσης.

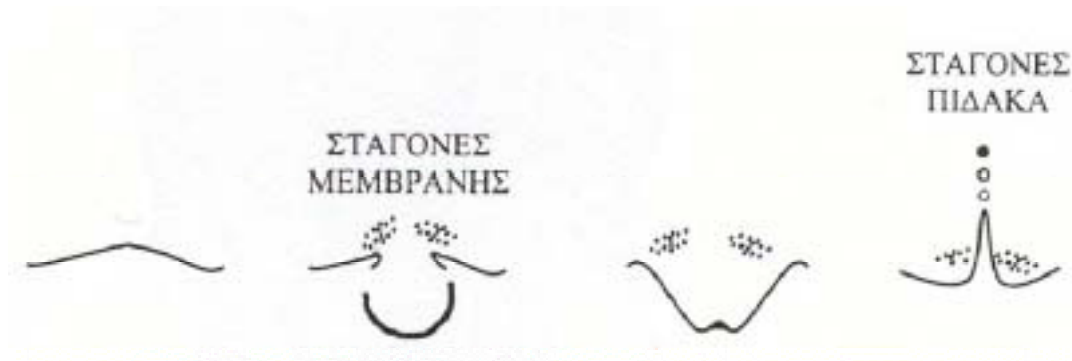
Υγρά σωματίδια στην ατμόσφαιρα

Ο σχηματισμός των φυσικών αερολυμάτων κυρίως προκαλείται από την σχάση των κυμάτων της θάλασσας. Κατά τη διάρκεια του ελιγμού τους μπορούν να ενσωματώσουν μεγάλες ποσότητες μικρών αέριων φυσαλίδων στο θαλάσσιο νερό, οι οποίες στη συνέχεια ανέρχονται στην επιφάνεια μεταφέροντας μόρια επιφανειοδραστικών από την κύρια μάζα του νερού. Η σχάση των φυσαλίδων του αέρα που φτάνουν στην επιφάνεια του νερού ευθύνεται για τον σχηματισμό των περισσότερων από τα ατμοσφαιρικά σωματίδια θάλασσας, τα λεγόμενα "sea spray". Στις Μονάδες Επεξεργασίας Λυμάτων (ΜΕΛ), εμφανίζεται μια παρόμοια διαδικασία όταν ο αέρας διαχέεται στο απόβλητο νερό και ειδικά στις δεξαμενές αερισμού (Dekker et al., 1993). Το επιφανειακό φιλμ που ενσωματώνεται στις σταγόνες των αερολυμάτων, ευνοεί την μεταφορά των επιφανειοδραστικών από το νερό στην ατμόσφαιρα. Έχει παρατηρηθεί ότι αυτή η διαδικασία οδηγεί και στην εκπομπή βακτηριδίων από τις δεξαμενές αερισμού στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων (Brandt et al., 2000).

Η αποτελεσματικότητα της μεταφοράς μάζας υγρού στην αέρια φάση εκφράζεται με την βοήθεια του ογκομετρικού συντελεστή μαζικής μεταφοράς ($k_L a$). Πάρα πολλά φαινόμενα συμβάλουν στην τιμή του συντελεστή μεταφοράς μάζας της επιφάνειας k_L και της συγκεκριμένης περιοχής a και η συνδυασμένη επίδραση τους δεν μπορεί εύκολα να προβλεφθεί, ιδιαίτερα τα προβλήματα που αφορούν την αξιόπιστη μέτρηση του k_L καθιστούν τον προσδιορισμό στις αναδεδυόμενες δεξαμενές ιδιαίτερα δύσκολο (Bouaifi et al., 2001; Chisti et al., 1987; Morao et al., 1999). Ο συντελεστής k_L είναι μία σημαντική λειτουργία της σταθερότητας των φυσαλίδων και εξαρτάται από την διάμετρο αυτών, τη σχετική ταχύτητα φυσαλίδας-υγρού (ταχύτητα ολίσθησης), το κινηματικό ιξώδες του υγρού, την παρουσία άλλων ουσιών (μολυσματικοί παράγοντες στην επιφάνεια) κ.α (Jeng et al., 1986; Kawase et al., 1990; Koide et al., 1985).

Το απόβλητο νερό περιέχει μεγάλες συγκεντρώσεις μη πολικών ενώσεων οι οποίες σχηματίζουν ένα επιφανειακό φιλμ στη διεπιφάνεια αέρα-νερού (Hardy et al., 1990; Sauer et al., 1989). Αυτές οι ενώσεις περιλαμβάνουν όχι μόνο τα χαρακτηριστικά συστατικά του απόβλητου νερού όπως αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, στεροειδείς ενώσεις αλλά και ρύπους όπως PAHs ή φαρμακευτικές ουσίες.

Τα ατμοσφαιρικά σωματίδια ελευθερώνονται από τη σχάση μιας φυσαλίδας σε δύο στάδια: πρώτα οι αποκαλούμενες "σταγόνες μεμβράνης" και στη συνέχεια οι "σταγόνες πίδακα" (Σχήμα 1.13)



Σχήμα 1.13 Μηχανισμός σχηματισμού θαλάσσιων σωματιδίων από την διάρρηξη μιας φυσαλίδας. Ο εμπλουτισμός της ανώτατης σταγόνας με υλικό από την εσωτερική επιφάνεια της φυσαλίδας σημειώνεται με έντονο χρώμα (Day, 1964; MacIntyre, 1972).

Οι "σταγόνες μεμβράνης" διαχέονται στον αέρα αμέσως μετά τη σχάση της αέριας φυσαλίδας στην επιφάνεια του νερού. Αυτές σχηματίζονται από το επιφανειακό φιλμ στη διαχωριστική επιφάνεια νερού-αέρα γύρω από την φυσαλίδα. Η διάμετρος ενός σωματιδίου (d_p) που προέρχεται από τις "σταγόνες μεμβράνης" κυμαίνεται: $0.08 \mu\text{m} < d_p < 500 \mu\text{m}$.

Η ελεύθερη ενέργεια επιφάνειας της διαρρηγνύομενης φυσαλίδας μετατρέπεται σε κινητική ενέργεια των μορίων του νερού με συνέπεια σταγονίδια υγρού να εκτινάσσονται από το βάθος της φυσαλίδας οδηγώντας στον σχηματισμό ενός πίδακα ο οποίος ανάλογα με το μέγεθος της φυσαλίδας εκτοξεύει 1 έως 10 "σταγόνες πίδακα" μέχρι και 15 cm πάνω από την επιφάνεια του υγρού (Andreas et al., 1995). Η διάμετρος ενός σωματιδίου (d_p) που προέρχεται από τις "σταγόνες πίδακα" κυμαίνεται: 100-200 μm (Woolf et al., 1987; Afeti et al., 1990).

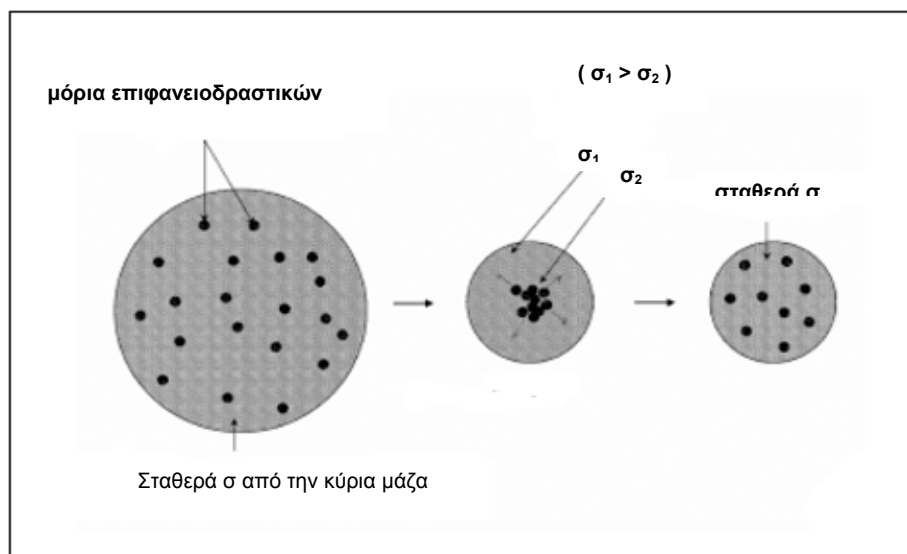
Η πρώτη σταγόνα είναι συνήθως εμπλουτισμένη ιδιαίτερα σε βακτήρια που προέρχονται από την κύρια μάζα του νερού, ενώ οι υπόλοιπες δεν εμφανίζουν παρόμοιο εμπλουτισμό (Blanchard et al., 1983). Το ύψος εκτίναξης των "σταγόνων πίδακα" μειώνεται με κάθε διαδοχική απελευθέρωση μειώνοντας σταδιακά και το ενδιαφέρον για την εκπομπή σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Ο αριθμός και το μέγεθος των σταγονιδίων του αερολύματος που σχηματίζονται εξαρτάται από τον αριθμό και το μέγεθος των φυσαλίδων ανά όγκο νερού (Radke et al., 2003).

Γενικά η μεταφορά οργανικών ουσιών από το θαλάσσιο νερό στην ατμόσφαιρα, ίσως είναι υπεύθυνη για την ανακατανομή ενώσεων και ίσως συνεισφέρει στην κινητοποίηση ενός πληθυσμού μικροοργανισμών σε παγκόσμιο επίπεδο (Cini and Loglio, 1997).

Δράση των επιφανειοδραστικών στα αερολύματα

Η παρουσία επιφανειοδραστικών μπορεί να έχει επιπτώσεις στις φυσικές ιδιότητες του υγρού (π.χ ιξώδες) και μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή νεφελωμάτων με ποικίλα χαρακτηριστικά. Το μέγεθος των φυσαλίδων μπορεί να μειωθεί από την παρουσία επιφανειοδραστικών και να οδηγήσει σε σταγονίδια με μεγαλύτερη περιοχή επιφάνειας επαφής και σε ενισχυμένη μεταφορά ορμής θερμότητας και μάζας.

Η κατανομή των μορίων του επιφανειοδραστικού μέσα σε ένα διάλυμα είναι ιδιαίτερα σύνθετη και εξαρτώμενη από τον χρόνο (Zhang and Basaran, 1997). Κατά τη στιγμή του σχηματισμού των φυσαλίδων, τα μόρια των επιφανειοδραστικών συγκεντρώνονται στο κέντρο ή στην κύρια μάζα του, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.14.



Σχήμα 1.14 Κατανομή των επιφανειοδραστικών σε φυσαλίδες (Ariyapadi et al., 2003)

Τα κεντρικά τοποθετημένα μόρια στη συνέχεια διαχέονται προς την περιφέρεια της φυσαλίδας και ανακατανέμονται. Αυτή η διαδικασία θα μπορούσε να διαρκέσει λίγα χιλιοστά του δευτερολέπτου και εξαρτάται από τη φύση του επιφανειοδραστικού, την θερμοκρασία, την συγκέντρωση του και πολλούς άλλους παράγοντες. Η διαφορά συγκέντρωσης του επιφανειοδραστικού μέσα σε μία φυσαλίδα προκαλεί μία διαφορά επιφανειακής τάσης, δηλαδή η επιφανειακή τάση

στην περιφέρεια είναι μεγαλύτερη της κύριας μάζας ($\sigma_1 > \sigma_2$) (Επίδραση Gibbs-Marangoni).

Για τη ροή των φυσαλίδων αερίου σε μία υγρή στήλη που περιέχει διαλυμένα επιφανειοδραστικά η παραπάνω επίδραση διατηρεί τις φυσαλίδες συμπιεσμένες και μπορεί να ελαττώσει σημαντικά την παραγόμενη διαταραχή (turbulence) (Chen and Lee, 1999). Επί πλέον όταν δύο φυσαλίδες έρχονται σε επαφή, τα μόρια των επιφανειοδραστικών στην επιφάνεια αυτών θα μπορούσαν να ωθηθούν στις εξωτερικές επιφάνειες. Αυτό οδηγεί σε μία υψηλότερη επιφανειακή τάση στο σημείο επαφής των δύο φυσαλίδων και μία μικρότερη στην υπόλοιπη εξωτερική επιφάνεια με αποτέλεσμα να υπάρχει μία τάση απώθησης αυτών και παρεμπόδιση συγκόλλησης τους (Ariyapadi et al., 2003).

Η επίδραση των μορίων των επιφανειοδραστικών που περιλαμβάνονται στα σταγονίδια του αέρα θα μπορούσε να είναι λίγο διαφορετική. Η βαθμιδωτή διαφορά της επιφανειακής τάσης στο σταγονίδιο όπως αναφέρεται παραπάνω θα μπορούσε να υπάρξει μερικά χιλιοστά του δευτερολέπτου. Η παρουσία μεγάλης αλυσίδας οργανικών ενώσεων ($>C_5$) που έχουν μη πολικές ομάδες συνδεδεμένες με πολικές ουρές (π.χ αλκοόλες, οξέα, αλδεύδες, κετόνες, εστέρες, αμίνες, άλατα καρβοξυλικών οξέων) μπορούν να σχηματίσουν ένα λεπτό οργανικό στρώμα (επιφανειακό φιλμ) πάνω στα σταγονίδια με ευθυγράμμιση των πολικών κεφαλών μέσα στην υδατική φάση και του μη πολικού υδρόφοβου μέρους να προεξέχει προς το μέρος του αέρα όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.15, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ίσως δρουν σαν επιφανειοδραστικά στα υδατικά ατμοσφαιρικά αερολύματα. Όταν δύο σταγονίδια που περιέχουν επιφανειοδραστικά έλθουν σε επαφή, αυτό το πρόσθετο στρώμα μπορεί να αυξήσει το χρόνο της ρήξης κατά τη διάρκεια της συγκόλλησης.



Σχήμα 1.15 Προσανατολισμός των επιφανειοδραστικών οργανικών μορίων στην επιφάνεια του νερού (Gill et al., 1983; Ariyapadi et al., 2003).

Η παραπάνω διεργασία δεν μπορεί να συμπεριλάβει όλες τις επιφανειοδραστικές ενώσεις. π.χ η παρουσία του διπλού δεσμού στο ελαιικό οξύ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{-CH=CH-(CH}_2)_7\text{COOH}$ δίνει στο μόριο ένα "κυρτό" σχήμα το οποίο χρειάζεται μεγαλύτερη επιφάνεια δράσης ανά μόριο (Gill et al.,1983). Εργαστηριακές παρατηρήσεις έγιναν αρχικά από τους Husar and Shu (1975). Μία άλλη αιτία είναι ο πιθανός μετασχηματισμός τους σε άλλες ενώσεις, π.χ μετατροπή ακόρεστων λιπαρών οξέων σε α,ω-δικαρβοξυλικά οξέα με αντιδράσεις φωτοοξειδωσης από οξειδωτικά όπως O_3 , H_2O_2 ή ρίζες OH (Stephanou, 1992).

Ο ρόλος των οργανικών φιλμ στα σταγονίδια της ατμόσφαιρας είναι ιδιαίτερου ενδιαφέροντος γιατί μπορεί να έχει τις παρακάτω επιδράσεις :

- Ελάττωση του ρυθμού εξάτμισης του νερού από τα σταγονίδια
- Παρεμπόδιση μεταφοράς σταθερών μορίων και ισχυρά δραστικών ελεύθερων ριζών όπως OH και HO_2 από την αέρια φάση στα σταγονίδια πιθανώς μειώνοντας τον ρόλο τους σαν οξειδωτικά στην υδατική φάση της ατμόσφαιρας π.χ οξείδωση των αλάτων του ελαιικού και άλλων ακόρεστων λιπαρών οξέων μετά από αρκετό χρονικό διάστημα (Stephanou,1992; Chameides and Davis, 1982; Graedel and Weschler, 1981)
- Μείωση της ικανότητας με την οποία τα σωματίδια παρασύρονται από τις σταγόνες της βροχής

Έτσι η παρουσία οργανικών φιλμ ίσως αυξάνει τον χρόνο ζωής τέτοιων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα σε σύγκριση με άλλα που δεν περιέχουν (Stephanou,1992; Toosi and Novakov, 1985).

1.6.4 Μηχανισμοί απομάκρυνσης χημικών ουσιών μέσω των σωματιδίων

Ξηρή εναπόθεση

Η απομάκρυνση αερίων ή σωματιδίων από την ατμόσφαιρα μέσω εναπόθεσης έχει προσδιοριστεί πειραματικά για διάφορα είδη ουσιών σε ύψος 1m πάνω από την επιφάνεια της Γης και έχει διαστάσεις ταχύτητας εναπόθεσης (σε cm/sec). Η ταχύτητα εναπόθεσης κοντά στην επιφάνεια ορίζεται ως :

$$F_c = V_d \cdot C_z \quad (1.5)$$

όπου F_c είναι η κάθετη ροή προς την επιφάνεια (σε μονάδες μάζας ανά μονάδα επιφάνειας, ανά μονάδα χρόνου); C_z είναι η συγκέντρωση της ένωσης στην αέρια ή στη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας σε ύψος z (σε μονάδες μάζας ανά μονάδα όγκου) και V_d η ταχύτητα εναπόθεσης (σε μονάδες μήκους ανά μονάδα χρόνου) (Seinfeld and Pandis, 1998). Το μέγεθος της ταχύτητας V_d εναπόθεσης καθορίζεται συνήθως από το άθροισμα τριών ειδών τριβής που θα συναντήσουν τα σωματίδια κατά την πτώση τους: της αεροδυναμικής τριβής r_a μεταξύ ενός συγκεκριμένου ύψους και της επιφάνειας η οποία δεν εξαρτάται από τις αέριες ουσίες, της αντίστασης υποστρώματος r_b η οποία μεταβάλλεται με τη μοριακή διαχυτικότητα του αερίου στον αέρα και της χωρικής τριβής r_c , μια σύνθεση των τριβών των άνω τμημάτων της βλάστησης και των κάτω στρωμάτων της καθώς και του εδάφους (Wesley, 1988).

$$V_d = (r_a + r_b + r_c)^{-1} \quad (1.6)$$

Στην περίπτωση ενώσεων που υφίστανται τόσο στη σωματιδιακή όσο και στην αέρια φάση της ατμόσφαιρας, η συνολική ξηρή εναπόθεση θα είναι το άθροισμα των συνεισφορών των δύο φάσεων. Δηλαδή η Εξίσωση 1.5 θα γραφεί ως εξής:

$$F = V_{dg} \cdot C_a + V_{dp} \cdot C_p \quad (1.7)$$

όπου V_{dg} και V_{dp} είναι οι ταχύτητες εναπόθεσης της ένωσης και C_a , C_p οι συγκεντρώσεις αυτής στην αέρια και σωματιδιακή φάση αντίστοιχα (Hester and Harisson, 1996).

Επειδή η παρουσία των LAS εκτιμήθηκε μόνο στη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας και επειδή η συγκέντρωσή τους μπορεί να μεταβάλλεται ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων και η ταχύτητα εναπόθεσης V_d δεν είναι ίδια για όλα τα

σωματίδια, για τους υπολογισμούς της ροής ξηρής εναπόθεσης θα χρησιμοποιηθεί η Εξίσωση 1.8 από μετρήσεις με ειδικό δειγματολήπτη που διαχωρίζει τα συλλεγόμενα σωματίδια ανάλογα με το μέγεθος τους σε πέντε στάδια και θα αναπτυχθεί λεπτομερώς στη συνέχεια.

$$F = \sum_{i=1}^n C_i \cdot V_{di} \quad (1.8)$$

όπου C_i και V_{di} είναι η συγκέντρωση της ένωσης και η μέση ταχύτητα εναπόθεσης για τα σωματίδια που συλλέγονται στο i στάδιο διαχωρισμού.

Η ταχύτητα εναπόθεσης των σωματιδίων εξαρτάται από το μέγεθος τους, από τις μετεωρολογικές συνθήκες (ταχύτητα ανέμων, στροβιλότητα, υγρασία) και από τα φυσικά χαρακτηριστικά τόσο των σωματιδίων πάνω στα οποία είναι προσκολλημένος ένας ρυπαντής (υδρόφοβα ή υγροσκοπικά), όσο και της επιφάνειας στην οποία εναποτίθενται τα σωματίδια (τραχύτητα) (Slinn and Slinn, 1980; Coysins et al., 1999; Μανδαλάκης, 2002).

Ανάλογα με τη διάμετρο των σωματιδίων υπάρχει διαφορετικός μηχανισμός απομάκρυνσης. Για τα σωματίδια με $d < 0.05 \mu\text{m}$ η εναπόθεση καθορίζεται λόγω διάχυσης Brown, για τα σωματίδια με $2 < d < 20 \mu\text{m}$ η εναπόθεση καθορίζεται με αδρανή πρόσκρουση και για τα σωματίδια με $d > 20 \mu\text{m}$ λόγω βαρυτικής έλξης έχουν αυξημένη ταχύτητα εναπόθεσης, ενώ τα σωματίδια συσσώρευσης με $0.05 < d < 2 \mu\text{m}$ παρουσιάζουν την μικρότερη ταχύτητα με χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα αρκετά μεγάλο, με αποτέλεσμα τα σωματίδια αυτά να συμμετέχουν περισσότερο σε φαινόμενα μεταφοράς (Seinfeld and Pandis, 1997). Ειδικότερα για τα σωματίδια με $d \geq 20 \mu\text{m}$, η ταχύτητα πτώσης των αιωρούμενων σωματιδίων είναι ανάλογη του τετραγώνου της διαμέτρου τους (Νόμος Stokes).

Η ξηρή εναπόθεση υδρόφιλων, υγροσκοπικών σωματιδίων πάνω από υδάτινες επιφάνειες μπορεί να είναι πιο αποτελεσματική σε σχέση με τις χερσαίες επιφάνειες. Τα υψηλά επίπεδα υγρασίας στην διεπιφάνεια αέρας/νερό ευνοούν την συμπύκνωση υδρατμών πάνω στα σωματίδια, με αποτέλεσμα να αυξάνεται το μέγεθος τους και συνεπώς η ταχύτητα εναπόθεσης τους. Τα υδρόφιλα σωματίδια παρουσιάζουν πιο υψηλές ταχύτητες εναπόθεσης σε σχέση με τα υδρόφοβα του ίδιου μεγέθους (Slinn and Slinn, 1980; Williams, 1982; Kou-Fang Lo et al., 1999; Μανδαλάκης, 2002).

Υγρή εναπόθεση

Η υγρή εναπόθεση μπορεί να γίνει στο σύννεφο με εγκλωβισμό μέσα σε αυτό σωματιδίων. Όμως η βροχή αποτελεί τη σημαντικότερη κατηγορία υγρής εναπόθεσης λόγω της μεγάλης συχνότητας της σε σχέση με τις υπόλοιπες (ανάσχεση μέσω των σύννεφων, εναπόθεση ομίχλης, εναπόθεση χιονιού). Η υγρή εναπόθεση των σωματιδίων γίνεται μετά την συσσωμάτωσή τους με τις σταγόνες της βροχής.

Η ροή μιας ένωσης λόγω της υγρής εναπόθεσης δίνεται από τη σχέση:

$$F_p = W_p \cdot J \cdot C_p \quad (1.9)$$

όπου F_p είναι η ροή της ένωσης που βρίσκεται στη σωματιδιακή φάση (σε $\text{gm}^{-2}\text{y}^{-1}$);

J είναι η ένταση της βροχόπτωσης (σε my^{-1}); W_p ο λόγος της έκπλυσης των σωματιδίων και C_p η συγκέντρωση της ένωσης στα σωματίδια της ατμόσφαιρας.

Ο λόγος έκπλυσης W_p ισούται με $W_p = C_{p,\text{rain}}/C_{p,\text{air}}$ όπου $C_{p,\text{rain}}$ και $C_{p,\text{air}}$ οι συγκεντρώσεις της υπό μελέτη ένωσης στη σωματιδιακή φάση της βροχής και ατμόσφαιρας αντίστοιχα (Hester and Harrison, 1996). Ο λόγος έκπλυσης W_p μιας ουσίας επηρεάζεται σημαντικά από τις μετεωρολογικές συνθήκες και από το μέγεθος των σωματιδίων πάνω στα οποία έχει κατανεμηθεί. Η ταχύτητα εναπόθεσης των διαφόρων σωματιδίων της ατμόσφαιρας κατά τη διάρκεια της βροχόπτωσης εξαρτάται τόσο από το μέγεθος των σωματιδίων, όσο και από το μέγεθος των σταγόνων της βροχής.

Η ικανότητα απομάκρυνσης $E(D_p, d_p)$ είναι εξ'ορισμού ίση με τον λόγο του συνολικού αριθμού των προσκρούσεων που συμβαίνουν μεταξύ των σταγόνων (με διάμετρο D_p) και των σωματιδίων (με διάμετρο d_p) προς τον συνολικό αριθμό των σωματιδίων. Μία τιμή του $E=1$ υποδηλώνει ότι όλα τα σωματίδια μπορούν να συλληφθούν από τις προσπίπτουσες σταγόνες. Αυτό είναι εξαιρετικά σπάνιο γιατί συνήθως $E \ll 1$ (Pruppacher and Klett, 1980; Seinfeld and Pandis, 1998).

Όσον αφορά το μέγεθος των σωματιδίων τα σωματίδια με διάμετρο $d < 0.2 \mu\text{m}$ έχουν την μεγαλύτερη πιθανότητα επαφής τους με την σταγόνα λόγω της κίνησης Brown συνεπώς και της συλλογής τους. Τα σωματίδια με $d > 1 \mu\text{m}$ έχουν και αυτά μεγάλη πιθανότητα απομάκρυνσης λόγω αδρανούς πρόσκρουσης με τη σταγόνα, ενώ τα σωματίδια με $0.2 < d < 1 \mu\text{m}$ παρουσιάζουν την μικρότερη ταχύτητα απομάκρυνσης γιατί αφενός είναι αρκετά μεγάλα για διάχυση Brown και αρκετά μικρά για αδρανή πρόσκρουση (Seinfeld and Pandis, 1998).

1.7 Στόχος της διατριβής

Τα επιφανειοδραστικά χρησιμοποιούνται κυρίως στην αγορά προϊόντων καθαρισμού. Τα LAS ειδικότερα έχουν ειδικό ενδιαφέρον γιατί χρησιμοποιούνται σε μεγάλες ποσότητες στα καταναλωτικά προϊόντα τα οποία καταλήγουν μαζικά στις Μονάδες Επεξεργασίας Λυμάτων (ΜΕΛ) και στη συνέχεια στο θαλάσσιο και χερσαίο περιβάλλον.

Πολλές μελέτες έχουν καταγραφεί για την τύχη τους στο περιβάλλον, την οικοτοξικότητα και βιοσυγκέντρωση τους σε υδρόβιους οργανισμούς και η οποία καθορίζεται από τις διάφορες πορείες επεξεργασίας, όπως η προσρόφηση στα αιωρούμενα στερεά και λάσπη, η αερόβια και αναερόβια βιοαποδόμηση τους. Αν και τα LAS έχουν μελετηθεί περισσότερο από όλες τις ενώσεις των επιφανειοδραστικών, οι μελέτες που έχουν διεξαχθεί και αφορούν την εναλλαγή τους με την ατμόσφαιρα είναι περιορισμένες έως ανύπαρκτες. Επειδή η μεταφορά αυτών των ενώσεων στην ατμόσφαιρα, και λόγω του αμφίφιλου χαρακτήρα τους μπορεί να θεωρηθεί υπεύθυνη για την ανακατανομή άλλων οργανικών ενώσεων, την κινητοποίηση ενός πλήθους μικροοργανισμών, την αύξηση του χρόνου παραμονής των σωματιδίων κ.α, θεωρήθηκε χρήσιμη η ανίχνευση τους, η εύρεση των πηγών προέλευσης και η μελέτη των φυσικοχημικών διεργασιών μεταφοράς τους.

Οι στόχοι της παρούσας διατριβής είναι:

1. Η εύρεση της μεθόδου επεξεργασίας των δειγμάτων που αφορούν τα αερολύματα και η βελτιστοποίηση της μεθόδου επεξεργασίας των υδατικών δειγμάτων, που να εξασφαλίζει μεγάλο ποσοστό ανάκτησης, χαμηλό όριο ανίχνευσης και καλό διαχωρισμό των προς ανάλυση ομόλογων ομάδων από άλλες παρεμποδίζουσες ενώσεις.

2. Ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός όλων των ομόλογων ομάδων LAS σε αερολύματα διαφόρων περιοχών, όπως Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων Ηρακλείου, Παράκτια περιοχή στα Βόρεια παράλια του Ηρακλείου και Φινοκαλιάς, Αστική περιοχή του Ηρακλείου, σε θαλάσσια δείγματα στα Βόρεια παράλια του Ηρακλείου και Φινοκαλιάς, σε δείγματα ατμοσφαιρικής εναπόθεσης και σε δείγματα στερεών και αιωρουμένων από τη δεξαμενή αερισμού του Βιολογικού καθαρισμού.

3. Η μελέτη της κατανομής των ομόλογων ομάδων LAS ($C_{10}, C_{11}, C_{12}, C_{13}$) σε όλα τα υδατικά δείγματα (νερού – αιωρουμένων) και αερολυμάτων για την εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά την μελέτη των διεργασιών μεταφοράς τους, την

συμπεριφορά της κάθε ομόλογου ομάδας χωριστά σε αυτές τις διεργασίες, η οποία θα μας βοηθήσει στην εκτίμηση της συνεισφοράς των πηγών προέλευσης των ενώσεων αυτών.

4. Ο υπολογισμός του ποσοστού συνεισφοράς της συγκέντρωσης των LAS που βρέθηκαν στα φίλτρα της αέριας φάσης σε σχέση με την ολική που βρέθηκε στην ατμόσφαιρα και η εκτίμηση διάφορων παραμέτρων π.χ θερμοκρασία, υγρασία για την αναφορά αυτή.

5. Η συσχέτιση των δειγμάτων στην ίδια περιοχή σε διάφορες χρονικές περιόδους όπως επίσης και η **συσχέτιση των δειγμάτων** μεταξύ υδατικής και αέριας φάσης την ίδια χρονική περίοδο, για την εξαγωγή συμπερασμάτων που αφορούν την μεταφορά των LAS στην ατμόσφαιρα, την τάση διαφυγής, το ποσοστό εξαέρωσης, την κατανομή της κάθε ομόλογου ομάδας χωριστά τόσο στην υδατική φάση όσο και στην ατμόσφαιρα.

6. Ο διαχωρισμός της σωματιδιακής φάσης ως προς την διάμετρο των σωματιδίων σε αερολύματα από την δεξαμενή αερισμού της Μονάδας επεξεργασίας λυμάτων αλλά και από Παράκτια περιοχή.

Προϋπόθεση για την παραπάνω μελέτη υπήρξε τόσο η γνώση της ποσοτικής σύστασης των ομόλογων ομάδων όσον αφορά τα LAS των λυμάτων που εισέρχονται στην εγκατάσταση της Μονάδας επεξεργασίας και του επεξεργασμένου νερού που διατίθεται στο θαλάσσιο περιβάλλον, όσο και η κατανόηση των μηχανισμών στους οποίους στηρίζεται η απομάκρυνση τους κατά την επεξεργασία, οι φυσικοχημικές ιδιότητες αυτών και οι φυσικοχημικές διεργασίες που συντελούν για την μεταφορά τους στην ατμόσφαιρα.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2 | ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ – ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΩΝ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

2.1 Δειγματοληψίες

Ως δειγματοληψία νοούνται όλες οι διαδικασίες επιλογής, συλλογής, διατήρησης και μεταφοράς προς ανάλυση μιας ενδεικτικής ποσότητας ενός υλικού. Η ποσότητα αυτή (δείγμα) πρέπει να ανταποκρίνεται στα χαρακτηριστικά του προς ανάλυση υλικού και να επιτρέπει την αναγωγή των παραμέτρων που θα προσδιορισθούν στο δείγμα, στο αρχικό υλικό. Η αντιπροσωπευτικότητα του δείγματος εξασφαλίστηκε με επιλογή των κατάλληλων σημείων και του χρόνου δειγματοληψίας καθώς και τη διατήρηση αναλλοίωτου του δείγματος μέχρι την έναρξη της ανάλυσης. Όσον αφορά την ανάλυση των περιβαλλοντικών δειγμάτων, η σειρά των ενεργειών περιελάμβανε τις διαδικασίες ανάκτησης των συστατικών που έπρεπε να αναλυθούν, την επιλογή των πιο κατάλληλων μεθόδων διαχωρισμού και ποσοτικού προσδιορισμού αυτών και τον ποιοτικό έλεγχο όλων των παραπάνω ενεργειών.

Στα πλαίσια αυτής της μελέτης πραγματοποιήθηκαν διάφορες δειγματοληψίες κατά τις οποίες συλλέχθηκαν α) δείγματα υγρού από την δεξαμενή αερισμού της Μονάδας Επεξεργασίας Λυμάτων (Βιολογικός Καθαρισμός Ηρακλείου), β) θαλάσσια δείγματα από περιοχές σε διάφορα σημεία στα βόρεια παράλια της πόλης του Ηρακλείου και συγκεκριμένα από τον Λιμένα της πόλης μέχρι την περιοχή του ποταμού Γιόφυρου, γ) θαλάσσια δείγματα από την περιοχή της Φινοκαλιάς, δ) δείγματα συνολικής ατμοσφαιρικής εναπόθεσης από την πόλη του Ηρακλείου, ε) δείγματα αερολυμάτων από την Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων Ηρακλείου, από την Παράκτια περιοχή στα Βόρεια παράλια του Ηρακλείου, από Αστική περιοχή του Ηρακλείου και συγκεκριμένα από τον Πυλώνα δειγματοληψιών του Πανμίου και από τον σταθμό της Φινοκαλιάς. Συγκεντρωτικά όλες οι δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν αναφέρονται στους Πίνακες 2.1, 2.2 και 2.3.

ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ				
Αριθ. Δειγμ.	Ημερομηνία δειγματοληψίας	Συμβολισμός δειγματοληψίας	Χρονική διάρκεια	Τοποθεσία
1	27-02-2003	ΜΕΛ	24h	Μονάδα Επεξεργ.Λυμάτων
2	13-03-2003	ΜΕΛ (N-1)	12h (Νύκτα)	-//-
3	13-03-2003	ΜΕΛ (H-1)	12h (Ημέρα)	-//-
4	14-03-2003	ΜΕΛ (N-2)	12h (Νύκτα)	-//-
5	14-03-2003	ΜΕΛ (H-2)	12h (Ημέρα)	-//-
6	15-03-2003	ΜΕΛ (N-3)	12h (Νύκτα)	-//-
7	15-03-2003	ΜΕΛ (H-3)	12h (Ημέρα)	-//-
8	12-05-2003	ΜΕΛ (H-1)	12h (Ημέρα)	-//-
9	13-05-2003	ΜΕΛ (N-1)	12h (Νύκτα)	-//-
10	13-05-2003	ΜΕΛ (H-2)	12h (Ημέρα)	-//-
11	14-05-2003	ΜΕΛ (N-2)	12h (Νύκτα)	-//-
13	17-05-2003	Θ-1	Στιγμιαία	Λιμάνι Ηρακλείου
14	17-05-2003	Θ-2	-//-	Κόλπος Δερματά-Καράβολας
15	17-05-2003	Θ-3	-//-	Έξοδος ΜΕΛ
16	17-05-2003	Θ-4	-//-	Ποταμός Γιόφυρος
17	17-05-2003	Θ-5	-//-	Εκβολές Γιόφυρου
18	12-06-2003	Θ-6	-//-	Φινοκαλιά

Πίνακας 2.1 Γενικά στοιχεία των δειγματοληψιών που πραγματοποιήθηκαν στην υδατική φάση (ΜΕΛ = Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων, Θ = Θαλάσσια δείγματα).

ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΑ						
Αριθ. Δειγμ.	Ημερομηνία Δειγματοληψίας	Συμβολισμός Δειγματοληψίας	Δειγματολήπτης (Α)	Δειγματολήπτης (Β)	Χρονική διάρκεια	Τοποθεσία
1	27-02-2003	ΜΕΛ	GFF	-	24h	Μονάδα Επεξ.Λυμάτων
2	13-03-2003	ΜΕΛ (N-1)	GFF+PUF	PUF	12h (Νύκτα)	-//-
3	13-03-2003	ΜΕΛ (H-1)	GFF+PUF	PUF	12h (Ημέρα)	-//-
4	14-03-2003	ΜΕΛ (N-2)	GFF+PUF	PUF	12h (Νύκτα)	-//-
5	14-03-2003	ΜΕΛ (H-2)	GFF+PUF	PUF	12h (Ημέρα)	-//-
6	15-03-2003	ΜΕΛ (N-3)	GFF+PUF	PUF	12h (Νύκτα)	-//-
7	15-03-2003	ΜΕΛ (H-3)	GFF+PUF	PUF	12h (Ημέρα)	-//-
8	12-05-2003	ΜΕΛ (H-1)	GFF+PUF	-	12h (Ημέρα)	-//-
9	13-05-2003	ΜΕΛ (N-1)	GFF+PUF	-	12h (Νύκτα)	-//-
10	13-05-2003	ΜΕΛ (H-2)	GFF+PUF	-	12h (Ημέρα)	-//-
11	14-05-2003	ΜΕΛ (N-2)	GFF+PUF	-	12h (Νύκτα)	-//-
12	05-06-2003	ΜΕΛ	Cascade Impactor (CI)		24h	-//-
13	06-05-2003	ΠΠΗ-1	GFF+PUF	-	18h (Ημέρα)	Παράκτια Περιοχή Ηρακλείου
14	07-05-2003	ΠΠΗ-2	GFF+PUF	-	12h (Ημέρα)	-//-
15	08-05-2003	ΠΠΗ-3	GFF+PUF	-	12h (Ημέρα)	-//-
16	09-05-2003	ΠΠΗ-4	GFF+PUF	-	12h (Ημέρα)	-//-
17	10-06-2003	ΠΠΗ	Cascade Impactor (CI)		24h	-//-
18	12-06-2003	ΠΠΦ	GFF+PUF	-	24h	Παράκτια Περιοχή Φινοκαλιάς

ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΑ						
Αριθ. Δειγμ.	Ημερομηνία δειγματοληψίας	Συμβολισμός δειγματοληψίας	Δειγματολήπτης (Α)	Δειγματολήπτης (Β)	Χρονική διάρκεια	Τοποθεσία
19	27-02-2003	ΑΠΗ	GFF+PUF	-	24h	Αστική Περιοχή Ηρακλείου
20	22-04-2003	ΑΠΗ (Ν)	GFF+PUF	-	12h (Νύκτα)	-//-
21	23-04-2003	ΑΠΗ (Η)	GFF+PUF	-	12h (Ημέρα)	-//-
22	02-06-2003	ΑΠΗ (Ν)	GFF+PUF	-	12h (Νύκτα)	-//-
23	03-06-2003	ΑΠΗ (Η)	GFF+PUF	-	12h (Ημέρα)	-//-

Πίνακας 2.2 Γενικά στοιχεία των δειγματοληψιών που πραγματοποιήθηκαν σε αερολύματα (ΜΕΛ = Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων, ΠΠΗ = Παράκτια Περιοχή Ηρακλείου, ΠΠΦ = Παράκτια Περιοχή Φινοκαλιάς, ΑΠΗ = Αστική Περιοχή Ηρακλείου).

ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ				
Αριθ.	Ημερομηνία	Συμβολισμός	Συνολική Εναπόθεση βροχής-αέρα	Τοποθεσία
1	03-05-2003	E-1	Συνολική Εναπόθεση βροχής-αέρα	Αστική Περιοχή Ηρακλείου
2	20-05-2003	E-2	-//-	-//-
3	10-06-2003	E-3	-//-	-//-

Πίνακας 2.3 Γενικά στοιχεία των δειγματοληψιών συνολικής εναπόθεσης που πραγματοποιήθηκαν στην πόλη του Ηρακλείου (E = Εναπόθεση βροχής-αέρα).

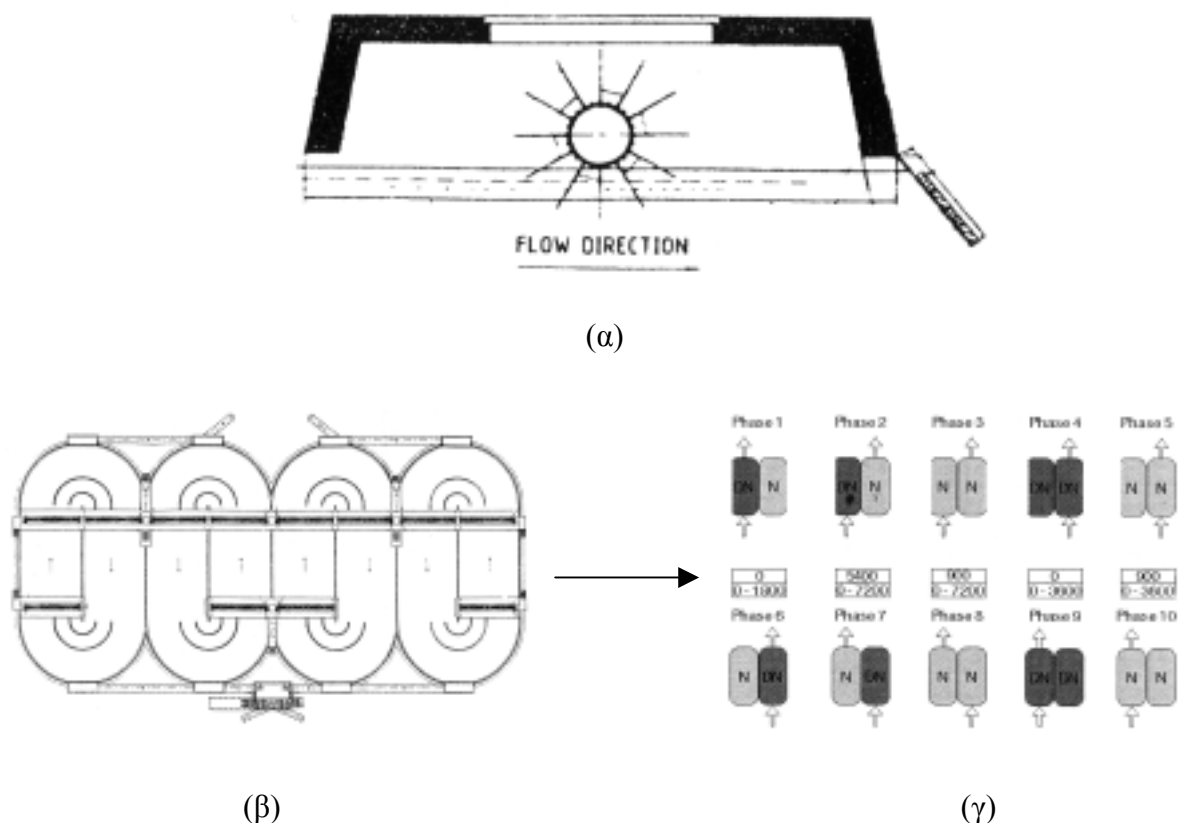
Περισσότερα στοιχεία για την κάθε δειγματοληψία που ενδιαφέρουν για την εξαγωγή συμπερασμάτων αναπτύσσονται στη συνέχεια.

2.2 Επεξεργασία δειγμάτων

2.2.1 Δειματοληψία υδατικής φάσης

2.2.1.1 Δείγματα από την Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων Ηρακλείου

Η συλλογή των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στις δεξαμενές αερισμού στη Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων Ηρακλείου. Στις δεξαμενές αυτές γίνεται βιολογική επεξεργασία των λυμάτων με πλήρη νιτροποίηση και απονιτροποίηση. Πρόκειται για τέσσερις δεξαμενές που αποτελούν δύο παράλληλα υποσυστήματα, όπου η νιτροποίηση και η απονιτροποίηση επιτυγχάνονται με εναλλασσόμενη οξική και ανοξική λειτουργία τους (σύστημα BIO-DENITRO της KRUGER A.S). Ο αερισμός επιτυγχάνεται με δώδεκα περιστρεφόμενους ρότορες (μήκους 9 m και διαμέτρου 1m) από τους οποίους οι οκτώ είναι εφοδιασμένοι με μοτέρ μίας ταχύτητας. Το κάθε πτερύγιο του ρότορα είναι βυθισμένο περίπου 30 cm από την επιφάνεια του υγρού. Το κάθε υποσύστημα αερισμού (δύο δεξαμενές) λειτουργεί σε δέκα διαφορετικές φάσεις κάθε έξι ώρες όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.1.



Σχήμα 2.1 (α) Σχηματική αναπαράσταση ενός ρότορα, (β) οι δεξαμενές αερισμού, (γ) οι φάσεις λειτουργίας του ενός υποσυστήματος. N είναι η φάση νιτροποίησης (αερισμός), DN είναι η φάση απονιτροποίησης (μη αερισμός) και τα βέλη δείχνουν την είσοδο και έξοδο των λυμάτων σε κάθε φάση.

Η συλλογή των δειγμάτων έγινε από μία συγκεκριμένη δεξαμενή, η τρίτη στη σειρά πάνω από την οποία τοποθετήθηκε και ο δειγματολήπτης του αέρα την ίδια χρονική περίοδο, έτσι ώστε να βρίσκεται περίπου στο μέσον των τεσσάρων δεξαμενών για να επιτευχθεί όσο το δυνατόν καλύτερα το ισοζύγιο υδατικής και αέριας φάσης, και από συγκεκριμένο βάθος ώστε να μην αλλοιώνονται τα χαρακτηριστικά του δείγματος από την επαφή του με τον αέρα.

Η λήψη των υδατικών δειγμάτων από τις δεξαμενές αερισμού, έγινε με την βοήθεια δοσομετρικής αντλίας που είχε ρυθμισθεί να συλλέγει και να αναμιγνύει 200 ml δείγματος από το ίδιο σημείο (σε βάθος περίπου ένα μέτρο από την επιφάνεια του υγρού) κάθε μία ώρα. Κάθε δειγματοληψία διαρκούσε 12 ώρες εκτός της πρώτης που ήταν 24ωρη, ούτως ώστε τα δείγματα να είναι ανάλογα της υδραυλικής παροχής.

Σε κάθε φιάλη συλλογής της αντλίας είχε τοποθετηθεί διάλυμα φορμαλδεΐδης (HCHO) περιεκτικότητας 37 % για την παρεμπόδιση της βιοαποδόμησης των LAS έτσι ώστε το τελικό σύνθετο δείγμα να είναι ομοιόμορφα συντηρημένο και να αντιπροσωπεύει όσο το δυνατόν καλύτερα την υπάρχουσα κατάσταση μέχρι την στιγμή της ανάλυσης. Η τελική περιεκτικότητα του δείγματος σε HCHO ήταν περίπου 3% w/v. Με την σύνθετη (composite) αυτή δειγματοληψία εκτιμάται καλύτερα η μέση συγκέντρωση ορισμένων παραμέτρων όπως ο υπολογισμός του οργανικού φορτίου αποβλήτων, με την προϋπόθεση να μην μεταβάλλονται κάτω από τις συνήθεις συνθήκες συλλογής και διατήρησης (APHA, AWWA, WPCF, 1989).

Αρχικά έγιναν κάποιες δειγματοληψίες από την δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης, από την δεξαμενή αερισμού και από την δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για την βελτιστοποίηση της μεθόδου όσον αφορά την χημική ανάλυση για τον ποσοτικό προσδιορισμό των LAS στο στάδιο της εκχύλισης και στην χρωματογραφική ανάλυση, όπως αναφέρεται στη συνέχεια.

Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν στη δεξαμενή αερισμού σε τρεις διαφορετικές περιόδους από Φεβρουάριο μέχρι Μάιο, αφενός μεν για να υπάρχει διαφοροποίηση στις ατμοσφαιρικές συνθήκες (θερμοκρασία και υγρασία ατμόσφαιρας) για τον λόγο ότι την ίδια χρονική περίοδο έγινε και η δειγματοληψία στα αερολύματα πάνω από την δεξαμενή αερισμού και αφετέρου ότι οι πηγές των LAS στα αστικά λύματα είναι τέτοιες που θεωρείται ότι επηρεάζονται από τις δραστηριότητες των κατοίκων της περιοχής. Μετά από κάθε δειγματοληψία τα δείγματα συλλέγονταν σε γυάλινες φιάλες που είχαν πλυθεί με διάλυμα HCl και ξεπλυθεί με νερό απαλλαγμένο από ανόργανα και οργανικά συστατικά (Milli-Q) και

φυλάσσονταν στο ψυγείο (στους 4°C) μέχρι την ημέρα ανάλυσης αφού πρώτα είχε τοποθετηθεί σε αυτά διάλυμα φορμαλδεΰδης (3% w/v) και είχε μετρηθεί η θερμοκρασία και το pH του κάθε δείγματος (παράμετροι που είναι ευμετάβλητοι με τον χρόνο).

2.2.1.2 Θαλάσσια δείγματα

Τα δείγματα που ελήφθησαν από την θάλασσα ανήκουν στην κατηγορία των "ολοκληρωμένων δειγμάτων" δηλαδή ανάμιξη δειγμάτων ίσης ποσότητας που είχαν συλλεχθεί την ίδια χρονική στιγμή από διαφορετικά σημεία για μια καλύτερη απεικόνιση και εκτίμηση της μέσης σύνθεσης της προς προσδιορισμό ουσίας κατά πλάτος στο ίδιο βάθος κάθε φορά.

Οι περιοχές που επιλέχθηκαν ήταν:

α) Ο Λιμένας Ηρακλείου σε διάφορα σημεία

β) Η θαλάσσια περιοχή από τον κόλπο του Δερματά μέχρι την περιοχή Καράβολα σε απόσταση περίπου 1 Km από την ακτή

γ) Η θαλάσσια περιοχή στην οποία καταλήγει ο **αγωγός των επεξεργασμένων λυμάτων της Μονάδας Επεξεργασίας** και ο οποίος βρίσκεται σε απόσταση 1 Km από την ακτή και σε βάθος 12 m

δ) Ο ποταμός Γιόφυρος σε απόσταση περίπου 300 m από την εκβολή του στη θάλασσα

ε) Η θαλάσσια περιοχή στην οποία **εκβάλλει ο ποταμός Γιόφυρος**

Οι δειγματοληψίες στις παραπάνω περιοχές έγιναν στις 17-05-03 με μικρό σκάφος του Λιμενικού. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στον ποταμό Γιόφυρο καταλήγει ένας σημαντικός αριθμός αποχετεύσεων από την γύρω κατοικημένη περιοχή.

στ) Η θαλάσσια περιοχή στον κόλπο της Φινοκαλιάς σε διάφορα σημεία και σε απόσταση 20 m περίπου από την ακτή (Η δειγματοληψία έγινε στις 12-06-03).

Η λήψη των θαλάσσιων δειγμάτων έγινε με τη βοήθεια μακριάς λαβίδας στην άκρη της οποίας ήταν προσαρμοσμένο ένα κοινό πλαστικό μπουκάλι των 250 ml το οποίο γέμιζε από το ίδιο βάθος προκειμένου να καθίσταται δυνατή η λήψη σταθερής ποσότητας κάθε φορά, και συλλέγονταν σε καθαρή φιάλη των 2,5 l στην οποία είχε τοποθετηθεί διάλυμα HCHO περιεκτικότητας 3% w/v στο τελικό δείγμα.

Στη συνέχεια όλα τα δείγματα φυλάχτηκαν σε ψυγείο (στους 4°C) αφού πρώτα μετρήθηκε η θερμοκρασία και το pH του κάθε δείγματος.

Στο Σχήμα 2.2 φαίνονται τα σημεία δειγματοληψίας των θαλάσσιων περιοχών στα Βόρεια παράλια του Ηρακλείου.



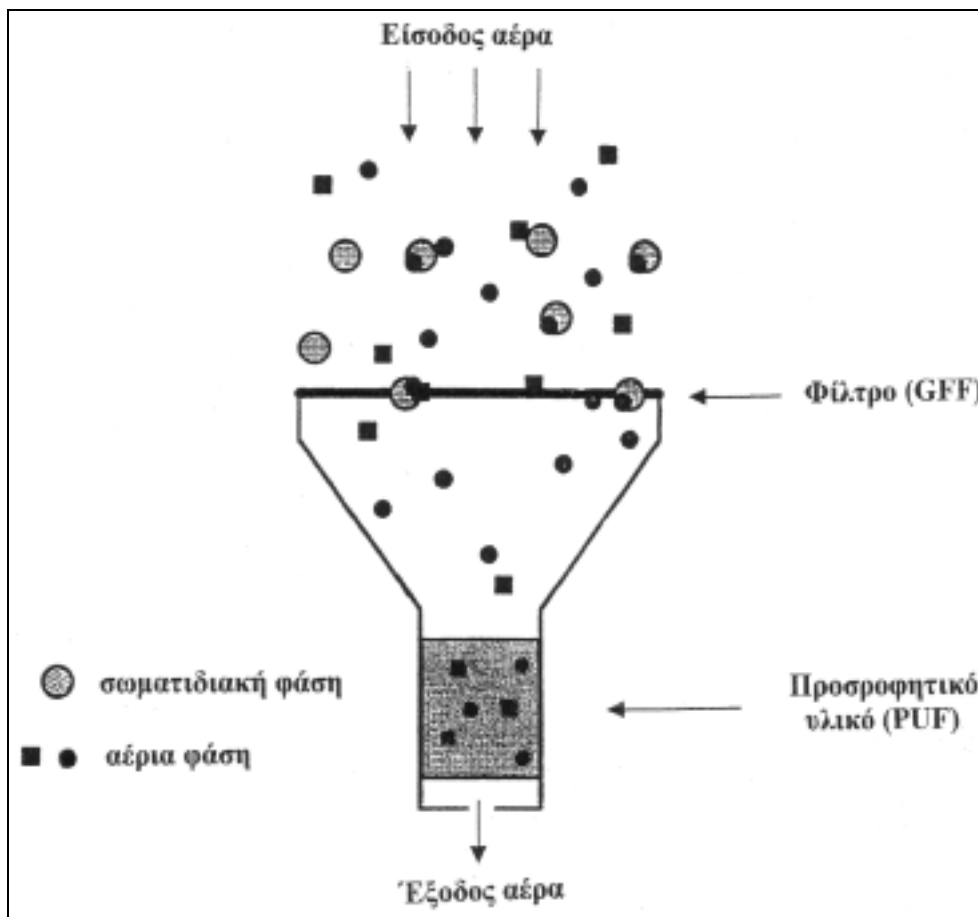
Σχήμα 2.2 Περιοχές δειγματοληψίας των θαλάσσιων δειγμάτων στα Βόρεια παράλια του Ηρακλείου. (1) Λιμένας Ηρακλείου, (2) Κόλπος Δερματά μέχρι την περιοχή Καράβολα, (3) Περιοχή κατάληξης του Αγωγού Επεξεργασμένων Λυμάτων Ηρακλείου, (4) Ποταμός Γιόφυρος, (5) Θαλάσσια περιοχή εκβολής του ποταμού.

2.2.2 Δειγματοληψία αερολυμάτων

Πραγματοποιήθηκαν δύο διαδικασίες συλλογής της σωματιδιακής φάσης. Στην πρώτη έγινε η συνολική συλλογή των σωματιδίων ενώ στη δεύτερη έγινε ο διαχωρισμός των σωματιδίων ως προς την διάμετρο τους.

2.2.2.1 Συνολική συλλογή της αέριας σωματιδιακής φάσης

Για τη συλλογή των δειγμάτων της συνολικής σωματιδιακής φάσης χρησιμοποιήθηκε ένας δειγματολήπτης υψηλού όγκου (Hi-volume captor, General Metal Works GMWL- 2000H) ο οποίος αποτελείται από ένα δικτυωτό μεταλλικό πλαίσιο (8 x 10 inches) πάνω στο οποίο τοποθετείται ένα φίλτρο ινών ύαλου (Glass Fiber Filter ή GFF), ένας κυλινδρικός μεταλλικός υποδοχέας μέσα στον οποίο τοποθετείται το προσροφητικό υλικό, αφρός πολυουρεθάνης (Polyurethane Foam ή PUF) διαμέτρου 7 cm και μήκους 8 cm, και μία αντλία αναρρόφησης του αέρα που διέρχεται από το παραπάνω σύστημα (Σχήμα 2.3).



Σχήμα 2.3 Σχεδιάγραμμα του δειγματολήπτη υψηλού όγκου για τη συλλογή αέριας και σωματιδιακής φάσης.

Η ροή του αέρα σε όλες τις δειγματοληψίες ήταν από 0.5 μέχρι 0.8 m³/min και η διάρκεια τους ήταν από 12 μέχρι 24 ώρες. Η παραπάνω ροή άντλησης υπολογίζονταν με βάση την πτώση πίεσης που μετρούνταν στην έξοδο της αντλίας και στη συνέχεια με την βοήθεια καμπύλης βαθμονόμησης. Σε μερικές δειγματοληψίες χρησιμοποιήθηκε μόνο ο μεταλλικός υποδοχέας με το προσροφητικό υλικό (PUF). Η ροή άντλησης και σε αυτή την διάταξη ήταν στα ίδια επίπεδα με την προηγούμενη.

Πριν τη χρήση τους τα GFF είχαν θερμανθεί σε φούρνο στους 400 °C για 3 ώρες και στη συνέχεια τυλίγονταν σε αλουμινοχαρτο μέχρι την ημέρα της χρήσης τους. Όσον αφορά τον καθαρισμό των PUF πριν τη χρήση τους, επειδή θα έπρεπε να μην περιέχουν ίχνη απορρυπαντικού ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: Εκτενές πλύσιμο με νερό βρύσης και νερό Milli-Q και στη συνέχεια βράσιμο στους 100°C με νερό Milli-Q για 4-5 ώρες. Μετά το βράσιμο και μία γρήγορη ξήρανση σε ξηραντήρα

κενού για 4-5 ώρες, εκχυλίζονταν σε σύστημα εκχύλισης Soxhlet για 2 ημέρες (με διαλύτη μεθανόλη ένα 24ωρο και διαλύτη ακετόνη το επόμενο 24ωρο). Στη συνέχεια τοποθετούνταν σε ξηραντήρα κενού μέχρι την συνολική απομάκρυνση της ακετόνης (περίπου μία ημέρα), τυλίγονταν σε αλουμινόχαρτο και κλείνονταν αεροστεγώς σε πλαστικές σακούλες μέχρι την ημέρα της χρήσης τους.

Η συλλογή των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε:

1) Στις δεξαμενές αερισμού της Μονάδας Επεξεργασίας Λυμάτων

Η συλλογή των δειγμάτων στη Μονάδα επεξεργασίας έγινε σε μία συγκεκριμένη δεξαμενή, την τρίτη στη σειρά (Σχήμα 2.1.β) με τοποθέτηση του δειγματολήπτη σε ύψος περίπου 3 μέτρων πάνω από την επιφάνεια του υγρού έτσι ώστε να βρίσκεται περίπου στο μέσον των τεσσάρων δεξαμενών για να επιτευχθεί όσο καλύτερο ισοζύγιο υδατικής και αέριας φάσης. Σε όλη τη διάρκεια της κάθε δειγματοληψίας είχε τοποθετηθεί κοντά στον δειγματολήπτη αέρα, ένας μετρητής που κατέγραφε την σχετική υγρασία και τη θερμοκρασία της ατμόσφαιρας κάθε 5 λεπτά.

Αρχικά έγιναν κάποιες δειγματοληψίες από την δεξαμενή αερισμού οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη της μεθόδου όσον αφορά την χημική ανάλυση για τον ποσοτικό προσδιορισμό των LAS στο στάδιο της εκχύλισης και στην χρωματογραφική ανάλυση. Στη συνέχεια έγιναν δειγματοληψίες σε τρεις διαφορετικές περιόδους από Φεβρουάριο μέχρι Μάιο. Την πρώτη περίοδο είχε τοποθετηθεί ένας δειγματολήπτης αέρα στον οποίο είχαν τοποθετηθεί GFF και PUF.

Την δεύτερη περίοδο είχαν τοποθετηθεί παράλληλα στο ίδιο σημείο δύο δειγματολήπτες όπου ο ένας περιελάμβανε GFF και PUF ενώ ο άλλος μόνο PUF. Την τρίτη περίοδο είχε τοποθετηθεί ένας δειγματολήπτης αέρα από GFF και PUF. Η επιλογή των παραπάνω ημερομηνιών έγινε για να υπάρχει διαφοροποίηση στις ατμοσφαιρικές συνθήκες (θερμοκρασία και υγρασία ατμόσφαιρας).

Κατά τη δεύτερη δειγματοληψία που χρησιμοποιήθηκαν και οι δύο δειγματολήπτες ταυτόχρονα, έγινε σύγκριση και εκτίμηση των αποτελεσμάτων όσον αφορά το ισοζύγιο των ποσοτήτων από τυχόν απώλειες.

2) Σε Παράκτια περιοχή στα Βόρεια παράλια του Ηρακλείου

Έγινε τον μήνα Μάιο με δειγματολήπτη που περιελάμβανε GFF και PUF για τέσσερις διαδοχικές ημέρες και σε απόσταση περίπου 100 μέτρων από τη θάλασσα.

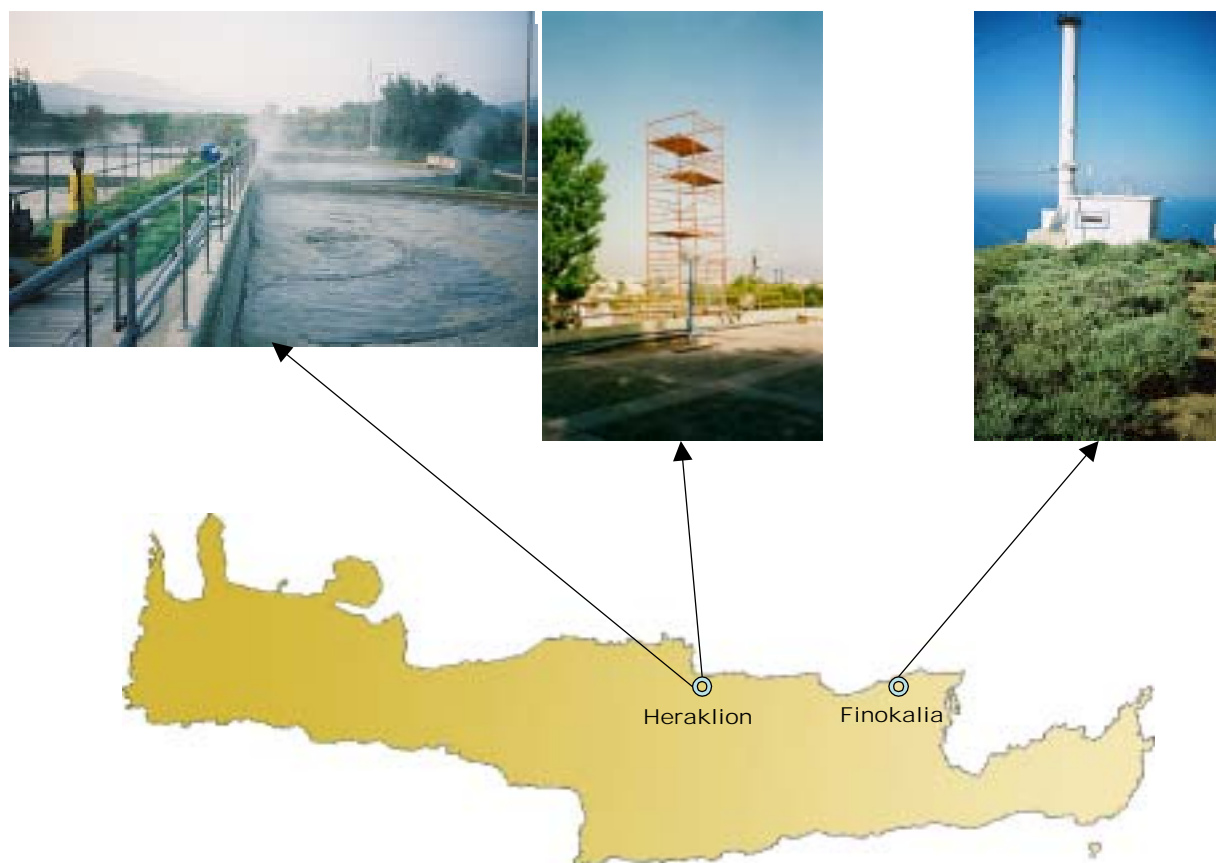
3) Σε Αστική Περιοχή

Έγινε συγκεκριμένα στον πυλώνα δειγματοληψιών του Πανεπιστήμιου σε διάφορες χρονικές περιόδους από τον Φεβρουάριο μέχρι τον Ιούνιο με δειγματολήπτη που περιελάμβανε GFF και PUF.

4) Στο σταθμό της Φινοκαλιάς

Έγινε τον Ιούνιο με δειγματολήπτη που περιείχε GFF και PUF.

Μετά την δειγματοληψία τα φίλτρα GFF αφού ζυγίζονταν (είχαν ήδη ζυγιστεί πριν τη δειγματοληψία) και τα PUF, τυλίγονταν σε αλουμινόχαρτο, κλείνονταν αεροστεγώς σε σακούλες και τοποθετούνταν στην κατάψυξη (-20°C) μέχρι την ημέρα ανάλυσης τους. Στο σχήμα 2.4 φαίνονται τα σημεία που ελήφθησαν τα δείγματα των αερολυμάτων.



Σχήμα 2.4 Σημεία δειγματοληψίας αερολυμάτων.

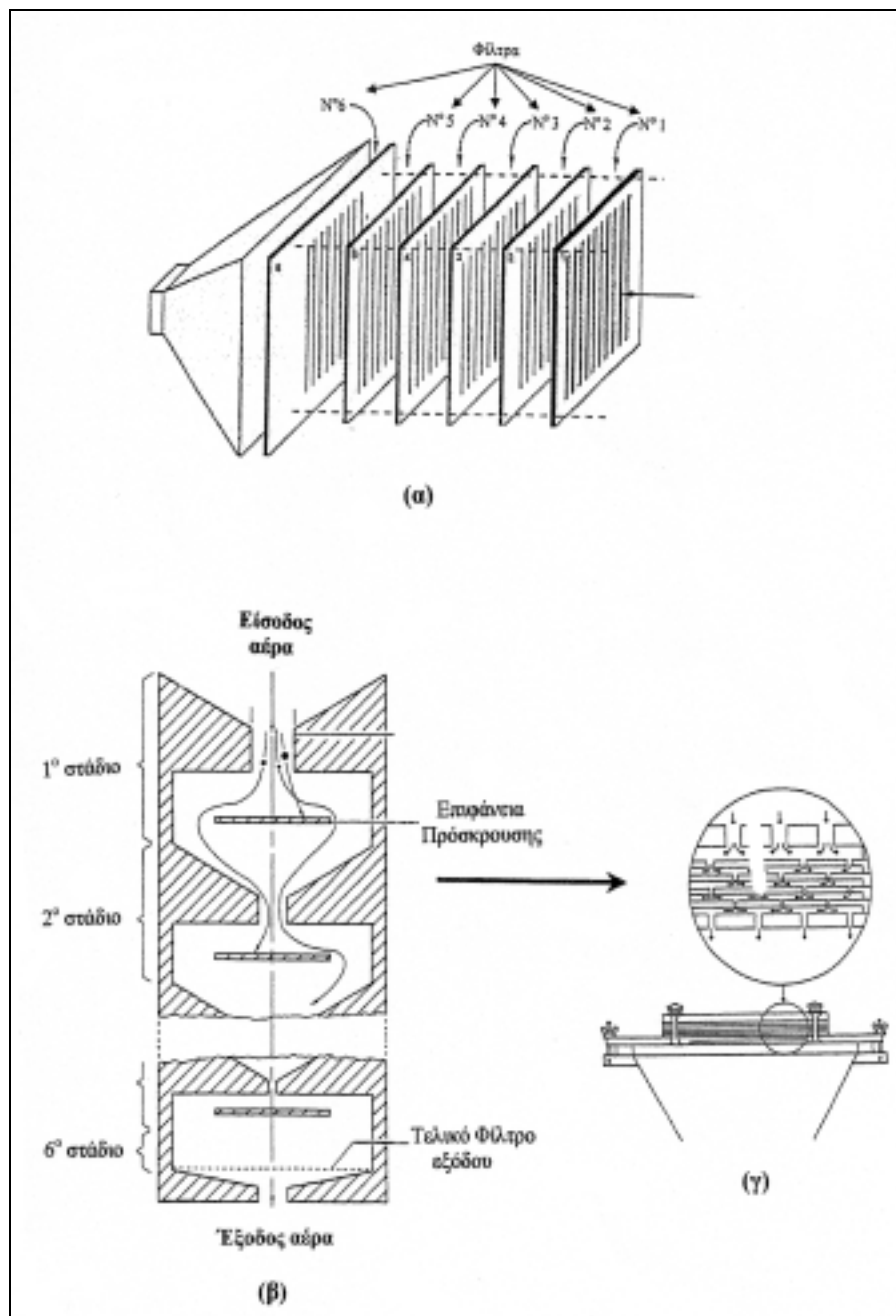
2.2.2.2 Συλλογή και διαχωρισμός της σωματιδιακής φάσης ως προς τη διάμετρο των σωματιδίων

Η συλλογή των δειγμάτων έγινε τον μήνα Ιούνιο:

α) **στη Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων** πάνω από την δεξαμενή αερισμού στο ίδιο σημείο που είχε τοποθετηθεί και ο δειγματολήπτης για την συλλογή του συνόλου των σωματιδίων

β) **σε Παράκτια περιοχή** κοντά στα βόρεια παράλια του Ηρακλείου και σε απόσταση περίπου 500 μέτρων από τη θάλασσα

Για την συλλογή των δειγμάτων και τον προσδιορισμό της κατανομής των LAS ως προς την διάμετρο των σωματιδίων της ατμόσφαιρας, χρησιμοποιήθηκε ένας κρουστικός διαχωριστής σωματιδίων υψηλού όγκου αέρα (Sierra High Volume Cascade Impactor, Model 235, Andersen Instrument Inc.) Ο διαχωριστής αποτελείται από πέντε πλάκες αλουμινίου (διαστάσεων 15.0 x 14.4 cm) που περιείχαν εναλλάξ 9 ή 10 παράλληλες εγκοπές μήκους 12.3 cm η κάθε μία, και οι οποίες ήταν τοποθετημένες στο πάνω μέρος ενός κλασσικού δειγματολήπτη. Το πλάτος των εγκοπών είναι σταθερό σε κάθε πλάκα με μία σταδιακή μείωση προς τις εσωτερικές. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατή η συλλογή και ο διαχωρισμός των σωματιδίων σε έξι διαφορετικά στάδια ανάλογα με την αεροδυναμική τους διάμετρο. Ως αεροδυναμική διάμετρος ενός σωματιδίου θεωρείται η διάμετρος μιας σφαίρας μοναδιαίας πυκνότητας, η οποία έχει την ίδια τελική ταχύτητα πτώσης. Μεταξύ των πλακών τοποθετήθηκαν 5 ειδικά φίλτρα συλλογής σωματιδίων που περιείχαν και αυτά τις ανάλογες εγκοπές με τέτοιο τρόπο ώστε να καλύπτουν τις εγκοπές της κάθε προηγούμενης πλάκας και ένα φίλτρο που δεν έχει εγκοπές μετά από αυτά και συγκεκριμένα πάνω στον κλασσικό δειγματολήπτη. Καθώς ο αέρας διέρχεται από τις εγκοπές της πρώτης πλάκας, τα μεγαλύτερα σωματίδια λόγω μεγαλύτερης ορμής προσκρούουν και εγκλωβίζονται πάνω στο πρώτο φίλτρο συλλογής ενώ ο αέρας με τα υπόλοιπα σωματίδια διέρχεται μέσω των εγκοπών του πρώτου φίλτρου, επιταχύνεται διαμέσου των πιο στενών εγκοπών της δεύτερης πλάκας πρόσκρουσης και τα εναπομείναντα σωματίδια τα μεγαλύτερα σε μέγεθος και ορμή προσκρούουν και εγκλωβίζονται στο δεύτερο φίλτρο. Η διαδικασία αυτή συνεχίζεται μέχρι και το έκτο φίλτρο το οποίο επειδή δεν έχει εγκοπές συλλέγει τα τελευταία και πιο μικρά σωματίδια. Σχηματική αναπαράσταση του κρουστικού διαχωριστή δίνεται στο Σχήμα 2.5.



Σχήμα 2.5 (α) Σχηματική παράσταση κρουστικού διαχωριστή υψηλού όγκου (β) ο τρόπος που διαχωρίζονται τα σωματίδια, (γ) μεγέθυνση μέρους της συσκευής.

Τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν για τη συλλογή των σωματιδίων ήταν από το ίδιο υλικό (ίνες βάλου, GFF) με εκείνα που χρησιμοποιήθηκαν για τη συλλογή του συνόλου των σωματιδίων. Η διαδικασία καθαρισμού και τοποθέτησης τους ήταν ακριβώς η ίδια με τα φίλτρα συλλογής του συνόλου των σωματιδίων. Η αεροδυναμική διάμετρος στην οποία γίνεται ο διαχωρισμός στα έξι διαφορετικά στάδια μετρήθηκε πειραματικά από τον Willeke (1975) για τον συγκεκριμένο κρουστικό διαχωριστή για μια τιμή αναφοράς τα 40 κυβικά πόδια ανά λεπτό

(40 CFM περίπου $67.96 \text{ m}^3/\text{h}$) και βρέθηκε ότι τα σωματίδια διαχωρίζονται στα εξής μεγέθη: 1^ο φίλτρο $\geq 7.2 \text{ }\mu\text{m}$, 2^ο φίλτρο μεταξύ 3.0 και $7.2 \text{ }\mu\text{m}$, 3^ο φίλτρο μεταξύ 1.5 και $3 \text{ }\mu\text{m}$, 4^ο φίλτρο μεταξύ 0.95 και $1.5 \text{ }\mu\text{m}$, 5^ο φίλτρο μεταξύ 0.49 και $0.94 \text{ }\mu\text{m}$, 6^ο φίλτρο μικρότερο από $0.49 \text{ }\mu\text{m}$. Η αεροδυναμική διάμετρος αποκοπής στο 50% της ικανότητας συλλογής για σφαιρικά σωματίδια μοναδιαίας πυκνότητας μάζας, είναι αντιστρόφως ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας της ροής του αέρα (Fuchs, 1978).

$$D = D_o \times \sqrt{\frac{Q_o}{Q}} \quad (2.1)$$

όπου D_o και Q_o είναι η τιμή αναφοράς της αεροδυναμικής διαμέτρου αποκοπής των σωματιδίων και της ροής του αέρα κατά τον Willeke αντίστοιχα και Q η τιμή της ροής της κάθε δειγματοληψίας.

Οι δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν είχαν μέση τιμή ροής $43.5 \text{ m}^3/\text{h}$.

Στον Πίνακα 2.4 αναφέρονται οι πραγματικές διαμέτροι αποκοπής των σωματιδίων με βάση την ανάλογη τιμή της ροής του αέρα στις οποίες έγινε η κάθε δειγματοληψία. Σημειώνεται ότι η χρήση των φίλτρων μπορεί να μειώσει τη διάμετρο αποκοπής κάθε σταδίου κατά ένα περιορισμένο ποσοστό που κυμαίνεται μεταξύ 4-25% (Willeke, 1975), μειώνοντας τη σαφήνεια αποκοπής ως προς το διαχωρισμό των σωματιδίων.

Στάδιο	D_o	D	Ταχύτητα ξηρής εναπόθεσης (cm s^{-1})
1ο	$\geq 7.2 \text{ }\mu\text{m}$	$\geq 8.99 \text{ }\mu\text{m}$	22.50
2ο	$3.0 - 7.2 \text{ }\mu\text{m}$	$3.74 - 8.99 \text{ }\mu\text{m}$	2.60
3ο	$1.5 - 3.0 \text{ }\mu\text{m}$	$1.87 - 3.74 \text{ }\mu\text{m}$	0.15
4ο	$0.95 - 1.5 \text{ }\mu\text{m}$	$1.19 - 1.87 \text{ }\mu\text{m}$	0.03
5ο	$0.49 - 0.94 \text{ }\mu\text{m}$	$0.61 - 1.19 \text{ }\mu\text{m}$	0.016
6ο	$< 0.49 \text{ }\mu\text{m}$	$< 0.61 \text{ }\mu\text{m}$	0.010

Πίνακας 2.4 Αεροδυναμική διάμετρος αποκοπής για καθένα από τα έξι στάδια στο 50% της ικανότητας συλλογής για τον κρουστικό διαχωριστή Sierra, Andersen (Model 235) και η αντίστοιχη ταχύτητα ξηρής εναπόθεσης (Slinn et al., 1978) (D_o : διάμετρος αναφοράς για ροή $67.96 \text{ m}^3/\text{h}$, D : τιμή διαμέτρου για ροή $43.5 \text{ m}^3/\text{h}$ για σφαιρικά σωματίδια μοναδιαίας πυκνότητας μάζας).

2.2.3 Δειγματοληψία Συνολικής Εναπόθεσης (Bulk deposition)

Για τη συλλογή των δειγμάτων της βροχής χρησιμοποιήθηκε ανοξείδωτο μεταλλικό χωνί με διάμετρο 42cm που κατέληγε σε γυάλινο δοχείο όγκου 2.5 l στο οποίο είχε τοποθετηθεί διάλυμα φορμαλδεύδης (HCHO) περιεκτικότητας 3% w/v στο τελικό δείγμα. Πριν την έναρξη της κάθε δειγματοληψίας το χωνί καθώς και το γυάλινο δοχείο είχαν πλυθεί επιμελώς με διάλυμα HCl, νερό βρύσης, νερό Milli-Q και μεθανόλη μέχρι να στεγνώσουν. Πάνω στο χωνί είχαν τοποθετηθεί δύο στρώσεις από μικρές γυάλινες μπίλιες που είχαν πλυθεί και αυτές με τον ίδιο τρόπο και στη συνέχεια είχαν τοποθετηθεί με υδατικό διάλυμα μεθανόλης σε λουτρό υπερήχων για 15 min.

Οι δειγματοληψίες έγιναν σε τρεις διαφορετικές χρονικές περιόδους. Στις δύο πρώτες η τοποθέτηση του δειγματολήπτη έγινε κατά την περίοδο της βροχόπτωσης ενώ στην τρίτη, η συλλογή του δείγματος έγινε αφού ο δειγματολήπτης είχε τοποθετηθεί και εκτεθεί στην ατμόσφαιρα 15 περίπου ημέρες. Έτσι η τελευταία δειγματοληψία πιθανόν περιελάμβανε και επί πλέον σωματίδια που προέρχονταν από ξηρή εναπόθεση. Όλα τα δείγματα όμως θεωρείται ότι περιείχαν σωματίδια προερχόμενα από υγρή και ξηρή εναπόθεση δηλαδή συνολική εναπόθεση (Bulk deposition). Οι παραπάνω δειγματοληψίες έγιναν στον χώρο του Πανεπιστημίου τους μήνες Απρίλιο και Μάιο. Μετά το τέλος κάθε δειγματοληψίας, η επιφάνεια του χωνιού πλένονταν με Milli-Q νερό ούτως ώστε να εναποτεθέντα σωματίδια πάνω στο χωνί παρασύρονταν μέσα στο γυάλινο δοχείο. Στη συνέχεια το δοχείο με το δείγμα φυλάσσονταν σε ψυγείο (4°C) μέχρι την ημέρα ανάλυσης.

2.3 Αναλυτική Μεθοδολογία

Η ταυτοποίηση και ο ποσοτικός προσδιορισμός των LAS στα περιβαλλοντικά δείγματα που ήδη αναφέρθηκαν, οι μικρές συγκεντρώσεις τους σε αυτά, ο διαχωρισμός τους από ένα πλήθος οργανικών ενώσεων που θα παρεμπόδιζαν την ανάλυση και τον ακριβή προσδιορισμό τους, ο μεγάλος αριθμός δειγμάτων, έκανε απαραίτητη τη χρήση μιας τεχνικής που να διαθέτει όχι μόνο μεγάλη διαχωριστική ικανότητα, υψηλό ποσοστό ανάκτησης, χαμηλό όριο ανίχνευσης, αλλά και να είναι ικανή να πραγματοποιείται η ανάλυση σε όσο το δυνατόν συντομότερο χρόνο. Οι τεχνικές εκχύλισης, διαχωρισμού και ανίχνευσης που χρησιμοποιήθηκαν στα διάφορα περιβαλλοντικά δείγματα περιγράφονται παρακάτω.

2.3.1 Γενικές αρχές

2.3.1.1 Εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE)

Η εκχύλιση στερεάς φάσης (Solid-phase extraction-SPE) είναι μία μέθοδος συμπύκνωσης και καθαρισμού της προς ανάλυση ουσίας, από το διάλυμα του δείγματος με προσρόφηση σε πληρωτικό υλικό στερεάς φάσης που βρίσκεται σε σύριγγες μιας χρήσης (Cartridge). Ο μηχανισμός κατακράτησης της ουσίας ανάλογα με τις ενεργές ομάδες του πληρωτικού υλικού μπορεί να είναι αντίστροφης φάσης, κανονικής φάσης και ιονανταλλαγής. Τα πλεονεκτήματα της εκχύλισης στερεάς φάσης (SPE) περιλαμβάνουν υψηλές ανακτήσεις, καθαρά εκχυλίσματα, συμβατότητα με την χρωματογραφική ανάλυση και ελαχιστοποίηση στην κατανάλωση οργανικών διαλυτών. Πρόσφατα πλεονεκτήματα η επεξεργασία των δειγμάτων σε "on line method" με την υγρή και αέρια χρωματογραφία (Hennion and Pichon, 1994; Barcelo and Hennion, 1995; Brinkman, 1995).

Τα υλικά στήριξης των υλικών πλήρωσης στην τεχνική κατανομής συνδεδεμένης φάσης παρασκευάζονται από SiO_2 (Silica.gel $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) με ειδική επιφάνεια για την SPE 200-600 m^2/g που αποτελείται από ανόμοια σωματίδια διαμέτρου 40-60 μm και με διάμετρο πόρων κατά μέσο όρο 60 \AA κατά τρόπο που να εκτίθεται όσον το δυνατόν μεγαλύτερη επιφάνεια στην κινητή φάση. Το μεγαλύτερο μέρος της κατακράτησης γίνεται με silica διαμέτρου πόρων από 2-50 \AA (μεσοπόροι) (Nawrocki, 1991). Η silica έχει ικανότητα να συγκρατεί σημαντικές ποσότητες νερού με διατήρηση της κοκκώδους μορφής της, με αποτέλεσμα την παρουσία ομάδων σιλανόλης που σχηματίζονται στην επιφάνεια της. Οι ομάδες SiOH παρουσιάζουν

μεγάλη συγγένεια με πολικά οργανικά μόρια με συνέπεια την κατακράτηση τους με προσρόφηση. Επίσης μπορεί να αλληλεπιδράσουν και με δεσμούς υδρογόνου και με ασθενή κατιονική εναλλαγή (π.χ ασθενείς βασικές ενώσεις). Έτσι είναι αναγκαίο για την επιφάνεια της silica να γίνει **σιλιανοποίηση (silanization)** (Απενεργοποίηση των υλικών στήριξης με ένα οργανοχλωριωμένο σιλάνιο).

Τα υλικά πλήρωσης στην τεχνική συνδεδεμένης φάσης κατατάσσονται:

- σε υλικά **αντίστροφης φάσης**, όταν η δεσμευόμενη επίστρωση (coating) είναι μη πολική. Τα παραπάνω υλικά είναι περισσότερο υδρόφοβα από το προς ανάλυση δείγμα. Ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης περιλαμβάνει δυνάμεις Van der Waals (μη πολικές υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις) και μερικές φορές δευτερεύουσες αλληλεπιδράσεις όπως δεσμοί υδρογόνου και δυνάμεις διπόλου - διπόλου.
- σε υλικά **κανονικής φάσης** όταν η επίστρωση περιέχει πολικές δραστικές ομάδες. Τα παραπάνω υλικά είναι περισσότερο πολικά από το προς ανάλυση δείγμα. Ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης περιλαμβάνει δεσμούς υδρογόνου και δυνάμεις διπόλου - διπόλου (πολικές αλληλεπιδράσεις) για την κατακράτηση της διαλυμένης ουσίας.

Συνήθως η ομάδα R του σιλοξανίου (οργανοπυριτικής ένωσης, siloxane) των επιστρώσεων είναι μία αλυσίδα C₈ (n-οκτύλιο) ή μία αλυσίδα C₁₈ (n-δεκαοκτύλιο).

Ένα άλλο χαρακτηριστικό της silica είναι η σταθερότητα της σε συνάρτηση με το pH. Ωστόσο, θα πρέπει να αποφευχθούν τιμές pH μεγαλύτερες από 7.5 διότι αρχίζει υδρόλυση του σιλοξανίου, που οδηγεί σε αποικοδόμηση ή καταστροφή του υλικού πλήρωσης. Η περισσότερο συνήθης φάση είναι η C₁₈ λόγω της ευρείας χρήσης της στην HPLC. Επίσης είναι πολλαπλών εφαρμογών για εκχύλιση υδατικών δειγμάτων μιας ευρείας κλίμακας πολικότητας. Για καλύτερο διαχωρισμό και μεγαλύτερη απόδοση των προς ανάλυση ενώσεων, είναι πολύ ενδιαφέρον να γνωρίζουμε το μέγεθος των πόρων της silica gel, την ποσότητα της υγρής φάσης, τις λειτουργικές ομάδες που συνδέονται, τον τρόπο σύνδεσης και τον βαθμό κάλυψης (McDonald et al., 1995).

Τέλος όσον αφορά τα πλεονεκτήματα των «bonded-silica»: είναι σταθεροί στους οργανικούς διαλύτες, σταθεροί σε όξινα διαλύματα, άκαμπτα υλικά συσκευασίας με καλά χαρακτηριστικά ροής, διαβρέχονται εύκολα τόσο από πολικούς όσο και μη πολικούς διαλύτες, είναι οικονομικά και συσκευάζονται σε κυλινδρικές

σύριγγες και φυσίγγια (cartridge) που περιέχουν 50 mg μέχρι 10 g προσροφητικού υλικού.

Τα προσροφητικά υλικά **ιονανταλλαγής** βασίζονται στην ιονική κατάσταση του μορίου (κατιόν ή ανιόν) όπου γίνεται εναλλαγή του φορτισμένου τμήματος με ένα άλλο που έχει ήδη προσροφηθεί στην ιονανταλλακτική ρητίνη.

Η διαδικασία της SPE περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια:

1. Εξισορρόπηση του προσροφητικού υλικού της στερεάς φάσης

Γίνεται με διαβροχή του προσροφητικού υλικού από ένα ή περισσότερους διαλύτες με μετατροπή σε σύμπλοκα ιόντα των λειτουργικών ομάδων του και απομάκρυνση του αέρα μέσα από αυτό. Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι μεθανόλη και στη συνέχεια νερό για ενεργοποίηση του προσροφητικού υλικού. Στο στάδιο αυτό θα πρέπει να μη ξηραθεί το προσροφητικό υλικό.

2. Διαβίβαση του δείγματος μέσω του προσροφητικού υλικού

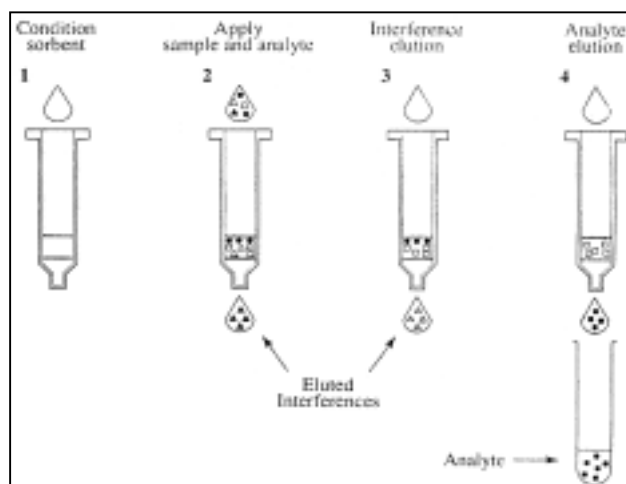
Ο μηχανισμός κατακράτησης περιλαμβάνει αλληλεπιδράσεις Van der Waals (μη διπόλων, υδρόφοβες, κατανομής ή αντίστροφης φάσης), δεσμούς υδρογόνου, δυνάμεις διπόλου-διπόλου, μοριακού αποκλεισμού, και ιονανταλλαγής. Στο στάδιο αυτό είναι πιθανή η κατακράτηση και ανεπιθύμητων ουσιών.

3. Έκπλυση του προσροφητικού υλικού με διαλύτες

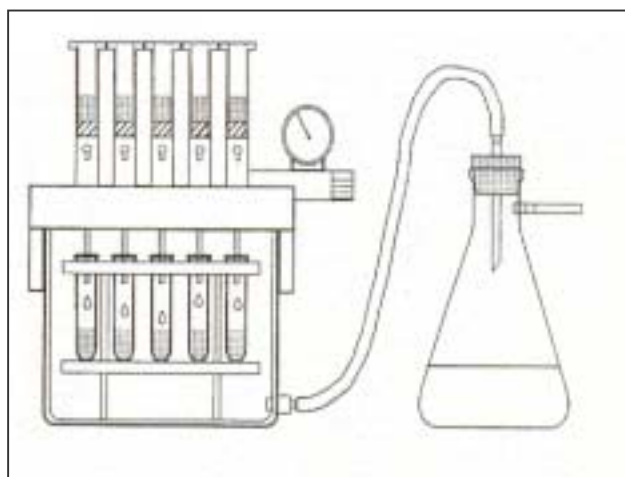
Γίνεται για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων ουσιών που πιθανόν κατακρατήθηκαν.

4. Εκλεκτική έκλυση των επιθυμητών ουσιών με κατάλληλο διαλύτη

Γίνεται με κατάλληλο διαλύτη για το σπάσιμο των δεσμών που συγκρατούν την επιθυμητή ουσία με το προσροφητικό υλικό με όσο το δυνατόν μικρότερη απομάκρυνση των υπολοίπων. Στο σχήμα 2.6 φαίνονται τα παραπάνω στάδια και η συσκευή που απαιτείται για την SPE.



(α)



(β)

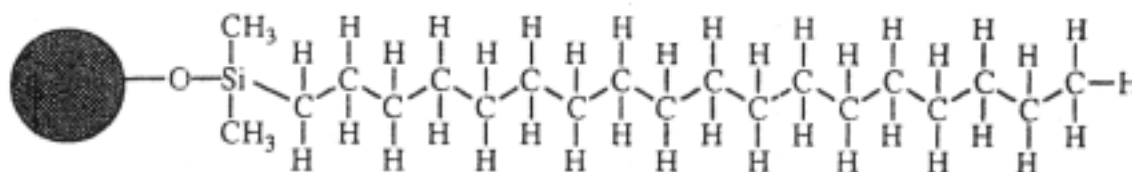
Σχήμα 2.6 (α) Στάδια εκχύλισης στερεάς φάσης, (β) Συσκευή εκχύλισης SPE Lichrolute Manifold της Merck (Thurman and Mills, 1998).

Οι στήλες διαχωρισμού που χρησιμοποιήθηκαν για την SPE της παρούσας διατριβής ήταν:

1. Για την τεχνική της αντίστροφης φάσης: RP-18 Select B (500mg) που περιέχει την υδρόφοβη Octadecyl (C-18) αλυσίδα - $(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ για τον εμπλουτισμό μη πολικών ενώσεων και συγκεκριμένα κατακράτηση των LAS από το υδρόφοβο τμήμα τους. Η επιφάνεια του προσροφητικού υλικού περιέχει περισσότερο κατεργασμένη silica με λιγότερες ομάδες υδροξυλίου (σιλανόλες) και είναι από τις πιο υδρόφοβες με πολύ μεγάλη χωρητικότητα (mg/g). Ο μηχανισμός περιλαμβάνει την κατανομή οργανικών ενώσεων από μία πολική κινητή φάση (π.χ νερό) σε μία μη πολική στερεά φάση όπως είναι το C-18 προσροφητικό υλικό. Η κατανομή περιλαμβάνει δυνάμεις

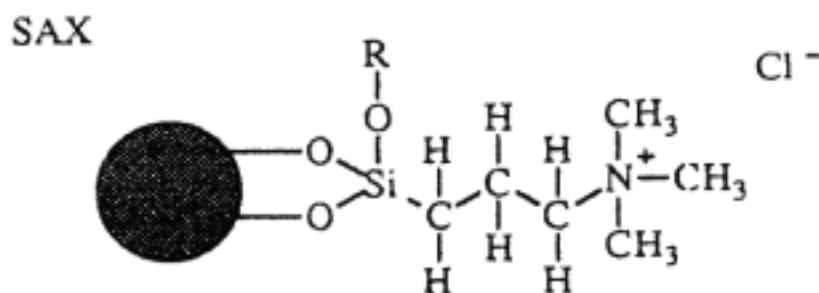
Van der Waals ή δυνάμεις διασποράς και ρυθμίζεται από την διαφορά του χημικού δυναμικού της διαλυμένης ουσίας μεταξύ των δύο φάσεων (Dorsey and Cooper, 1994). Επειδή η κατανομή περιλαμβάνει τις διαφορές στη διαλυτότητα της ουσίας μεταξύ των δύο φάσεων, η πολικότητα της ουσίας παίζει ενδιαφέρον ρόλο στην εκτίμηση πόσο αποτελεσματική είναι η αντίστροφης φάσης προσρόφηση. Η δομή του προσροφητικού υλικού του Select-B φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 2.7.

ODS, C18

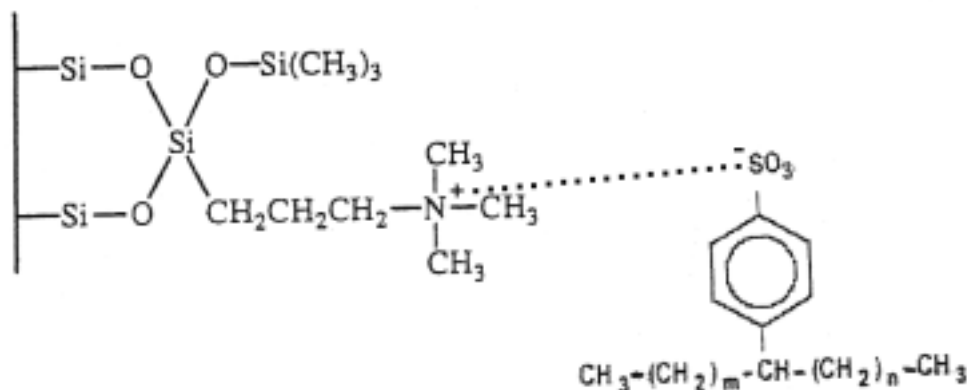


Σχήμα 2.7 Δομή του *RP-18 SelectB* (Thurman and Mills, 1998).

2. Για την τεχνική της ανιόνανταλλαγής: **Strong anion exchanger SAX** (500mg) που περιέχει την τεταρτοταγή μεθυλιωμένη βάση του αμμωνίου – $(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ για τον εμπλουτισμό ανιονικών ενώσεων και συγκεκριμένα κατακράτηση των LAS από το ανιονικό τμήμα τους ($-\text{SO}_3^-$). Η δομή του υλικού του SAX και ο μηχανισμός κατακράτησης των LAS φαίνονται στο Σχήμα 2.8:



(a)



(β)

Σχήμα 2.8 (α) Δομή της ανιονανταλλακτικής ρητίνης SAX **(β)** Μηχανισμός κατακράτησης των LAS από το υλικό SAX.

Αν είναι ασθενής ανιονανταλλακτική ρητίνη, ο βαθμός κατακράτησης εξαρτάται από το pH του διαλύματος. Η pKa του οργανικού μορίου είναι ένας κρίσιμος παράγοντας καθώς είναι σε ανταγωνισμό με άλλα ανόργανα ανιόντα. Τιμές pH κοντά στην pKa των οργανικών ιόντων δίνουν μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα στην ιονανταλλαγή (Thurman and Mills, 1998). Ειδικά για το υλικό SAX, η ισχυρή ανιονική θέση εναλλαγής είναι πάντοτε φορτισμένη ανεξάρτητα από το pH του δείγματος.

2.3.1.2 Έκλουση

Είναι η διαβίβαση ενός πολικού διαλύτη από το cartridge ώστε να σπάσει τους δεσμούς Van der Waals που συγκρατούν τις ουσίες στο προσροφητικό υλικό. Διαλύτες συμβατοί με το προσροφητικό υλικό αντίστροφης φάσης είναι π.χ η ακετόνη, η μεθανόλη, το ακετονιτρίλιο, ο οξικός αιθυλεστέρας. Αυτοί οι διαλύτες είναι ικανοί για τη σχάση των δεσμών υδρογόνου στις ελεύθερες σιλανόλες στην επιφάνεια της silica, και για την ελαχιστοποίηση των αλληλ/σεων Van der Waals μεταξύ της διαλυμένης ουσίας και της C-18 συνδεδεμένης φάσης.

Ικανοποιητική έκλουση προκύπτει με την απομάκρυνση του νερού από το C-18 προσροφητικό υλικό που πιθανόν βρίσκεται εγκλωβισμένο στους κενούς χώρους της silica λόγω αλληλεπιδράσεων δεσμών υδρογόνου και διπόλου-διπόλου. Γιαυτό η έκλουση θα πρέπει να γίνει υπό κενόν. Επίσης η ακετόνη που χρησιμοποιείται

συγκεκριμένα, διαβρέχει τους μικρούς πόρους και απομακρύνει το νερό που είναι συνδεδεμένο.

Γενικά μία καλή έκλυση από διαλύτη θα εξουδετερώσει το μηχανισμό αλληλεπίδρασης που κρατά τη διαλυμένη ουσία συνδεδεμένη με το προσροφητικό υλικό και την ίδια ώρα ο διαλύτης θα πρέπει να είναι συμβατός με το όργανο που θα χρησιμοποιηθεί στην ανάλυση. Ένας γενικός κανόνας είναι ότι πολικές διαλυμένες ουσίες θα αναλυθούν καλύτερα από την HPLC και απαιτούν πολικούς διαλύτες για την έκλυση όπως μεθανόλη και ακετονιτρίλιο. Αν χρησιμοποιηθεί ένας μη πολικός διαλύτης όπως το εξάνιο, θα απαιτηθεί ένας άλλος διαλύτης να απομακρύνει το νερό και τον πολικό οργανικό διαλύτη πριν την έκλυση. Ένα παράδειγμα είναι η εκτόπιση νερού με οξικό αιθυλεστέρα και η εκτόπιση αυτού με εξάνιο. Μία άλλη προσέγγιση είναι η παρατεταμένη ξήρανση του προσροφητικού υλικού με κενό για εξαφάνιση όλου του νερού (Thurman and Mills, 1998).

2.3.1.3 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC)

Η Υγρή Χρωματογραφία χρησιμοποιείται ευρύτατα στην ποιοτική και ποσοτική ανάλυση κυρίως για την ανίχνευση, την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό οργανικών ουσιών σε πολύπλοκα δείγματα. Η HPLC είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τον διαχωρισμό και την ανάλυση μιγμάτων μοριακών ή ιοντικών ενώσεων με χαμηλές τάσεις ατμών, καθώς και θερμικά ασταθών ενώσεων που δεν μπορούν να εξαερωθούν χωρίς να διασπασθούν. Βασίζεται στον διαφορετικό βαθμό κατανομής των συστατικών ενός δείγματος μεταξύ μιας κινητής φάσης η οποία είναι ένα υγρό και μιας στατικής φάσης η οποία είναι καθηλωμένη σε μια στήλη στην οποία οι προς ανάλυση ουσίες αναγκάζονται να κινηθούν κάτω από υψηλή πίεση. Ο διαχωρισμός γίνεται στη στήλη και το ποσόν του διαχωρισμού εξαρτάται από την ένταση της αλληλεπίδρασης μεταξύ των υπό διαχωρισμό συστατικών και της στατικής φάσης. Οι διαφορές στην ευκινήσια των συστατικών του δείγματος λόγω της διαφορετικής ισχύος κατακράτησης από την στερεά φάση που οφείλεται στην κατάλληλη ισορροπία των ενδομοριακών δυνάμεων μεταξύ των τριών δραστικών παραγόντων, δηλαδή της διαλυμένης ουσίας, της κινητής φάσης και της στατικής φάσης έχει σαν αποτέλεσμα τον διαχωρισμό τους, καταλαμβάνοντας διαφορετικές ζώνες και στη συνέχεια τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό τους. Ο αριθμός των πιθανών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του δείγματος και της στερεάς φάσης διευκολύνει

την εκλεκτικότητα της, δηλαδή το βαθμό στον οποίο η συγκεκριμένη τεχνική μπορεί να διαχωρίσει τις προς ανάλυση ουσίες από τις αλληλεπιδράσεις στο αρχικό δείγμα.

Ο τύπος χρωματογραφίας που χρησιμοποιήθηκε ήταν χρωματογραφία κατανομής αντίστροφης φάσης (Reversed-Phase Chromatography). Στην χρωματογραφία αντίστροφης φάσης η στατική φάση είναι μη πολική (υδρόφοβη), ενώ η κινητή φάση είναι ένας πολικός διαλύτης π.χ μίγμα νερού και ακετονιτριλίου συνεπώς το πολικότερο συστατικό εμφανίζεται πρώτο και με αύξηση της πολικότητας της κινητής φάσης αυξάνει ο χρόνος έκλουσης.

Η κατακράτηση μιας ένωσης σε μία αντίστροφης φάσης χρωματογραφική στήλη καθορίζεται από την πολικότητα της ένωσης και τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες που εφαρμόζονται όπως :

- σύσταση της κινητής φάσης
- είδος του πληρωτικού υλικού της στήλης
- θερμοκρασία

Η πολικότητα του υγρού έκλουσης (eluent polarity) παίζει τον μεγαλύτερο ρόλο σε όλους τους τύπους του HPLC. Ο συντελεστής κατακράτησης k' είναι ο περισσότερο ελεγχόμενος πειραματικά, λόγω της ισχυρής εξάρτησης του από τη σύσταση της κινητής φάσης. Μερικές φορές όμως, ρύθμιση του παράγοντα k' δεν επαρκεί για να δώσει διακριτές κορυφές χωρίς επικαλύψεις και τότε πρέπει να μεταβληθεί ο συντελεστής εκλεκτικότητας α με την αλλαγή σύνθεσης της κινητής φάσης.

Υπάρχουν δύο τύποι έκλουσης :

Η **ισοκρατική (isocratic elution)** και η **βαθμιδωτή (gradient elution)**.

Στην πρώτη αντλείται σταθερή σύσταση διαλύτη μέσω της στήλης κατά τη διάρκεια της ανάλυσης. Στη δεύτερη η σύσταση του διαλύτη (κινητής φάσης) μεταβάλλεται σύμφωνα με το πρόγραμμα της ανάλυσης. Το σύστημα της HPLC που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από τα παρακάτω βασικά τμήματα (Σχήμα 2.9).

1. Σύστημα παροχής κινητής φάσης.

Σαν κινητή φάση χρησιμοποιείται κάποιος πολικός οργανικός διαλύτης ή νερό ή συνδυασμός αυτών. Ο πλήρης διαχωρισμός των ομολόγων των LAS είναι αρκετά δύσκολος. Από μελέτες που έγιναν, πολύ καλός διαχωρισμός γίνεται με τη χρήση μίγματος ακετονιτριλίου/νερού σαν κινητή φάση σε αντίθεση με τη χρήση μεθανόλης η οποία παρουσιάζει αρκετά μεγάλο ιξώδες όταν αναμιγνύεται με νερό γεγονός που

οδηγεί σε αρκετά μεγάλες πιέσεις στη χρωματογραφική στήλη (Crescenzi et al., 1996). Στην παρούσα εργασία σαν εκλουστικό μέσο χρησιμοποιήθηκε μίγμα 75% ακετονιτριλίου (Lichrosolve) με 25% νερό MilliQ που σε αυτό είχε προστεθεί 10% NaClO_4 και ακετονιτρίλιο (Lichrosolve).

Η προσθήκη του NaClO_4 επηρεάζει τα φορτισμένα μόρια των LAS λόγω αλληλεπίδρασης ιόντος-ιόντος στον προσανατολισμό της γραμμικής αλκυλοαλυσίδας των LAS προς την υδρογονανθρακική αλυσίδα της στατικής φάσης (Marcomini et al., 1987).

2. Σύστημα έγχυσης του δείγματος

Περιλαμβάνει μία περιστρεφόμενη βαλβίδα έγχυσης υψηλής πίεσης με βρόχο (loop) δείγματος 20 μL που επιτρέπει την εισαγωγή με μικροσύριγγα όγκων δείγματος με μεγάλη ακρίβεια και επαναληψιμότητα.

3. Στήλη διαχωρισμού

Η στατική φάση είναι μη πολική και αποτελείται από silica (σαν υπόστρωμα) στην οποία έχει συνδεθεί με χημικό δεσμό υδρογονανθρακική αλυσίδα C-8 σε αντίθεση με την C-8 που είναι περισσότερο επιλεκτική σε υδρόφιλες ενώσεις αλλά επιτρέπει την συνέκλουση όλων των ισομερών για κάθε ομόλογο ομάδα των LAS σε μία μόνο κορυφή ενώ η C-18 επιτρέπει το διαχωρισμό των ισομερών κάθε ομόλογου. Έτσι απλουστεύεται τόσο η μορφή όσο και η ποσοτικοποίηση των κορυφών ενώ μειώνονται τα όρια ανίχνευσης της ένωσης (Crescenzi et al., 1996).

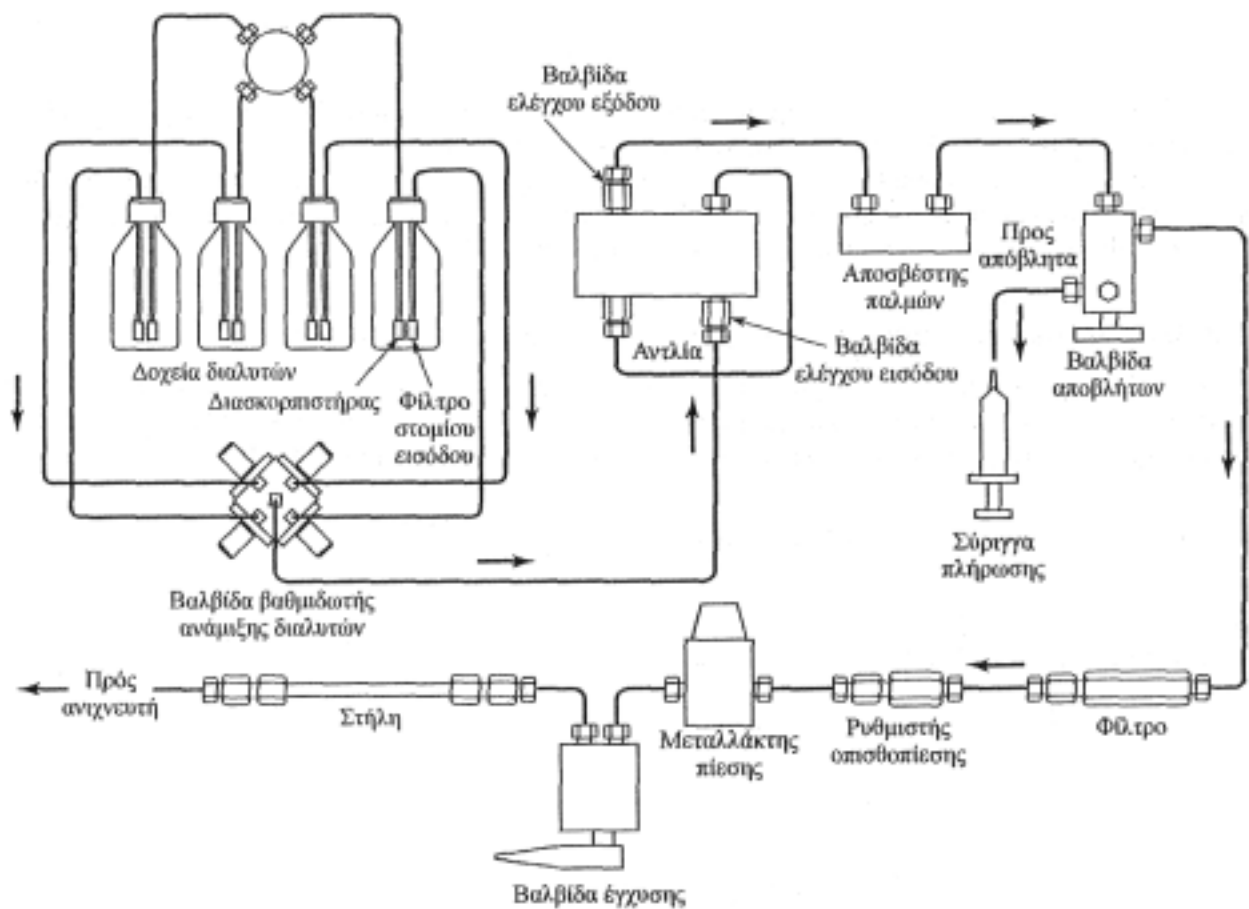
Για τις αναλύσεις της παρούσας μελέτης χρησιμοποιήθηκε ευθύγραμμη στήλη κατασκευασμένη από ανοξείδωτο χάλυβα BDS Hypersil RP-8 αντίστροφης φάσης μήκους 25 cm, εσωτερικής διαμέτρου 4.6 mm με υλικό πλήρωσης που αποτελείται από πορώδη σωματίδια λεπτότατου διαμερισμού (μέγεθος 5 μm) και υψηλής σφαιρικής ομοιομορφίας. Η θερμοκρασία της στήλης σε όλη τη διάρκεια της ανάλυσης ήταν 40°C.

4. Ανιχνευτής

Με τον ανιχνευτή γίνεται φανερή η παρουσία καθενός από τα συστατικά του μίγματος τα οποία εξέρχονται από τη στήλη και μετρείται η ποσότητα ή η συγκέντρωσή τους μέσα στην κινητή φάση. Οι ανιχνευτές θα πρέπει να έχουν μεγάλη ευαισθησία, σταθερότητα και αναπαραγωγιμότητα, σύντομους χρόνους απόκρισης, παρόμοια απόκριση προς όλες τις προς διαχωρισμό ουσίες και τον ελάχιστο δυνατό εσωτερικό όγκο για τον περιορισμό της διεύρυνσης των κορυφών.

Ο νεκρός όγκος του ανιχνευτή δεν θα πρέπει να είναι μεγαλύτερος από το ένα δέκατο του όγκου της κορυφής έκλουσης. Για το συγκεκριμένο σύστημα εκτιμάται 10μL.

Το σύστημα ανίχνευσης που εφαρμόστηκε στη μελέτη αυτή ήταν συστοιχίες φωτοδιόδων (photodiode-PDA) και είναι ουσιαστικά ένα φασματοφωτόμετρο που μετρά την απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας σε σταθερό ή μεταβαλλόμενο μήκος κύματος. Το μήκος κύματος που επιλέχθηκε για όλα τις ομόλογες ομάδες των LAS ήταν 224 nm. Στο σχήμα 2.9 παρουσιάζονται τα σημαντικότερα τμήματα από τα οποία αποτελείται μία διάταξη HPLC.



Σχήμα 2.9 Σχηματική παράσταση μιας διάταξης HPLC (Skoog et al., 1998).

2.3.2 Χημική κατεργασία των δειγμάτων

Οι μέθοδοι ανάλυσης των LAS που εφαρμόστηκαν είναι διαφορετικές για τα δείγματα της υδατικής φάσης και για τα δείγματα σωματιδιακής φάσης της ατμόσφαιρας και περιγράφονται λεπτομερώς παρακάτω. Όσον αφορά την υδατική φάση, η μέθοδος ανάλυσης βασίστηκε σε προγενέστερες μελέτες και σε αναφορές της βιβλιογραφίας με βελτιστοποίηση όμως της τελικής μεθόδου, έτσι ώστε το τελικό δείγμα να είναι κατάλληλο για τον προσδιορισμό των LAS στο σύστημα της υγρής χρωματογραφίας (HPLC), με το μεγαλύτερο δυνατό ποσοστό ανάκτησης και την όσο το δυνατόν μεγαλύτερη διαχωριστική ικανότητα. Όσον αφορά την σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας και τα αιωρούμενα στερεά του υγρού των δεξαμενών αερισμού της ΜΕΛ, αναπτύχθηκε νέα μέθοδος ανάλυσης αφού δεν βρέθηκε καμία προγενέστερη.

2.3.2.1 Υδατικά δείγματα

Η μέθοδος ανάλυσης ήταν ίδια με μικρές διαφορές για όλα τα δείγματα της υδατικής φάσης (δείγματα υγρού από τις δεξαμενές αερισμού της ΜΕΛ, θαλάσσια δείγματα, δείγματα συνολικής ατμοσφαιρικής εναπόθεσης).

Το υδατικό δείγμα μετά την έξοδο του από το ψυγείο, αφήνεται να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σε 250 ml δείγματος προστίθενται 25g NaCl (10%w/v) και με τη βοήθεια σύριγγας ακριβείας συγκεκριμένος όγκος εσωτερικού προτύπου (LAS C₈). Ο όγκος του διαλύματος ήταν τέτοιος ώστε η ποσότητα του κάθε προτύπου να είναι περίπου 10 µg. Το υδατικό δείγμα διηθείται με τη βοήθεια κωνικής φιάλης κενού. Στον υποδοχέα του υάλινου φίλτρου της κωνικής τοποθετείται φίλτρο από ίνες γυαλιού glass fiber (GH Polypro) με μέγεθος πόρων 0.45 µm. Στην περίπτωση των υγρών αποβλήτων από τη δεξαμενή αερισμού, το φίλτρο ζυγίστηκε πριν και μετά τη διήθηση για την μέτρηση της ποσότητας των αιωρούμενων στερεών τα οποία φυλάχτηκαν στη κατάψυξη. Στην περίπτωση διήθησης θαλάσσιων δειγμάτων δεν προστέθηκε NaCl.

Στη συνέχεια το διήθημα διέρχεται από δίσκο εκχύλισης Cartridge:Lichrolut RP-18 Select B (500mg) σε συσκευή πολλαπλής εκχύλισης Lichrolute Manifold υπό κενόν. Πριν τη διήθηση, το προσροφητικό υλικό του Cartridge υφίσταται εξισορρόπηση πρώτα με 20 ml μεθανόλης Lichrosol και στη συνέχεια με 20 ml H₂O Milli-Q. Σε όλη την παραπάνω διαδικασία δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή ώστε το προσροφητικό υλικό να παραμένει συνέχεια υγρό και ο ρυθμός της ροής να είναι

περίπου 5ml/min (Thurman and Mills, 1998). Μετά το τέλος της εκχύλισης το υλικό προσρόφησης ξεπλένεται με 10 ml μίγματος (20% CH₃CN – 80% H₂O Milli-Q) ούτως ώστε να απομακρυνθούν διάφορες υδατοδιαλυτές και πολικές προσμίξεις και αφήνεται να ξηραθεί υπό κενόν για 10 περίπου min. Από πειραματικές μετρήσεις που έγιναν στο παρελθόν στο εργαστήριο, έχει βρεθεί ότι η παραπάνω αναλογία δεν απομακρύνει τα LAS από το προσροφητικό υλικό. Στο σημείο αυτό τα cartridge μπορούν να φυλαχτούν στην κατάψυξη για μια μετέπειτα συνέχιση της ανάλυσης.

Ακολουθεί το στάδιο της έκλουσης των LAS που είναι συγκεντρωμένα στο cartridge με (5+5) ml ακετόνης στην ίδια συσκευή πολλαπλής εκχύλισης υπό κενόν με ρυθμό 1-2 ml/min. Το έκλουσμα ξηραίνεται με ρεύμα αζώτου και το στερεό υπόλειμμα διαλύεται σε 1ml υδατικού διαλύματος δωδεκυλοσουλφονικού νατρίου (Sodium Dodecyl Sulphate-SDS) συγκέντρωσης 0.02 M, με ισχυρή μηχανική ανάδευση. Το τελικό διάλυμα διηθείται με τη βοήθεια σύριγγας με φίλτρο (GHP 0.45 μm) και τοποθετείται σε μικρά φιαλίδια (vials) των 5 ml πριν την ανάλυση.

2.3.2.2 Δείγματα αερολυμάτων

Η μέθοδος ανάλυσης ήταν ίδια για όλα τα δείγματα της σωματιδιακής φάσης της ατμόσφαιρας που περιελάμβανε τα φίλτρα GFF και PUF και για τα δείγματα της σωματιδιακής φάσης του υγρού της δεξαμενής αερισμού στη Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων.

Τα PUF και τα GFF απομακρύνονται από την κατάψυξη και αφήνονται να επανέλθουν στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Καθένα από αυτά τοποθετείται χωριστά σε συσκευή εκχύλισης Soxhlet και με τη βοήθεια σύριγγας ακριβείας τοποθετείται συγκεκριμένος όγκος εσωτερικού προτύπου (LAS C₈) έτσι ώστε η συνολική ποσότητα του κάθε πρότυπου να είναι περίπου 10 μg. Στη συνέχεια σε κάθε συσκευή Soxhlet προστίθεται σαν διαλύτης εκχύλισης μεθανόλη μέχρι τη συμπλήρωση 1,5 σιφωνισμού, ακολουθεί ήπιος βρασμός της συσκευής και συνεχής εκχύλιση για 24 ώρες. Το τελικό εκχύλισμα αφού αφήνεται να ψυχθεί και να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, διέρχεται από δίσκο εκχύλισης ανιόνανταλλαγής "Strong anion exchanger SAX (500mg)" σε συσκευή πολλαπλής εκχύλισης Lichrolute Manifold υπό κενόν.

Πριν τη διήθηση το προσροφητικό υλικό του SAX υφίσταται εξισορρόπηση με 20 ml μεθανόλης Lichrosol. Στην παραπάνω διαδικασία θα πρέπει και πάλι να δοθεί

ιδιαίτερη προσοχή ώστε το προσροφητικό υλικό να παραμένει συνέχεια υγρό και ο ρυθμός της ροής να είναι περίπου 5ml/min (Thurman and Mills, 1998). Μετά το τέλος της εκχύλισης το υλικό προσρόφησης ξεπλένεται με 20 ml μεθανόλης ούτως ώστε να απομακρυνθούν διάφορες υδατοδιαλυτές και πολικές προσμίξεις και αφήνεται να ξηραθεί υπό κενόν για 10 περίπου min. Ακολουθεί το στάδιο της έκλουσης των LAS από τη στήλη SAX το οποίο γίνεται με (2+2) ml μίγματος μεθανόλης και διαλύματος HCl σε αναλογία 4:1 στην ίδια συσκευή πολλαπλής εκχύλισης υπό κενόν με ρυθμό ροής 1-2 ml/min. Στο έκλουσμα προστίθενται 50 ml νερού Milli-Q και ρυθμίζεται το pH με προσθήκη διαλύματος NaOH στη τιμή 5-6. Στο τελικό μίγμα προστίθενται περίπου 5.5g NaCl (10%) και ακολουθεί εκχύλιση με δίσκο εκχύλισης αντίστροφης φάσης "Lichrolut RP-18 Select B (500mg)" σε συσκευή πολλαπλής εκχύλισης "Lichrolute Manifold" υπό κενόν. Πριν τη διήθηση το προσροφητικό υλικό του Cartridge υφίσταται εξισορρόπηση πρώτα με 20 ml μεθανόλης Lichrosol και στη συνέχεια με 20 ml H₂O Milli-Q. Μετά το τέλος της εκχύλισης το υλικό προσρόφησης ξεπλένεται με 10 ml μίγματος (20% CH₃CN – 80% H₂O Milli-Q) ούτως ώστε να απομακρυνθούν διάφορες υδατοδιαλυτές και πολικές προσμίξεις και αφήνεται να ξηραθεί υπό κενόν για 10 περίπου min. Ακολουθεί το στάδιο της έκλουσης των LAS που είναι συγκεντρωμένα στο προσροφητικό υλικό του cartridge με (5+5) ml ακετόνης στην ίδια συσκευή πολλαπλής εκχύλισης υπό κενόν με ρυθμό ροής 1-2 ml/min. Το έκλουσμα ξηραίνεται σε ρεύμα αζώτου και το στερεό υπόλειμμα διαλύεται σε 1ml υδατικού διαλύματος δωδεκυλοσουλφονικού νατρίου (Sodium Dodecyl Sulphate-SDS) 0.02 M, με ισχυρή μηχανική ανάδευση. Το τελικό διάλυμα διηθείται με τη βοήθεια σύριγγας με φίλτρο (GHP 0.45 μm) και τοποθετείται σε μικρά φιαλίδια (vials) των 5 ml πριν την ανάλυση.

2.3.3 Ταυτοποίηση και ποσοτικός προσδιορισμός των ομόλογων ομάδων των LAS

2.3.3.1 Μέθοδος ανάλυσης στην HPLC

Για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των LAS σε όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν χρησιμοποιήθηκε το σύστημα Υγρής Χρωματογραφίας (HPLC) τα στοιχεία του οποίου περιγράφηκαν στο Κεφάλαιο 2.3.1.3.

Ως κινητή φάση χρησιμοποιήθηκε μίγμα 75% ακετονιτριλίου (Lichrosolve) με 25% νερού Milli-Q στο οποίο είχε προστεθεί 10% NaClO₄ και 100% ακετονιτριλίου (Lichrosolve). Το μίγμα 75% ακετονιτριλίου (Lichrosolve) και 25% νερού Milli-Q πριν την τοποθέτηση του στη συσκευή του HPLC φιλτράρεται με τη βοήθεια κωνικής φιάλης κενού. Στον υποδοχέα του υάλινου φίλτρου της κωνικής τοποθετείται φίλτρο από ίνες γυαλιού glass fiber (GH Polypro, διαμέτρου 47 mm) με διάμετρο πόρων 0.45 μm. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ομόλογων ομάδων των LAS έγινε με τη μέθοδο του εσωτερικού προτύπου, για την λήψη της μέγιστης δυνατής επαναληψιμότητας λόγω αντιστάθμισης σφαλμάτων που τυχόν προκύψουν κατά την προετοιμασία των δειγμάτων και αποφυγής των αβεβαιοτήτων που εισάγονται κατά την έγχυση του δείγματος. Η ένωση που επιλέχθηκε για να χρησιμοποιηθεί σαν εσωτερικό πρότυπο ήταν το Linear Alkylbenzene Sulfonate (LAS) με γραμμική αλυσίδα 8 ατόμων άνθρακα (C₈). Η επιλογή του έγινε επειδή α) δεν υφίσταται στο περιβάλλον και συνεπώς και στα προς ανάλυση δείγματα έτσι ώστε η συγκέντρωση του υπολογίζεται αποκλειστικά από την προστιθέμενη ποσότητα. β) παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με εκείνη των LAS (C₁₀-C₁₃) αφού το ίδιο αποτελεί μέλος της ίδιας κατηγορίας ενώσεων γ) ο χρόνος κατακράτησης του διαφέρει προς το χρόνο οποιαδήποτε άλλης ουσίας και στο χρωματογράφημα η κορυφή του εμφανίζεται πιο γρήγορα από τα προς προσδιορισμό LAS (C₁₀-C₁₃), αλλά συγχρόνως δεν απέχει πολύ από την κορυφή της πρώτης ένωσης των LAS (C₁₀) ούτως ώστε αφενός μεν δεν παρεμποδίζει τις υπόλοιπες κορυφές, αφετέρου διευκολύνει την ποσοτικοποίηση.

Το πρότυπο μίγμα LAS που χρησιμοποιήθηκε με τύπο: R-C₆H₄SO₃Na όπου R=C_nH_{2n+1} και n = 10-13, ήταν τεχνικό προϊόν από την "ZCh Rokita S.A 56-120 Brzeg Donly, Poland". Μετά από διαδοχικές αναλύσεις του παραπάνω μίγματος στην HPLC με σύγκριση των επιφανειών του χρωματογραφήματος για το κάθε ομόλογο και εκτιμώντας το ποσοστό καθαρότητας του μίγματος, υπολογίσθηκαν τα ποσοστά της

κάθε ομόλογου ομάδας του πρότυπου μίγματος που χρησιμοποιήθηκε στη συνέχεια για την ανάλυση όλων των δειγμάτων και είναι: $C_{10} = 5.40 \%$, $C_{11} = 17.69 \%$, $C_{12} = 15.29 \%$ και $C_{13} = 9.82 \%$. Το υπόλοιπο ποσοστό περιείχε προσμίξεις.

Η διαδικασία ταυτοποίησης και ποσοτικού προσδιορισμού των ομόλογων ομάδων LAS (C_{10} , C_{11} , C_{12} , C_{13}) από την HPLC περιλαμβάνει κάθε φορά την ημέρα της ανάλυσης, ένεση αρχικά πρότυπου μίγματος LAS για τον προσδιορισμό του RRF. Ακολουθεί η διαδοχική έγχυση των δειγμάτων και η έκλυση των συστατικών του κάθε δείγματος.

Η ταυτοποίηση των κορυφών των LAS βασίστηκε στο σχετικό χρόνο κατακράτησης (Relative Retention Time-RRT) κάθε μέλους όπως προκύπτουν από το χρωματογράφημα του πρότυπου μίγματος των LAS σε συνδυασμό με τα φάσματα UV κάθε μέλους. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε συσχέτιση των φασμάτων UV που ελήφθησαν για τις ομόλογες ομάδες των LAS με τα αντίστοιχα της βιβλιοθήκης που υπήρχαν από ενέσεις πρότυπων και είχαν γίνει κάτω από τις ίδιες συνθήκες με τα άγνωστα. Από τις δύο κορυφές που εμφανίζονται για το κάθε μέλος στο χρωματογράφημα, η πρώτη κορυφή αφορά το σύνολο των "εσωτερικών ισομερών" ενώ η δεύτερη κορυφή αφορά το σύνολο των "εξωτερικών ισομερών".

Η έκλυση που εφαρμόστηκε ήταν βαθμιδωτή (gradient elution) με μεταβολή της σύστασης της κινητής φάσης κατά τη διάρκεια της ανάλυσης και το πρόγραμμα της έκλυσης είναι το παρακάτω:

(Βαθμιδωτή έκλυση)

Ρυθμός ροής : 1.5 ml/min

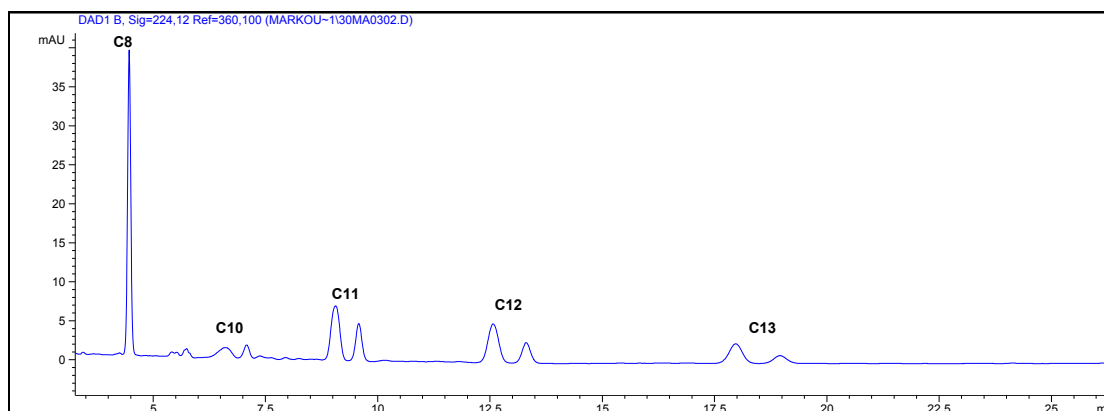
Χρόνος λήξης : 30 min

Χρόνος έκλυσης	Σύσταση κινητής φάσης
0 min	25% (A) – 75% (B)
5 min	30% (A) – 70% (B)
25 min	30% (A) – 70% (B)
30 min	25% (A) – 75% (B)

(A) : Ακετονιτρίλιο (Lichrosolve)

(B) : Μίγμα 75% ακετονιτρίλιου (Lichrosolve) και 25% νερού MilliQ στο οποίο έχει προστεθεί 10% NaClO_4

Ένα τυπικό χρωματογράφημα του πρότυπου μίγματος των ομόλογων ομάδων των LAS και του εσωτερικού πρότυπου που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στο Σχήμα 2.10.



Σχήμα 2.10 Χρωματογράφημα πρότυπου μίγματος LAS και εσωτερικού πρότυπου.

Η μέθοδος αυτή απλουστεύει τόσο τη μορφή όσο και τη ποσοτικοποίηση των κορυφών, ενώ μειώνει τα όρια ανίχνευσης της ένωσης. Ο χρόνος έκλουσης είναι σχετικά σύντομος και δίνει τη δυνατότητα πολλών επαναλήψεων σε μικρό χρονικό διάστημα. Επειδή μεγάλοι χρόνοι έκλουσης εξασφαλίζουν καλύτερο διαχωρισμό, στην παραπάνω μέθοδο έγινε ο καλύτερος συνδυασμός χρόνου με τον ευκρινή διαχωρισμό των ομόλογων ομάδων. Όπως φαίνεται από την εικόνα του παραπάνω χρωματογραφήματος, ο χρόνος κατακράτησης της κάθε ομόλογου ομάδας από τη στήλη αυξάνει ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα της πλευρικής αλυσίδας.

2.3.4 Υπολογισμός των συντελεστών σχετικής απόκρισης (RRF)

Με τη μέθοδο του εσωτερικού πρότυπου που χρησιμοποιήθηκε για τον ποσοτικό προσδιορισμό της κάθε ομόλογου ομάδας των LAS σε ένα άγνωστο δείγμα, είναι απαραίτητος ο υπολογισμός του σχετικού συντελεστή απόκρισης του ως προς το εσωτερικό πρότυπο (Relative Response Factor-RRF). Ο συντελεστής RRF συσχετίζει την απόκριση του ανιχνευτή για κάθε ένωση με το εσωτερικό πρότυπο σύμφωνα με τα χρωματογραφικά στοιχεία της ανάλυσης. Αυτό γίνεται μετά από ανάλυση πρότυπου μίγματος γνωστών ποσοτήτων των ομόλογων ομάδων των LAS και του εσωτερικού πρότυπου στις ίδιες συνθήκες που πρόκειται να αναλυθούν και τα δείγματα. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνονταν κάθε φορά που επρόκειτο να γίνει

χρωματογραφική ανάλυση άγνωστων δειγμάτων, στην έναρξη της ανάλυσης επειδή υπήρχε διαφορετική απόκριση του οργάνου. Οι τιμές που λαμβάνονται κάθε φορά αντικαθίστανται στην Εξίσωση 2.2 για τον υπολογισμό του RRF:

$$RRF_{LAS(i)} = \frac{A_{LAS(i)}}{A_{(IS)}} \cdot \frac{X_{(IS)}}{X_{LAS(i)}} \quad (2.2)$$

όπου $RRF_{LAS(i)}$ είναι ο σχετικός συντελεστής απόκρισης για το i ομόλογο των LAS, $A_{LAS(i)}$, $A_{(IS)}$ είναι η επιφάνεια ολοκλήρωσης της κορυφής της κάθε υπό ανάλυση ομόλογου ομάδας και του εσωτερικού πρότυπου αντίστοιχα, ενώ $X_{LAS(i)}$ και $X_{(IS)}$ είναι οι αντίστοιχες ποσότητες τους στο πρότυπο μίγμα.

Στη συνέχεια λαμβάνοντας υπόψη την ποσότητα που προστέθηκε στο κάθε άγνωστο δείγμα $X'_{(IS)}$ υπολογίζουμε την ποσότητα $X'_{LAS(i)}$ της κάθε ομόλογου ομάδας LAS σύμφωνα με την Εξίσωση 2.3:

$$X'_{LAS(i)} = \frac{A'_{LAS(i)}}{A'_{(IS)}} \cdot \frac{X'_{(IS)}}{RRF_{LAS(i)}} \quad (2.3)$$

όπου $A'_{LAS(i)}$ και $A'_{(IS)}$ είναι η επιφάνεια ολοκλήρωσης της κορυφής της κάθε ομόλογου ομάδας των LAS και του εσωτερικού πρότυπου αντίστοιχα στο χρωματογράφημα του άγνωστου δείγματος.

Η σύσταση του πρότυπου μίγματος ανάκτησης που χρησιμοποιήθηκε ως προς το εσωτερικό πρότυπο σε όλες τις χρωματογραφικές αναλύσεις ήταν για τα LAS (C_{10} , C_{11} , C_{12} , C_{13}): 41.36 ppm και του εσωτερικού πρότυπου C_8 : 6.19 ppm.

Η σύσταση της κάθε ομόλογου ομάδας στο μίγμα ήταν: $C_{10} = 5.40 \%$, $C_{11} = 17.69 \%$, $C_{12} = 15.29 \%$, $C_{13} = 9.82 \%$.

2.3.5 Υπολογισμός των συντελεστών ανάκτησης (RF)

Με τη διαδικασία που ήδη περιγράφηκε, υπολογίστηκε το ποσοστό ανάκτησης κάθε μεθόδου επεξεργασίας των δειγμάτων. Για τον προσδιορισμό των ανακτήσεων έγιναν αναλύσεις για μεν τη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας στα φίλτρα GFF και PUF και δε την υδατική φάση, σε νερό Milli-Q με την προσθήκη γνωστών ποσοτήτων εσωτερικού πρότυπου και πρότυπου μίγματος LAS (C₁₀-C₁₃). Οι παραπάνω ποσότητες για τα φίλτρα GFF και PUF προστέθηκαν από την έναρξη της ανάλυσης πριν την αρχική εκχύλιση αυτών στη συσκευή Soxhlet με την βοήθεια μικροσύριγγας ακριβείας και για την υδατική φάση πριν την αρχική διήθηση του νερού από το φίλτρο ιών υάλου - GH Polypore. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για κάθε περίπτωση χωριστά ήταν ακριβώς η ίδια με αυτήν που περιγράφηκε στα Κεφάλαια 2.3.2 και 2.3.3 για τα πραγματικά δείγματα. Η ανάκτηση της μεθόδου προέκυψε από το λόγο της τελικής ποσότητας των πρότυπων στο δείγμα και της αρχικής ποσότητας αυτών (Εξίσωση 2.4).

$$\text{Ανάκτηση \%} = \frac{\text{Τελική ποσότητα}}{\text{Αρχική ποσότητα}} \times 100 \% \quad (2.4)$$

Σε όλα τα δείγματα για τον υπολογισμό του RRF χρησιμοποιήθηκε η ίδια συγκέντρωση πρότυπου μίγματος LAS : 41.36 ppm και εσωτερικού πρότυπου C₈: 6.19 ppm. Οι ανακτήσεις που προσδιορίστηκαν για τις διάφορες ομόλογες ομάδες των LAS ήταν σε αρκετά υψηλά επίπεδα κυρίως στις ομόλογες ομάδες με μικρότερη ανθρακική αλυσίδα που επίσης παρουσίαζαν και μεγάλη επαναληψιμότητα. Η τυπική απόκλιση των ανακτήσεων κυμαινόταν μεταξύ 0.39 και 2.09 και ο συντελεστής μεταβλητότητας (Coefficient of Variation, CV) μεταξύ 0.42 και 2.58 %.

Αναλυτικά τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 2.5.

Ποσοστά ανάκτησης των LAS σε GFF

Ομόλογα LAS	% Ανάκτηση (Μέσος Όρος)	Τυπική Απόκλιση (N =3)	%CV (N=3)
C ₁₀	95.3	0.69	0.72
C ₁₁	93.0	0.89	0.95
C ₁₂	87.8	1.12	1.28
C ₁₃	80.8	0.92	1.14
Μέσος Όρος	89.2	0.90	1.02

Ποσοστά ανάκτησης των LAS σε PUF

Ομόλογα LAS	% Ανάκτηση (Μέσος Όρος)	Τυπική Απόκλιση (N =3)	%CV (N =3)
C ₁₀	93.7	1.43	1.52
C ₁₁	88.3	0.84	0.96
C ₁₂	86.9	1.44	1.66
C ₁₃	82.5	1.53	1.85
Μέσος Όρος	87.9	1.31	1.50

Ποσοστά ανάκτησης των LAS στην υδατική φάση

Ομόλογα LAS	% Ανάκτηση (Μέσος Όρος)	Τυπική Απόκλιση (N =3)	%CV (N =3)
C ₁₀	93.1	0.39	0.42
C ₁₁	90.0	1.06	1.18
C ₁₂	84.3	1.78	2.11
C ₁₃	81.4	2.09	2.58
Μέσος Όρος	87.2	1.33	1.57

Πίνακας 2.5 Μέσος όρος ανακτήσεων για τις ομόλογες ομάδες των LAS στην σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας και στην υδατική φάση.

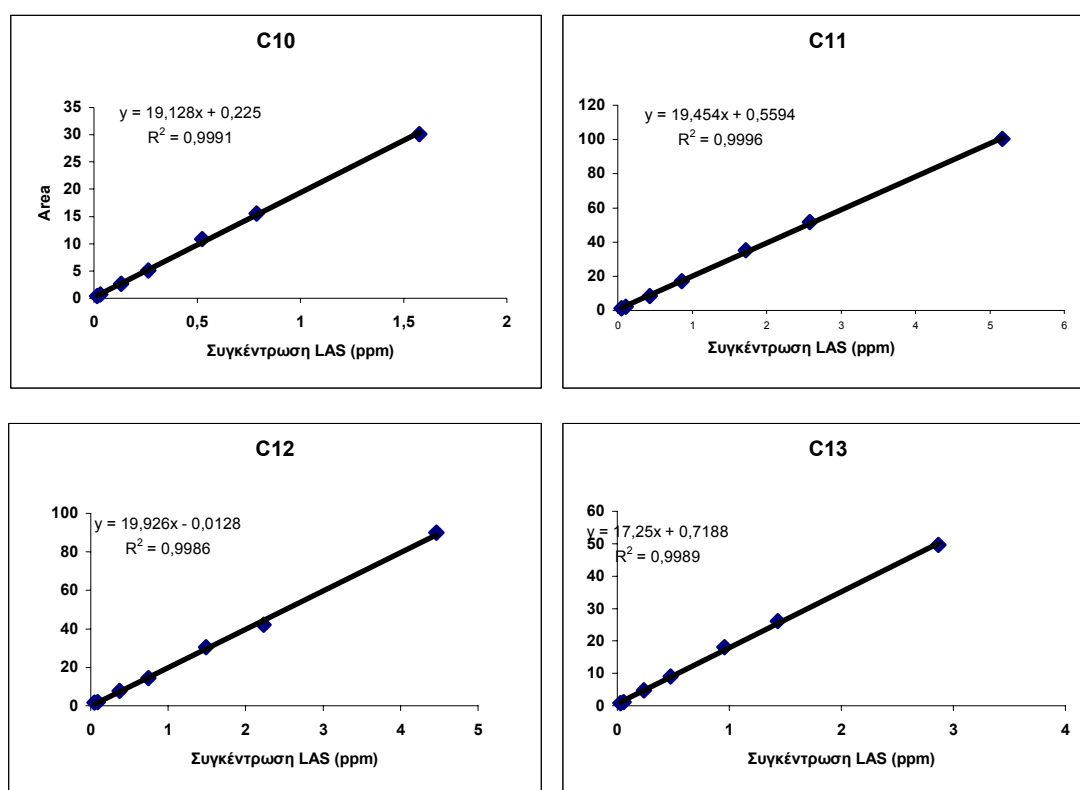
Οι μέσοι όροι των ανακτήσεων μειώνονται καθώς αυξάνει η ανθρακική αλυσίδα της κάθε ομόλογου ομάδας και στις τρεις περιπτώσεις. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στη μέθοδο εκχύλισης με RP-18 Select-B, λόγω της ισχυρότερης πρόσδεσης των ανώτερων ομόλογων ομάδων στο προσροφητικό υλικό του δίσκου (Marcomini et al., 1987). Ένα άλλο σημείο όπου μπορεί να υπάρξουν απώλειες είναι κατά τη διήθηση των δειγμάτων όπου υπάρχει πιθανότητα προσρόφησης των LAS στα σωματίδια που κατακρατούνται στο φίλτρο (Sarrazin et al., 1997).

Όπως τελικά προκύπτει και οι δύο μέθοδοι ανάλυσης που αφορούν την υδατική και σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας, περιλαμβάνουν διαδικασίες εκχύλισης που χρειάζονται ιδιαίτερη προσοχή για την επίτευξη ικανοποιητικών ποσοστών ανάκτησης και μπορούν να δώσουν χρωματογραφήματα με διακριτές κορυφές που διευκολύνουν τον ποιοτικό και κατά συνέπεια τον ποσοτικό προσδιορισμό των LAS στην HPLC. Το μόνο μειονέκτημα ειδικά στη μέθοδο που αφορά τη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας θα μπορούσε να είναι ο μεγαλύτερος πειραματικός χρόνος ανάλυσης, όμως παρόλο που θα αναμένονταν μικρότερα ποσοστά ανάκτησης λόγω των περισσότερων σταδίων μέχρι το τελικό στάδιο, αυτό δεν ισχύει.

2.3.6 Υπολογισμός του Ορίου Ανίχνευσης και Ορίου Ποσοτικοποίησης

Το όριο ανίχνευσης (**limit of detection, LOD**) αποτελεί την ελάχιστη συγκέντρωση των LAS, η οποία μπορεί να ανιχνευθεί με καθορισμένη στάθμη εμπιστοσύνης. Το πολλαπλάσιο της τυπικής απόκλισης σύμφωνα με το οποίο το ελάχιστο αναλυτικό σήμα μπορεί να γίνει αντιληπτό για όλες τις χρωματογραφικές αναλύσεις θα θεωρηθεί 3 και για στάθμη εμπιστοσύνης > 95% (Stephanou et al., 2000; Kaiser, 1987; Long et al., 1983).

Για τον προσδιορισμό του ορίου ανίχνευσης αναλύθηκαν στην HPLC, οκτώ συνεχή πρότυπα διαλύματα LAS (C₁₀-C₁₃) της ίδιας συγκέντρωσης 2.433 ppm. Η συγκέντρωση της κάθε ομόλογου ομάδας υπολογίστηκε χωριστά με τη χρήση καμπύλης αναφοράς μετά από διαδοχικές μετρήσεις πρότυπων διαλυμάτων διαφορετικών συγκεντρώσεων σε LAS(C₁₀-C₁₃) και συγκεκριμένα 0.292, 0.584, 2.433, 4.866, 9.733, 14.599 και 29.198 ppm (Σχήμα 2.11 και Πίνακας 2.6).



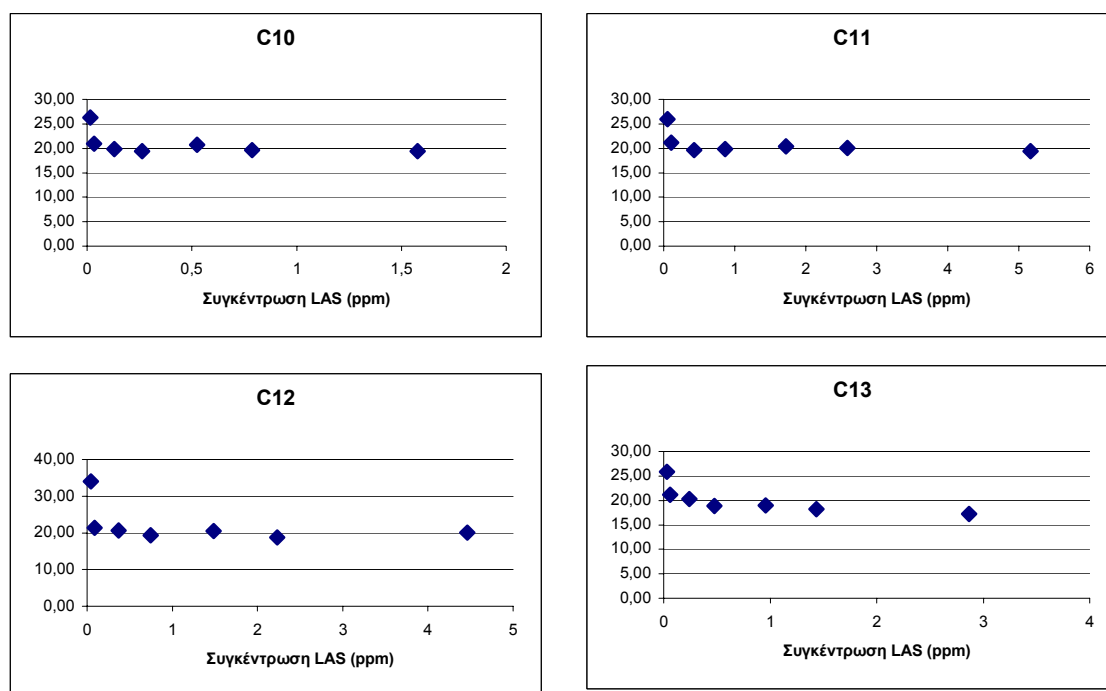
Σχήμα 2.11 Καμπύλη αναφοράς για κάθε ομόλογο ομάδα LAS.

Αριθμός μετρήσεων	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃
	ppm (Loop)	ppm (Loop)	ppm (Loop)	ppm (Loop)
1	0.144	0.461	0.391	0.242
2	0.138	0.430	0.364	0.251
3	0.144	0.441	0.391	0.247
4	0.142	0.430	0.369	0.239
5	0.159	0.441	0.364	0.225
6	0.159	0.425	0.359	0.220
7	0.149	0.446	0.375	0.242
8	0.159	0.451	0.391	0.225
Τυπική Απόκλιση	0.009	0.012	0.014	0.011
% CV	5.77	2.74	3.63	4.86
LOD	0.027	0.036	0.041	0.034
LOQ	0.090	0.121	0.136	0.115

Πίνακας 2.6 Υπολογισμός ορίου ανίχνευσης και ορίου ποσοτικοποίησης του οργάνου για κάθε ομόλογο LAS συνολικής συγκέντρωσης πρότυπου διαλύματος 2.433 ppm.

Για τον ορισμό της δυναμικής περιοχής της αναλυτικής μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε θα πρέπει να προσδιορισθεί η περιοχή η οποία εκτείνεται από τη μικρότερη συγκέντρωση στην οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί ποσοτική μέτρηση και αναφέρεται ως **όριο ποσοτικοποίησης (limit of quantitation-LOQ)** έως τη συγκέντρωση στην οποία η καμπύλη βαθμονόμησης αποκλίνει από τη γραμμικότητα και αναφέρεται ως **όριο γραμμικότητας (limit of linearity-LOL)**.

Όσον αφορά το όριο ποσοτικοποίησης (limit of quantitation-LOQ), το κατώτερο όριο ποσοτικών μετρήσεων θα θεωρηθεί ότι είναι δεκαπλάσιο της τυπικής απόκλισης της ελάχιστης ποσότητας που μπορεί να μετρηθεί στο όργανο και φαίνεται στον Πίνακα 2.7 (Skoog, Holler, Nieman, 2002). Το όριο γραμμικότητας δεν θεωρήθηκε σκόπιμο να προσδιορισθεί γιατί στην περιοχή γραμμικότητας βρέθηκαν όλες οι τιμές μέτρησης των δειγμάτων. Η παραπάνω δυναμική περιοχή φαίνεται στο Σχήμα 2.12.



Σχήμα 2.12 Δυναμική περιοχή της αναλυτικής μεθόδου.

Οι τιμές LOD και LOQ εκτιμούνται στον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των δειγμάτων δεδομένου ότι οι συγκεντρώσεις ειδικά στα αέρια και θαλάσσια δείγματα είναι σε πολλές περιπτώσεις πολύ χαμηλές. Όσον αφορά τα υδατικά δείγματα, λαμβάνοντας υπόψη την ποσότητα της κάθε ομόλογου ομάδας που πρέπει να βρίσκεται στο τελικό έκλουσμα πριν την εισαγωγή του δείγματος στο χρωματογράφο, την ανάκτηση της μεθόδου και δεδομένου ότι ο αρχικός όγκος όλων των δειγμάτων ήταν 250 ml υπολογίστηκαν οι αρχικές συγκεντρώσεις των LAS στις οποίες πρέπει να βρίσκονται, ώστε να ανιχνευθούν από τη HPLC ενώ για τα δείγματα των αερολυμάτων, επειδή η ποσότητα του αέρα κατά τις δειγματοληψίες δεν ήταν ίδια, υπολογίστηκαν οι αρχικές ποσότητες στις οποίες πρέπει να βρίσκονται στο τελικό έκλουσμα, λαμβάνοντας και πάλι υπόψη την ανάκτηση της μεθόδου για τα GFF και PUF χωριστά (Πίνακας 2.7).

Κατηγορία ομόλογων	GFF		PUF		ΥΔΑΤΙΚΗ ΦΑΣΗ	
	LOD (ng)	LOQ (ng)	LOD (ng)	LOQ (ng)	LOD (μg/l)	LOQ (μg/l)
C ₁₀	29.25	94.44	28.81	96.05	0.116	0.387
C ₁₁	38.70	130.10	40.77	137.03	0.160	0.538
C ₁₂	46.70	154.89	47.18	156.50	0.194	0.645
C ₁₃	42.08	142.33	41.21	139.39	0.167	0.565

Πίνακας 2.7 Όριο ανίχνευσης και όριο ποσοτικοποίησης των δειγμάτων της σωματιδιακής φάσης στην ατμόσφαιρα και της υδατικής φάσης.

2.3.7 Έλεγχος της επαναληψιμότητας και αναπαραγωγιμότητας

Στην αναλυτική διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν αναγκαίος ο έλεγχος της επαναληψιμότητας και της αναπαραγωγιμότητας για τη διασφάλιση της ποιότητας των αποτελεσμάτων. Η **επαναληψιμότητα (repeatability)** αποτελεί το βαθμό αμοιβαίας συμφωνίας μεταξύ των δεδομένων τα οποία λαμβάνονται με τον ίδιο τρόπο και περιγράφει τη μεταβλητότητα μεταξύ των αριθμητικών τιμών ενός αριθμού επαναλαμβανόμενων μετρήσεων που λαμβάνονται με την ίδια ακριβώς αναλυτική μέθοδο την ίδια χρονική περίοδο. Η **αναπαραγωγιμότητα (reproducibility)** περιγράφει τη μεταβλητότητα που παρουσιάζουν οι μετρήσεις, όταν το ίδιο δείγμα αναλυθεί σε διαφορετικές χρονικές περιόδους, χρησιμοποιώντας και πάλι την ίδια αναλυτική μέθοδο. Στα κριτήρια αξιολόγησης περιλαμβάνεται η απόλυτη τυπική απόκλιση, ο συντελεστής μεταβλητότητας (CV) και η μεταβλητότητα ή διακύμανση (variance) (Stephanou et al., 2000; Μανδαλάκης, 2002). Στην παρούσα εργασία η διασπορά των τιμών εκφράζεται με το συντελεστή μεταβλητότητας (Coefficient of Variation-CV). Για τον έλεγχο της επαναληψιμότητας της μεθόδου αναλύθηκαν με την ίδια ακριβώς αναλυτική μέθοδο τρία τυφλά δείγματα GFF την ίδια ημέρα στα οποία είχε τοποθετηθεί η ίδια ακριβώς ποσότητα μίγματος LAS. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 2.8.

Αριθμός δειγμάτων	C ₁₀ (ng)	C ₁₁ (ng)	C ₁₂ (ng)	C ₁₃ (ng)
1	29.09	93.20	75.98	44.96
2	27.53	87.95	70.76	41.96
3	33.03	95.23	78.61	47.92
Μέσος όρος	29.88	92.13	75.12	44.95
Τυπική Απόκλιση	2.83	3.76	3.99	2.98
% CV	9.49	4.08	5.32	6.63

Πίνακας 2.8 Επαναληψιμότητα μετρήσεων κατά την ανάλυση των LAS σε ένα δείγμα GFF.

Για τον έλεγχο της αναπαραγωγιμότητας του οργάνου πραγματοποιήθηκαν 13 ενέσεις πρότυπου μίγματος LAS της ίδιας συγκέντρωσης 41.36 ppm και της ίδιας χρωματογραφικής μεθόδου ανάλυσης σε διάστημα τεσσάρων μηνών. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται στον Πίνακα 2.9.

Αριθμός δειγμάτων	C ₁₀ (Area)	C ₁₁ (Area)	C ₁₂ (Area)	C ₁₃ (Area)
1	40.1	141.8	121.1	74.7
2	40.7	141.4	121.9	74.0
3	41.2	142.4	121.2	74.8
4	41.0	144.7	123.8	75.7
5	40.3	140.8	120.1	73.9
6	41.0	142.5	119.9	73.1
7	40.2	141.0	119.4	74.5
8	41.1	140.9	119.5	74.1
9	40.8	140.8	120.8	74.5
10	40.7	141.7	120.1	73.8
11	41.0	142.5	119.9	73.1
12	40.7	141.7	120.1	73.8
13	40.3	140.8	120.1	73.9
Μέσος Όρος	40.7	141.8	120.6	74.1
Τυπική Απόκλιση	0.37	1.09	1.20	0.71
% CV	0.90	0.77	0.99	0.95

Πίνακας 2.9 Αναπαραγωγιμότητα τιμών πρότυπου μίγματος των LAS, συγκέντρωσης 41.36 ppm σε διάφορες χρονικές περιόδους.

Ο συντελεστής μεταβλητότητας κατά τον έλεγχο επαναληψιμότητας της μεθόδου ήταν μεγαλύτερος της επαναληψιμότητας του οργάνου και αυτό κρίνεται λογικό λόγω αύξησης της πιθανότητας των τυχαίων σφαλμάτων που μπορούν να συμβούν κατά την πορεία όλης της ανάλυσης. Η τυπική απόκλιση και ο συντελεστής μεταβλητότητας (CV) του πίνακα 2.10 δείχνει ότι στο χρονικό διάστημα των 4 μηνών που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις, το όργανο ανταποκρίνεται με πολύ ικανοποιητικό τρόπο στη συγκεκριμένη συγκέντρωση πρότυπου μίγματος.

Γενικά σε όλες τις παραπάνω μετρήσεις, τόσο η επαναληψιμότητα, όσο και η αναπαραγωγιμότητα θεωρούνται πολύ ικανοποιητικές για το είδος των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν.

2.3.8 Ανάλυση τυφλών δειγμάτων

Για την ορθή εξασφάλιση των αποτελεσμάτων ήταν απαραίτητο παράλληλα με τα πραγματικά δείγματα να γίνει ανάλυση τυφλών δειγμάτων για κάθε κατηγορία, ώστε να γίνει εκτίμηση της πιθανής παρουσίας LAS στα φίλτρα GFF ή στα PUF πριν τη χρήση τους και του βαθμού εξωγενούς επιμόλυνσης του δείγματος κατά τη διάρκεια των διαφόρων σταδίων της χημικής ανάλυσης. Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο Κεφάλαιο 2.2 τα δείγματα μεταχειρίστηκαν με ιδιαίτερη προσοχή σε όλα τα στάδια ανάλυσης, με σχολαστικό καθαρισμό των δειματοληπτικών μέσων πριν από κάθε δειματοληψία, ενώ για όλες τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκαν διαλύτες υψηλής καθαρότητας. Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στα υαλικά τα οποία διαχωρίστηκαν από άλλες κοινές χρήσεις λόγω του φόβου επιμόλυνσης από απορρυπαντικά.

Στην περίπτωση των αερολυμάτων τα τυφλά δείγματα ήταν φίλτρα GFF για τη σωματιδιακή φάση και τη σωματιδιακή κατανομή, PUF, ενώ στην περίπτωση της υδατικής φάσης ήταν 250 ml νερό Milli-Q τα οποία αναλύθηκαν με τον ίδια ακριβώς μέθοδο όπως και τα πραγματικά. Όσον αφορά τα GFF έγιναν αναλύσεις κάθε φορά που άλλαζε η παρτίδα παραλαβής και συγκεκριμένα μετά από πύρωση τους σε φούρνο στους 500°C. Οι αναλύσεις των τυφλών στα PUF γίνονταν κατά τακτά χρονικά διαστήματα και συγκεκριμένα ένα δείγμα από ένα μέρος αυτών τα οποία πλένονταν και εκχυλίζονταν κάθε φορά ταυτόχρονα. Στον Πίνακα 2.10 αναφέρονται ενδεικτικά οι μέσες τιμές των ποσοτήτων LAS που βρέθηκαν για όλα τα είδη τυφλών δειγμάτων που αναλύθηκαν.

Κατηγορία ομόλογου	GFF (ng/sample)	GFF(Cascade) (ng/sample)	PUF (ng/sample)	Υδατική φάση (μg/l)
C ₁₀	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
C ₁₁	< LOQ	244.3	355.1	< LOQ
C ₁₂	< LOQ	312.1	269.9	< LOQ
C ₁₃	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ

Πίνακας 2.10 Ποσότητες των ομόλογων LAS στα τυφλά δείγματα. (< LOQ: Κάτω από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου ανάλυσης).

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 2.10 οι ποσότητες των διαφόρων ομόλογων ομάδων LAS στα τυφλά δείγματα των GFF και της υδατικής φάσης ήταν μη ανιχνεύσιμες. Στα PUF υπήρχε μία μετρήσιμη ποσότητα και αυτό μπορεί να οφείλεται αφενός μεν στη μεγαλύτερη προσροφητική τους ικανότητα πιθανόν από την ατμόσφαιρα στο χώρο του εργαστηρίου και αφετέρου στην αρχική προέλευση τους που πιθανόν περιείχαν ίχνη απορρυπαντικού παρόλο τον σχολαστικό καθαρισμό τους και την συνεχή χρήση πάντα των ίδιων για όλα τα δείγματα. Όσον αφορά το ομόλογο C₁₀ ήταν μη ανιχνεύσιμο σε όλα τα τυφλά, λόγω ίσως της μεγαλύτερης διαλυτότητας του στους πολικούς διαλύτες. Οι τιμές των παραπάνω τυφλών που είχαν βρεθεί από κάθε παρτίδα καθαρισμού αφαιρέθηκαν από τις πραγματικές συγκεντρώσεις.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

3

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

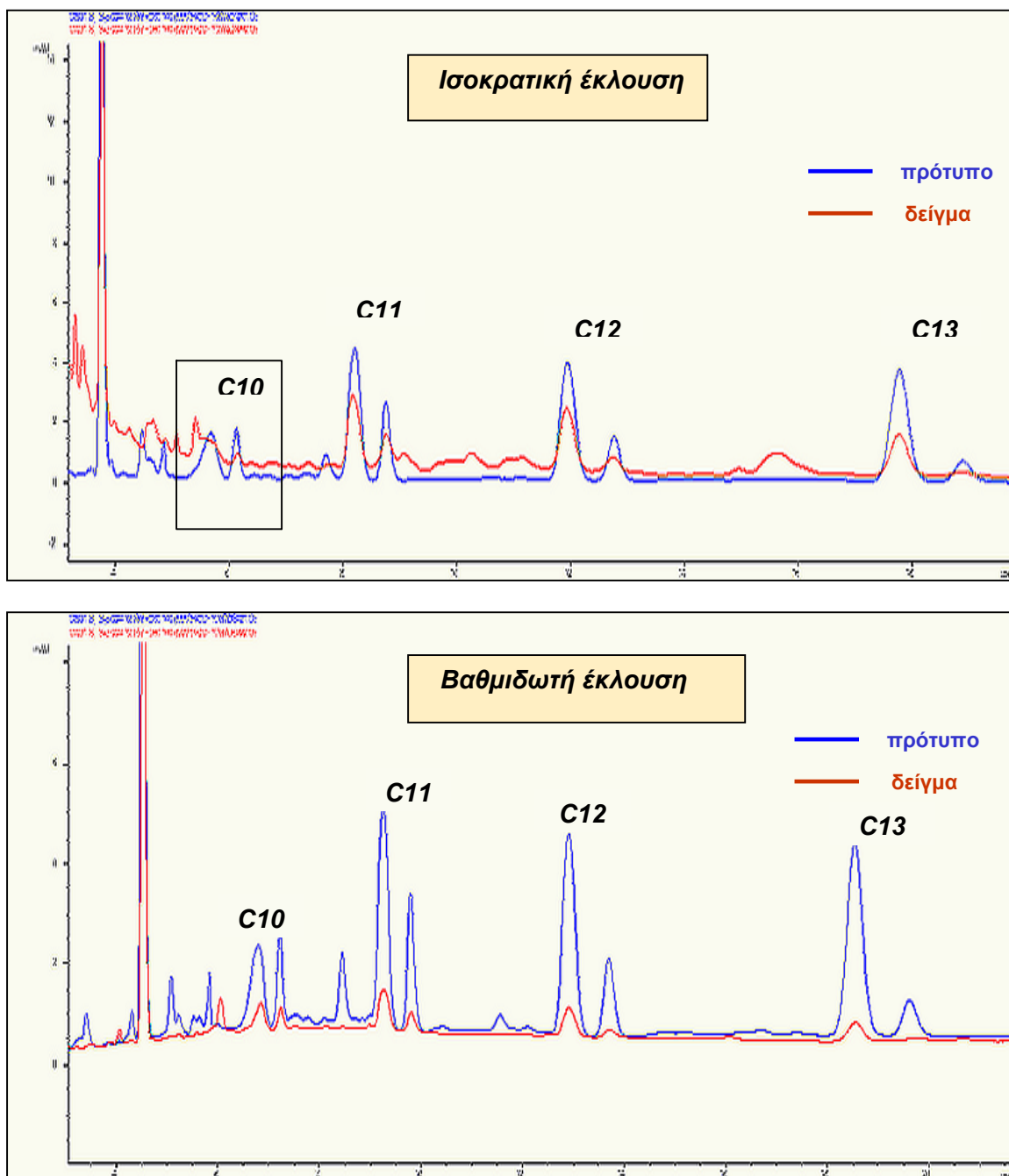
Για την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό όλων των ομόλογων ομάδων LAS στα διάφορα περιβαλλοντικά δείγματα εκτός του δεδομένου ότι απαιτούνται πολύ ευαίσθητα αναλυτικά όργανα το ενδιαφέρον στράφηκε στην βελτιστοποίηση ήδη υπάρχοντων μεθόδων όσον αφορά την ανάλυση της υδατικής φάσης και στην ανάπτυξη νέας μεθόδου όσον αφορά την ανάλυση των αερολυμάτων. Στο Κεφάλαιο αυτό αναπτύσσονται οι προσπάθειες που έγιναν μέχρι την κατάληξη στις τελικές μεθόδους ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν και περιγράφηκαν ήδη στο Κεφάλαιο 2.

3.1 Βελτιστοποίηση της Αναλυτικής Μεθόδου

Η μέθοδος ανάλυσης των LAS που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία για περιβαλλοντικά δείγματα της υδατικής φάσης, έχει περιγραφεί λεπτομερώς στο Κεφάλαιο 2.3.2.1. Αυτή η μέθοδος βασίστηκε στο συνδυασμό διαφόρων τεχνικών που έχουν εφαρμοσθεί σε προγενέστερες μελέτες με τη διαφορά ότι έγινε προσπάθεια τροποποίησης της, έτσι ώστε να υπάρχει καλύτερος διαχωρισμός των ομόλογων ομάδων και να επιτευχθούν όσο το δυνατόν καλύτερα ποσοστά ανάκτησης. Επειδή η πολικότητα είναι σημαντικός παράγοντας της αλληλεπίδρασης του διαλύτη με τα προς διαχωρισμό συστατικά, στη χρωματογραφική ανάλυση δοκιμάστηκε σαν εκλουστικό μέσο μίγμα 75% ακετονιτρίλιου και 25% νερού Milli-Q στο οποίο προστεθεί 10% NaClO_4 με καθαρό ακετονιτρίλιο (Lichrosolve) σε διάφορες περιεκτικότητες, μέχρι επιτεύξεως της επιθυμητής τιμής του παράγοντα χωρητικότητας, του παράγοντα εκλεκτικότητας, και την επιλογή του κατάλληλου προγράμματος έκλουσης.

Οι αρχικές μετρήσεις στην χρωματογραφική ανάλυση έγιναν με ισοκρατική έκλουση της κινητής φάσης σε διάφορες συγκεντρώσεις και σε διαφορετικούς χρόνους με αλλαγή των χρόνων ροής. Όμως φάνηκε ότι όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του υδατικού διαλύματος στην κινητή φάση, οι ομόλογες ομάδες των LAS εμφανίζονται αρκετά γρήγορα και δεν διακρίνονται οι κορυφές πολύ καθαρά λόγω άλλων προσμίξεων και συγκεκριμένα το ομόλογο C_{10} δεν ήταν ευκρινές στο χρωματογράφημα σε καμία από αυτές λόγω άλλων παρεμποδίσεων.

Στη συνέχεια έγιναν αναλύσεις με βαθμιδωτή έκλυση σε διάφορα προγράμματα που αφορούσαν τη σύσταση της κινητής φάσης. Στο Σχήμα 3.1 φαίνεται η σύγκριση μιας ισοκρατικής έκλυσης με σύσταση κινητής φάσης (30% ACN –70% υδατικό διάλυμα ACN) και μίας βαθμιδωτής με το τελικό πρόγραμμα που αναπτύχθηκε στο Κεφ.2.3.3.1 ενός δείγματος από την Βθμια καθίζηση της Μονάδας Επεξεργασίας Λυμάτων του Ηρακλείου.



Σχήμα 3.1 Χρωματογραφική ανάλυση ενός υδατικού δείγματος με την ισοκρατική και τη βαθμιδωτή μέθοδο έκλυσης αντίστοιχα.

3.2 Ανάπτυξη της Αναλυτικής Μεθόδου

Η μέθοδος ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των LAS στα αερολύματα περιγράφηκε λεπτομερώς στο Κεφάλαιο 2.3.2.2. Επειδή δεν υπήρχαν προγενέστερες μελέτες για τον παραπάνω προσδιορισμό, έγιναν διάφοροι συνδυασμοί τεχνικών ώστε να καταλήξουμε στη τελική μέθοδο. Αρχικά έγινε εκχύλιση του δείγματος σε συσκευή Soxhlet με διαλύτη ακετόνη για 24 ώρες. Στη συνέχεια έγινε απόσταξη του εκχυλίσματος υπό κενόν μέχρι την παραμονή στη σφαιρική φιάλη μικρής ποσότητας αυτού, προσθήκη 100ml νερού Milli-Q με 10% NaCl και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε η ίδια μέθοδος ανάλυσης που εφαρμόστηκε για τα υδατικά δείγματα και περιγράφεται λεπτομερώς στο Κεφ.2.3.2.1. Από την χρωματογραφική ανάλυση σε διάφορα μήκη κύματος ($\lambda=224.12, 254.11, 210.8, 200.16, \text{ και } 195.10 \text{ nm}$) διαπιστώθηκε η μέγιστη απορρόφηση των LAS στα 224.12 nm.

Τα βασικά προβλήματα της παραπάνω μεθόδου ήταν το μεγάλο πλήθος οργανικών ενώσεων που παρουσιάστηκαν στο χρωματογράφημα και ειδικά στην έναρξη με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση στη ταυτοποίηση των ομόλογων ομάδων και ειδικότερα στα ομόλογα C₈ και C₁₀, μία διαταραχή της "base line", όπως επίσης και το μικρό ποσοστό ανάκτησης για όλα τα ομόλογα. Όσον αφορά τις ενώσεις που παρεμπόδιζαν την ευκρινή εμφάνιση των ομόλογων ομάδων LAS στο χρωματογράφημα αρχικά έγινε διερεύνηση αν ήταν χουμικές. Η ανάλυση πρότυπου μίγματος έδειξε ότι πιθανότατα δεν ήταν χουμικές αλλά άλλες πολικές οργανικές ενώσεις. Αλλαγή στο πρόγραμμα της βαθμιδωτής έκλουσης σε ένα μεγάλο αριθμό αναλύσεων και συγκεκριμένα στη σύσταση της κινητής φάσης με αύξηση του ποσοστού της υδατικής φάσης κατά την έναρξη της έκλουσης, ώστε οι πολικές οργανικές που παρεμποδίζουν να εμφανίζονται όσον το δυνατόν πιο γρήγορα, αλλαγή στον ρυθμό ροής και στο μήκος κύματος, και πάλι δεν έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα. Στο Σχήμα 3.2 φαίνονται ενδεικτικά δύο χρωματογραφήματα από το ίδιο δείγμα αέρα (με GFF) όπου στο ένα είχε γίνει προσθήκη γνωστής ποσότητας πρότυπου μίγματος ομόλογων LAS (additional standard) και τα οποία αναλύθηκαν με το πρόγραμμα έκλουσης που χρησιμοποιήθηκε και στα υδατικά δείγματα.



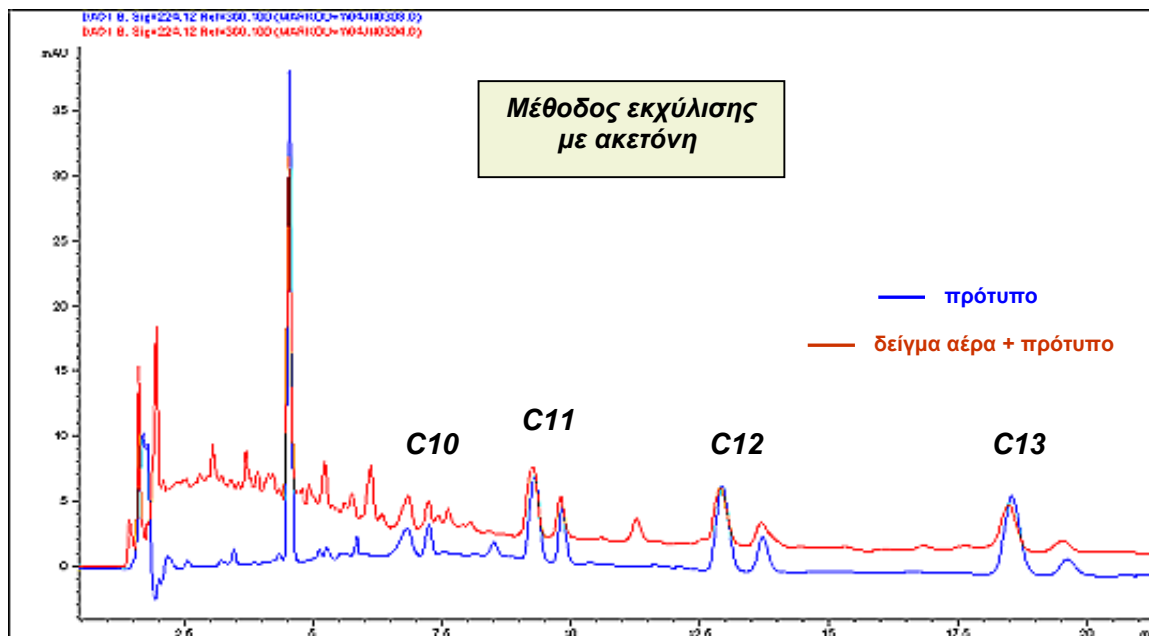
Σχήμα 3.2 Δείγμα αέρα και δείγμα αέρα με πρότυπο μίγμα ομόλογων LAS σαν “additional standard” με την μέθοδο εκχύλισης των υδατικών δειγμάτων.

Για την διαπίστωση αν είχαν απομείνει τυχόν υπολείμματα απορρυπαντικού στα υαλικά σε όλη την αναλυτική διαδικασία, η συσκευή εκχύλισης Soxhlet πλύθηκε με ακετόνη, η οποία στη συνέχεια εξατμίσθηκε σε ρεύμα αζώτου, έγινε διάλυση των υπολειμμάτων με 2ml SDS και στη συνέχεια έγινε ανάλυση στην HPLC. Το αποτέλεσμα της ανάλυσης βρέθηκε αρνητικό.

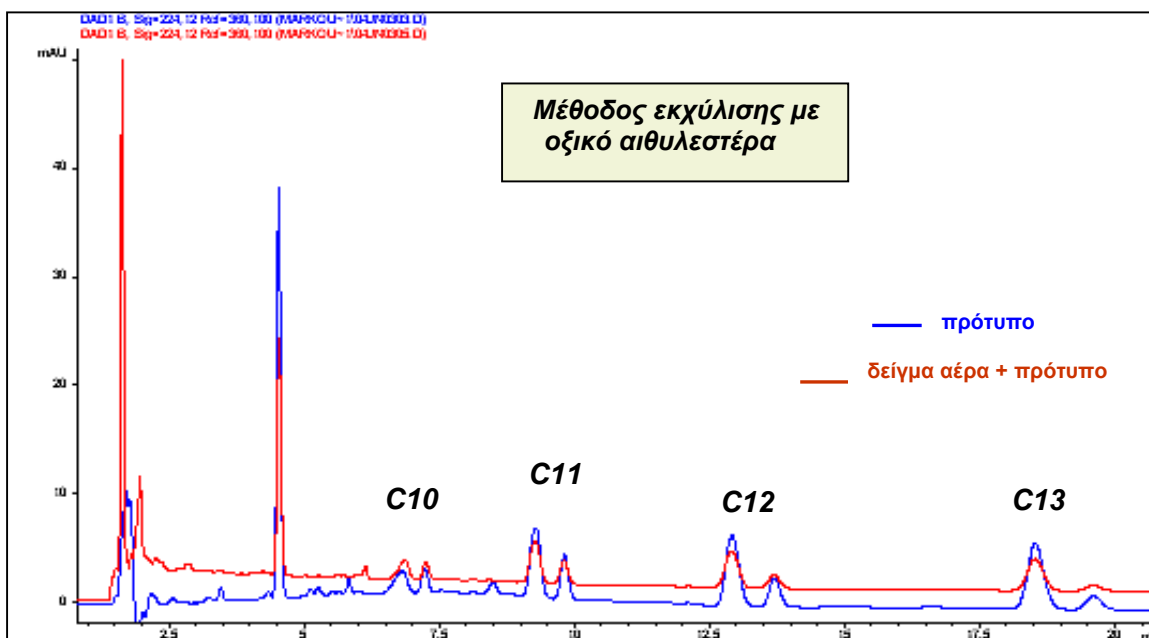
Μετά τα παραπάνω οι προσπάθειες στράφηκαν στην αλλαγή της μεθόδου εκχύλισης όπου αρχικά χρησιμοποιήθηκε σαν διαλύτης στη συσκευή Soxhlet, ο οξικός αιθυλεστέρας (Ethyl acetate, Lichresol) αντί για ακετόνη και έγινε εκχύλιση για 24 ώρες. Στη συνέχεια έγινε απόσταξη του εκχυλίσματος υπό κενόν μέχρι την παραμονή στη σφαιρική φιάλη μικρής ποσότητας αυτού, προσθήκη 100ml νερού Milli-Q με 10% NaCl και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε η ίδια μέθοδος ανάλυσης και το ίδιο πρόγραμμα βαθμιδωτής έκλουσης που εφαρμόστηκε για τα υδατικά δείγματα. Τα αποτελέσματα της χρωματογραφικής ανάλυσης ήταν εμφανώς καλύτερα από αυτά της προηγούμενης με ακετόνη.

Η τελική μέθοδος εκχύλισης που δοκιμάστηκε και εφαρμόστηκε τελικά στην παρούσα διατριβή για όλα τα δείγματα των αερολυμάτων ήταν εκχύλιση στην συσκευή Soxhlet με μεθανόλη, στη συνέχεια εκχύλιση του δείγματος σε Cartridge SAX, σε Select-B, κ.λ.π και περιγράφεται λεπτομερώς στο Κεφάλαιο 2.3.2.2.

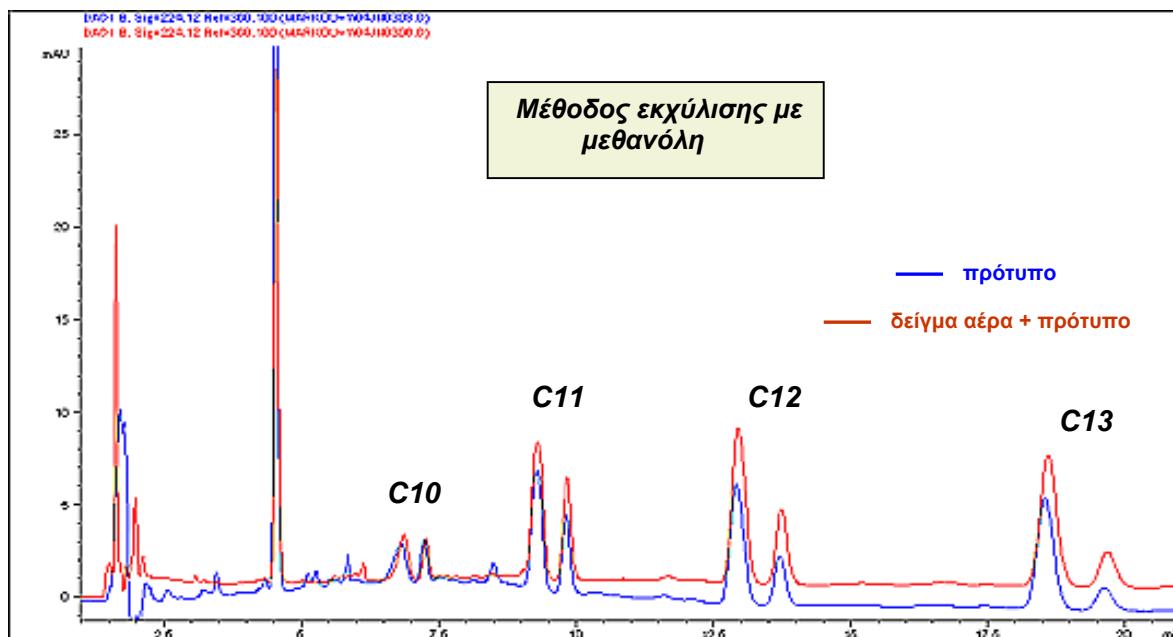
Στο Σχήμα 3.3 που ακολουθεί φαίνονται τα χρωματογραφήματα των τριών μεθόδων χωριστά και η σύγκριση μεταξύ τους για το ίδιο δείγμα αέρα με GFF στο οποίο είχε προστεθεί και πρότυπο μίγμα όλων των ομόλογων ομάδων LAS.



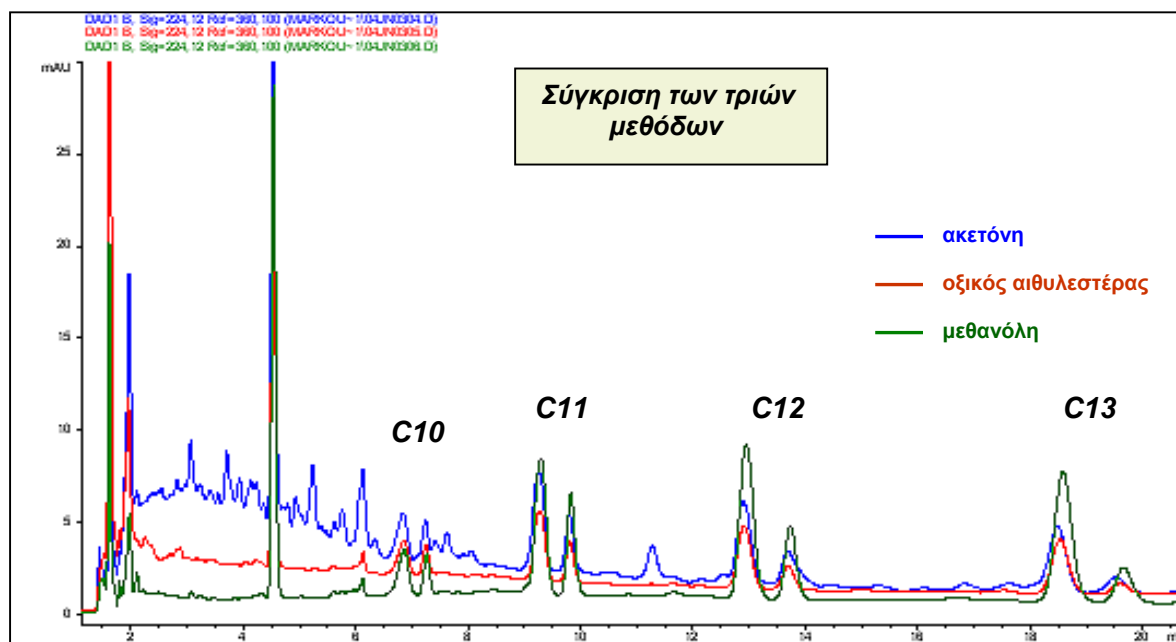
(α)



(β)



(γ)



(δ)

Σχήμα 3.3 (α): Εκχύλιση με διαλύτη ακετόνη, (β): Εκχύλιση με διαλύτη οξικό αιθυλεστέρα (γ): Εκχύλιση με διαλύτη μεθανόλη, (δ): Σύγκριση των χρωματογραφημάτων των τριών προηγούμενων μεθόδων.

Τα ποσοστά ανάκτησης των παραπάνω μεθόδων φαίνονται στον Πίνακα 3.1

Ομόλογα LAS	% Ανάκτηση		
	Acetone	Ethylacetate	Methanol
C ₁₀	93.3	89.6	94.7
C ₁₁	85.7	82.4	89.0
C ₁₂	73.9	70.6	85.8
C ₁₃	71.1	68.9	79.6

Πίνακας 3.1 Ποσοστά ανάκτησης των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των ομόλογων ομάδων LAS στα αερολύματα.

Συμπεράσματα

Κατά την έκλουση των δειγμάτων από τα Cartridge, Select-B παρατηρήθηκε μία αύξηση του ποσοστού ανάκτησης όταν προστέθηκαν επί πλέον 5 ml ακετόνης, σε ποσοστό 6-8 % για την κάθε ομόλογο ομάδα και αυτή η μέθοδος έκλουσης εφαρμόστηκε τόσο στα υδατικά όσο και στα δείγματα των αερολυμάτων.

Κατά την χρωματογραφική ανάλυση των υδατικών δειγμάτων, εφαρμόστηκε το πρόγραμμα της βαθμιδωτής έκλουσης, εφαρμόζοντας κατά την έναρξη μεγαλύτερο ποσοστό υδατικού διαλύματος στην κινητή φάση με αποτέλεσμα την γρήγορη εμφάνιση άλλων προσμίξεων που παρεμποδίζουν στο χρωματογράφημα ιδιαίτερα στους χρόνους κατακράτησης των C₈ και C₁₀.

Όσον αφορά τη σύγκριση των μεθόδων εκχύλισης για τα αέρια δείγματα με ακετόνη και οξικό αιθυλεστέρα, το μεν χρωματογράφημα με τον οξικό αιθυλεστέρα ήταν καλύτερο, υπήρχε καλύτερος διαχωρισμός των ομόλογων ομάδων και του εσωτερικού πρότυπου, καλύτερη μορφή της "base line", είχε όμως το μικρότερο ποσοστό ανάκτησης. Όπως φαίνεται από το σχήμα 3.3 (δ) το χρωματογράφημα με την μέθοδο που τελικά εφαρμόστηκε ήταν αυτό στο οποίο επιτεύχθηκε καλύτερος διαχωρισμός των ομόλογων ομάδων, μεγαλύτερη ευκολία και ακρίβεια στην ολοκλήρωση και όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.1 μεγαλύτερο ποσοστό ανάκτησης.

Το μοναδικό μειονέκτημα της μεθόδου που εφαρμόστηκε, δηλαδή εκχύλιση με μεθανόλη, ήταν ο μεγαλύτερος χρόνος ανάλυσης από τις άλλες δύο και πιθανόν μεγαλύτερο κόστος αν λάβουμε υπόψη τα επί πλέον αντιδραστήρια και κυρίως τα SAX.

3.3 Αποτελέσματα της ανάλυσης των LAS σε υδατικά δείγματα

Στην κατηγορία αυτή αναφέρονται τα δείγματα του υγρού από τις δεξαμενές αερισμού της Μονάδας Επεξεργασίας Λυμάτων Ηρακλείου και τα θαλάσσια δείγματα στα Βόρεια παράλια του Ηρακλείου και Φινοκαλιάς.

Εφαρμόζοντας τον τρόπο δειγματοληψίας και την αναλυτική μέθοδο που ήδη περιγράφηκαν για τα υδατικά δείγματα, πραγματοποιήθηκαν οι δειγματοληψίες που έχουν ήδη αναφερθεί και τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρατίθενται παρακάτω.

3.3.1 Προσδιορισμός των LAS στη Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων

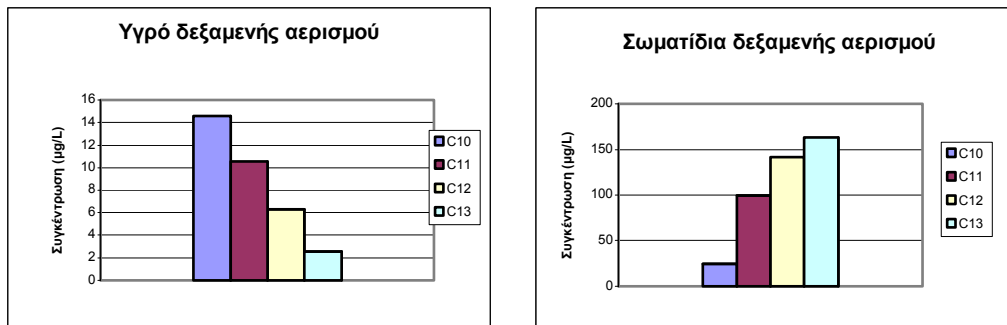
A. Πρώτη δειγματοληψία

Μετά από σημαντικό αριθμό αναλύσεων σε δείγματα υγρού από την Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων πραγματοποιήθηκε η λήψη ενός 48ωρου δείγματος μέσα από μία δεξαμενή αερισμού και σε βάθος 1 m από την επιφάνεια με δοσομετρική αντλία που ελάμβανε δείγμα κάθε μία ώρα (composite). Το pH βρέθηκε 6.67 και η θερμοκρασία του υγρού 15.4°C. Από την επεξεργασία της δειγματοληψίας προέκυψαν δύο δείγματα προς ανάλυση και συγκεκριμένα ένα δείγμα υγρού μετά από διήθηση αυτού από φίλτρο με ίνες γυαλιού glass fiber (GH Polypro) με μέγεθος πόρων 0.45 μm και ένα δείγμα στερεών και αιωρούμενων σωματιδίων που στο εξής θα αναφέρεται συνολικά σαν σωματιδιακή φάση. Στον Πίνακα 3.2 καταγράφονται οι τιμές όλων των ομόλογων LAS και η % ποσοτική σύσταση του κάθε ομόλογου.

Ομόλογα	ΥΓΡΟ	ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ	ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ	ΥΓΡΟ	ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ
LAS	μg/l	μg/l υγρού	μg/g στερεών	%	%
C ₁₀	14.58	24.69	9.76	42.96	5.76
C ₁₁	10.55	99.36	39.27	31.08	23.17
C ₁₂	6.27	141.67	55.99	18.48	33.04
C ₁₃	2.53	163.03	64.44	7.48	38.03
Σύνολο	33.93	428.75	169.46	100	100

Πίνακας 3.2 Συγκεντρώσεις όλων των ομόλογων ομάδων LAS στο κάθε δείγμα της πρώτης δειγματοληψίας.

Στο Σχήμα 3.4 φαίνεται η κατανομή των ομόλογων ομάδων LAS στο κάθε είδος δείγματος για την παραπάνω δειγματοληψία.



Σχήμα 3.4 Κατανομή της συγκέντρωσης των ομόλογων ομάδων LAS στα δείγματα υγρού και σωματιδίων από την δεξαμενή αερισμού της Μονάδας Επεξεργασίας Λυμάτων.

B. Δεύτερη δειγματοληψία

Έγιναν έξι συνεχόμενες 12ωρες δειγματοληψίες (τρεις ημερήσιες και τρεις νυκτερινές) και πάλι στην ίδια δεξαμενή αερισμού με τον ίδιο ακριβώς τρόπο όπως και στην πρώτη. Από την επεξεργασία αυτών προέκυψαν έξι δείγματα υγρού και έξι δείγματα σωματιδίων. Τα πειραματικά δεδομένα της δεύτερης δειγματοληψίας καταγράφονται στον Πίνακα 3.3.

ΔΕΙΓΜΑ	Ημερομηνία	Χρονική περίοδος	Θερμοκρασία υγρού	pH υγρού
ΜΕΛ (N-1)	13-03-03	17:55-07:15	15.5	6.53
ΜΕΛ (H-1)	13-03-03	08:00-17:45	16.2	6.65
ΜΕΛ (N-2)	14-03-03	18:05-07:10	15.6	6.43
ΜΕΛ (H-2)	14-03-03	07:30-16:55	16.8	6.67
ΜΕΛ (N-3)	15-03-03	17:15-07:10	14.3	6.34
ΜΕΛ (H-3)	15-03-03	07:30:16:45	16.1	6.68

Πίνακας 3.3 Πειραματικά δεδομένα υδατικών δειγμάτων της δεύτερης δειγματοληψίας στη Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων.

Οι τιμές όλων των ομόλογων ομάδων LAS στο υγρό και στα σωματίδια της δεξαμενής αερισμού για το κάθε δείγμα αναφέρονται στους Πίνακες 3.4 και 3.5 αντίστοιχα.

Υγρό από την δεξαμενή αερισμού (μg/l)						
Ομόλογα LAS	N-1	H-1	N-2	H-2	N-3	H-3
C ₁₀	24.08	18.12	21.20	18.43	17.69	14.25
C ₁₁	11.70	16.01	14.57	10.62	12.20	8.43
C ₁₂	2.85	5.16	4.42	4.10	3.93	5.79
C ₁₃	1.30	2.84	1.79	1.58	2.11	2.41
Σύνολο	39.93	42.13	41.98	34.73	35.93	30.88

Πίνακας 3.4 Συγκεντρώσεις όλων των ομόλογων ομάδων LAS στα υδατικά δείγματα από την δεξαμενή αερισμού.

Σωματίδια από το υγρό της δεξαμενής αερισμού (μg/g σωματιδίων)						
Ομόλογα LAS	N-1	H-1	N-2	H-2	N-3	H-3
C ₁₀	14.33	17.06	15.17	15.03	14.40	25.99
C ₁₁	61.01	62.07	51.40	51.37	50.76	72.94
C ₁₂	82.40	76.12	64.18	64.10	64.87	73.62
C ₁₃	89.34	81.16	72.52	65.51	67.80	66.74
Σύνολο	247.08	236.40	203.27	196.01	197.84	239.29

Σωματίδια από το υγρό της δεξαμενής αερισμού (μg/l υγρού)						
Ομόλογα LAS	N-1	H-1	N-2	H-2	N-3	H-3
C ₁₀	58.05	88.77	118.37	57.99	121.11	437.94
C ₁₁	247.08	323.03	400.99	198.27	426.92	1229.37
C ₁₂	333.74	396.18	500.63	247.40	545.60	1240.77
C ₁₃	361.82	422.38	565.71	252.82	570.24	1124.72
Σύνολο	1000.70	1230.36	1585.71	756.48	1663.86	4032.81

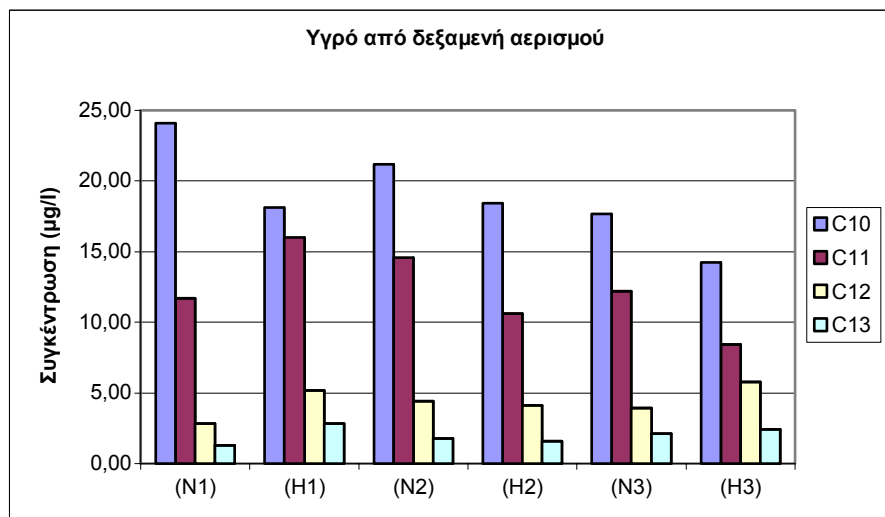
Πίνακας 3.5 Συγκεντρώσεις όλων των ομόλογων ομάδων LAS στα σωματίδια μετά από διήθηση των υδατικών δειγμάτων από την δεξαμενή αερισμού.

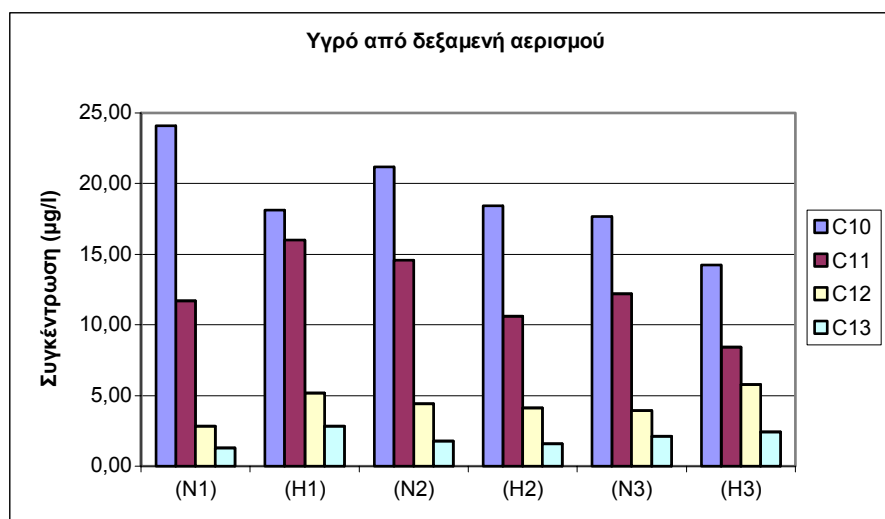
Η % ποσοτική σύσταση των ομόλογων ομάδων στο κάθε δείγμα καταγράφεται στον Πίνακα 3.6.

ΥΓΡΟ (%)				
ΔΕΙΓΜΑ	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃
ΜΕΛ (N-1)	60.29	29.30	7.14	3.27
ΜΕΛ (H-1)	43.02	38.01	12.24	6.73
ΜΕΛ (N-2)	50.49	34.72	10.53	4.26
ΜΕΛ (H-2)	53.07	30.6	11.81	4.52
ΜΕΛ (N-3)	49.26	33.95	10.93	5.86
ΜΕΛ (H-3)	46.13	27.3	18.75	7.82
Μέση τιμή	50.38	32.31	11.90	5.41
SD	5.98	3.95	3.81	1.70
ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΥΔΑΤΙΚΗΣ ΦΑΣΗΣ (%)				
ΔΕΙΓΜΑ	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃
ΜΕΛ (N-1)	5.80	24.69	33.35	36.16
ΜΕΛ (H-1)	7.22	26.25	32.20	34.33
ΜΕΛ (N-2)	7.47	25.29	31.57	35.68
ΜΕΛ (H-2)	7.67	26.21	32.70	33.42
ΜΕΛ (N-3)	7.28	25.66	32.79	34.27
ΜΕΛ (H-3)	10.86	30.48	30.77	27.89
Μέση τιμή	7.71	26.43	32.23	33.62
SD	1.68	2.07	0.93	2.98

Πίνακας 3.6 Η % ποσοτική σύσταση της κάθε ομόλογου ομάδας LAS στα υδατικά δείγματα της δεύτερης δειγματοληψίας.

Στο Σχήμα 3.5 φαίνεται η κατανομή της συγκέντρωσης της κάθε ομόλογου ομάδας LAS στα δείγματα των υγρών και σωματιδίων.



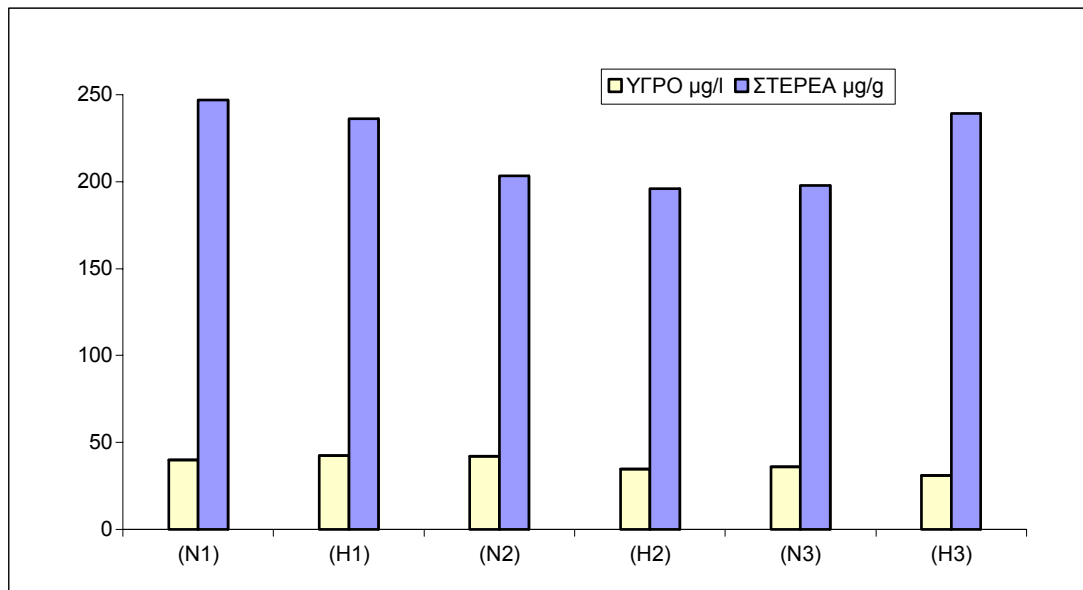


Σχήμα 3.5 Κατανομή της συγκέντρωσης των ομόλογων ομάδων LAS στα δείγματα υγρού και σωματιδίων από την δεξαμενή αερισμού της Μονάδας Επεξεργασίας Λυμάτων.

Οι συγκεντρώσεις του συνόλου των ομόλογων ομάδων LAS για τα παραπάνω δείγματα φαίνονται στον παρακάτω Πίνακα 3.7 και Σχήμα 3.6 αντίστοιχα.

ΔΕΙΓΜΑ	ΥΓΡΟ µg/l	ΣΤΕΡΕΑ µg/l	ΣΤΕΡΕΑ µg/g
ΜΕΛ (N-1)	39.93	1000.70	247.08
ΜΕΛ (H-1)	42.13	1230.36	236.40
ΜΕΛ (N-2)	41.98	1585.71	203.27
ΜΕΛ (H-2)	34.73	756.48	196.01
ΜΕΛ (N-3)	35.93	1663.86	197.84
ΜΕΛ (H-3)	30.88	4032.81	239.29

Πίνακας 3.7 Συγκεντρώσεις του συνόλου των ομόλογων ομάδων LAS για όλα τα υδατικά δείγματα της δεύτερης δειγματοληψίας.



Σχήμα 3.6 Συγκεντρώσεις του συνόλου των ομόλογων LAS για το υγρό και για τα σωματίδια της δεξαμενής αερισμού αντίστοιχα.

Γ. Τρίτη δειγματοληψία

Έγιναν τέσσερις συνεχόμενες 12ωρες δειγματοληψίες (δύο ημερήσιες και δύο νυκτερινές) και πάλι στην δεξαμενή αερισμού με τον ίδιο ακριβώς τρόπο όπως και οι προηγούμενες. Από την επεξεργασία αυτών προέκυψαν τέσσερα δείγματα υγρών μετά από διήθηση αυτών από φίλτρο με ίνες γυαλιού glass fiber (GH Polypro) με μέγεθος πόρων 0.45 µm. Τα σωματίδια δεν αναλύθηκαν καθόσον δεν θεωρήθηκε πλέον αναγκαίο για εξαγωγή συμπερασμάτων. Τα πειραματικά δεδομένα της τρίτης δειγματοληψίας καταγράφονται στον Πίνακα 3.8.

ΔΕΙΓΜΑ	Ημερομηνία	Χρονική περίοδος	Θερμοκρασία υγρού	pH υγρού
ΜΕΛ (H-1)	12-05-03	08:20-18:35	16.5	6.79
ΜΕΛ (N-1)	13-05-03	18:40-07:05	16.2	6.68
ΜΕΛ (H-2)	13-05-03	07:10-18:35	16.6	6.60
ΜΕΛ (N-2)	14-05-03	18:40-08:05	16.8	6.46

Πίνακας 3.8 Πειραματικά δεδομένα υδατικών δειγμάτων της τρίτης δειγματοληψίας στη δεξαμενή αερισμού της Μονάδας Επεξεργασίας Λυμάτων.

Οι τιμές όλων των ομόλογων ομάδων LAS στο υγρό της δεξαμενής αερισμού για το κάθε δείγμα καταγράφονται στον Πίνακα 3.9.

Υγρό από την δεξαμενή αερισμού (µg/l)

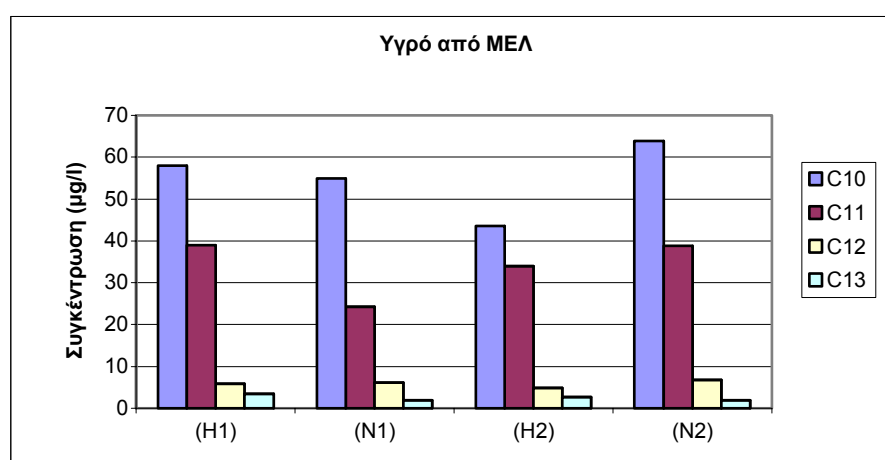
Ομόλογα LAS	H-1	N-1	H-2	N-2
C ₁₀	57.95	54.88	43.58	63.89
C ₁₁	38.98	24.21	33.97	38.87
C ₁₂	5.88	6.18	4.89	6.72
C ₁₃	3.49	1.96	2.71	1.94
Σύνολο	106.30	87.23	85.15	111.42

Πίνακας 3.9 Συγκεντρώσεις όλων των ομόλογων ομάδων LAS στα υδατικά δείγματα από την δεξαμενή αερισμού κατά την τρίτη δειγματοληψία.

Η μέση κατανομή της συγκέντρωσης των ομόλογων ομάδων στο κάθε δείγμα καταγράφεται στον Πίνακα 3.10 και φαίνεται στο Σχήμα 3.7 αντίστοιχα.

ΥΓΡΟ (%)				
ΔΕΙΓΜΑ	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃
ΜΕΛ (H-1)	54.52	36.67	5.53	3.28
ΜΕΛ (N-1)	62.91	27.75	7.08	2.25
ΜΕΛ (H-2)	51.18	39.89	5.74	3.18
ΜΕΛ (N-2)	57.34	34.89	6.03	1.74
Μέση τιμή	56.47	34.87	6.07	2.59
SD	4.97	5.13	0.69	0.74

Πίνακας 3.10 Η % ποσοτική σύσταση της κάθε ομόλογου ομάδας LAS στα υδατικά δείγματα της τρίτης δειγματοληψίας.



Σχήμα 3.7 Κατανομή της συγκέντρωσης των ομόλογων ομάδων LAS στα υδατικά δείγματα από την δεξαμενή αερισμού της ΜΕΛ κατά την τρίτη δειγματοληψία.

Δ. Επεξεργασία δεδομένων – Συμπεράσματα

Στην δεξαμενή αερισμού το μεγαλύτερο ποσοστό των LAS έχει προσροφηθεί στα αιωρούμενα στερεά και στη λάσπη. Η μείωση της συγκέντρωσης τους στην υδατική φάση επηρεάζεται βασικά από την βιοαποδόμηση (Marcomini and Giger, 1988; Brunner et al., 1988). Συγκεκριμένα οι τιμές της συγκέντρωσης του συνόλου των LAS που ήταν διαλυμένα στο νερό κυμάνθηκαν από 30.9-111.4 μg/l ενώ η μέση τιμή της συγκέντρωσης του συνόλου των LAS βρέθηκε 59.1 (SD=31.5) μg/l. Στα σωματίδια του υγρού της δεξαμενής κατά τη δεύτερη δειγματοληψία οι τιμές της συγκέντρωσης του συνόλου των LAS κυμάνθηκαν από 756.5- 4032.8 μg/l με μέση τιμή 1711.1 (SD=1187.9) μg/l και από 196.0-247.1 μg/g με μέση τιμή 219.9 (SD=23.3) μg/g. Οι τιμές αυτές είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με αντίστοιχες άλλων εργασιών σε χώρες της Ευρώπης και αναλυτικά αναφέρονται στο Κεφάλαιο 1.4.7 (Matthijs et al., 1999; Cavalli et al., 1999). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στην δεξαμενή αερισμού που ελήφθησαν τα δείγματα του υγρού η διαταραχή ήταν αρκετά μεγάλη από την περιστροφή των ρότορων με αποτέλεσμα και ποσότητα λάσπης να ανέρχεται στην επιφάνεια. Συνεπώς για τα δείγματα των στερεών, στον όρο "σωματίδια" περιέχεται η συνολική ποσότητα λάσπης και αιωρουμένων σωματιδίων τα οποία διαχωρίστηκαν από το υγρό και αναλύθηκαν συνολικά.

Η κατανομή των ομόλογων ομάδων LAS για τα υδατικά δείγματα σε όλες τις δειγματοληψίες βρέθηκε: $C_{10} > C_{11} > C_{12} > C_{13}$ ενώ των σωματιδίων του υγρού διαφέρει : $C_{13} > C_{12} > C_{11} > C_{10}$ γεγονός που ενισχύει την άποψη ότι τα μικρότερης ανθρακικής αλυσίδας ομόλογα είναι περισσότερο διαλυτά και σταθερά στο νερό, ενώ ταυτόχρονα η βιοαποδόμηση αυξάνει αυξανόμενης της ανθρακικής αλυσίδας (Schoberl et al., 1988; Terzic et al., 1992 ; Waters et al., 1995). Η κατανομή της συγκέντρωσης της κάθε ομόλογου ομάδας LAS στα σωματίδια οφείλεται στο γεγονός ότι υπάρχει μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης των μεγαλύτερης αλυσίδας ομόλογων ομάδων στα σωματίδια (Prats et al., 1993 ; Cavalli et al., 1993).

Η σχετική αναλογία των ομόλογων ομάδων που βρέθηκε στην υδατική φάση κατά την δεύτερη δειγματοληψία είναι η εξής: $C_{10}:C_{11}:C_{12}:C_{13} = 50.38 : 32.31 : 11.90 : 5.41$ με ένα δείκτη άνθρακα αλκυλικής αλυσίδας **10.72** και κατά την τρίτη : $C_{10}:C_{11}:C_{12}:C_{13} = 56.47 : 34.87 : 6.07 : 2.59$ με δείκτη άνθρακα **10.55** τιμές που έχουν μεγάλο βαθμό συσχέτισης με ανάλογες μετρήσεις σε άλλες χώρες της Ευρώπης (Prats et al., 1993 ; Cavalli et al., 1993 ; DiCorcia et al., 1994). Η μέση κατανομή των ομόλογων ομάδων από όλες τις δειγματοληψίες ήταν:

$C_{10}:C_{11}:C_{12}:C_{13} = 53.42 : 33.59 : 8.98 : 4.01$ με δείκτη άνθρακα **10.63**. Η σχετική αναλογία των ομόλογων ομάδων που βρέθηκε στα σωματίδια είναι η εξής: $C_{10}:C_{11}:C_{12}:C_{13} = 7.71 : 26.43 : 32.23 : 33.62$ με δείκτη άνθρακα **11.92** τιμή που έρχεται σε συμφωνία και με ανάλογες μετρήσεις σε άλλες χώρες της Ευρώπης (Berna et al., 1989 ; Cavalli et al., 1993 ; DiCorcia et al., 1994) και είναι αποτέλεσμα μιας μεγαλύτερης προσρόφησης στα μεγαλύτερης ανθρακικής αλυσίδας ομόλογα.

Κατά την διάρκεια των συνεχόμενων δειγματοληψιών δεν υπήρχε μεγάλη διακύμανση στις συγκεντρώσεις του υγρού και των στερεών στη δεξαμενή αερισμού και συγκεκριμένα οι συνολικές συγκεντρώσεις των LAS στο υγρό κυμάνθηκαν από 30.9-42.1 $\mu\text{g/l}$ ενώ των στερεών από 196.0-247.1 $\mu\text{g/g}$ στερεών στη δεύτερη δειγματοληψία, που σημαίνει ότι αφού οι βασικές παράμετροι βιοαποδόμησης και προσρόφησης όπως θερμοκρασία υγρού, pH και οι συνθήκες λειτουργίας παρέμειναν περίπου ίδιες, η μέση εισροή απορρυπαντικών ανά 24ωρο στη Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων ήταν σταθερή όλες τις μέρες της δειγματοληψίας. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι οι δειγματοληψίες ήταν 12ωρες και έγιναν από 07:00-19:00 περίπου, που σημαίνει ότι το κάθε δείγμα είχε μία ομοιογένεια ως προς τη νυκτερινή και ημερήσια κατανάλωση από την πόλη του Ηρακλείου.

Συγκρίνοντας το συνολικό ποσόν των LAS μεταξύ των δειγματοληψιών των τριών χρονικών περιόδων υπάρχει μία αυξητική τάση σε όλες τις μορφές δειγμάτων και αυτό μπορεί να οφείλεται σε αύξηση της κατανάλωσης απορρυπαντικών λόγω της θερινής περιόδου και συνεπώς αύξηση της συγκέντρωσης των LAS στη δεξαμενή αερισμού.

3.3.2 Προσδιορισμός των LAS στο Θαλάσσιο Περιβάλλον

A. Δειγματοληψία στα Βόρεια παράλια του Ηρακλείου και Φινοκαλιάς

Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν στις θαλάσσιες περιοχές που αναλυτικά αναφέρονται στο Κεφάλαιο 2.2.1.2 και συνοπτικά θα αναφέρονται ως Θ-1 (Λιμένας Ηρακλείου), Θ-2 (Κόλπος Δερματά-Περιοχή Καράβολα), Θ-3 (Εξοδος Αγωγού Επεξεργασμένων Λυμάτων), Θ-4 (Ποταμός Γιόφυρος), Θ-5 (Εκβολή Γιόφυρου), Θ-6 (Κόλπος Φινοκαλιάς). Στον Πίνακα 3.11 καταγράφονται οι τιμές όλων των ομόλογων ομάδων LAS που βρέθηκαν για κάθε δείγμα χωριστά.

Ομόλογα LAS	Θ-1 μg/l	Θ-2 μg/l	Θ-3 μg/l	Θ-4 μg/l	Θ-5 μg/l	Θ-6 μg/l
	Λιμένας Ηρακλείου	Κόλπος Δερματά	Έξοδος ΑΕΛ	Ποταμός Γιόφυρος	Εκβολές Γιόφυρου	Κόλπος Φινοκαλιάς
C ₁₀	2.35	1.37	1.19	5.13	13.21	0.50
C ₁₁	4.25	3.90	4.21	13.14	21.35	1.17
C ₁₂	2.82	1.20	1.33	6.07	15.82	0.59
C ₁₃	0.91	0	0	3.63	11.79	0
Σύνολο	10.33	6.47	6.73	27.97	62.17	2.26

Πίνακας 3.11 Συγκεντρώσεις όλων των ομόλογων ομάδων LAS στις θαλάσσιες περιοχές στα Βόρεια παράλια του Ηρακλείου και Φινοκαλιάς.

Η κατανομή της συγκέντρωσης κάθε ομόλογου ομάδας στα θαλάσσια δείγματα αναφέρεται στον Πίνακα 3.12 και στο Σχήμα 3.8.

Δείγματα	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃
Θ-1	22.75	41.14	27.30	8.81
Θ-2	21.17	60.28	18.55	0
Θ-3	17.68	62.56	19.76	0
Θ-4	18.34	46.98	21.70	12.98
Θ-5	21.25	34.34	25.45	18.96
Μέση τιμή	20.24	49.06	22.55	8.15
SD	2.14	12.16	3.72	8.27
Θ-6	22.12	51.77	26.11	0

Πίνακας 3.12 Η % ποσοτική σύσταση της κάθε ομόλογου ομάδας LAS στα θαλάσσια δείγματα στα Βόρεια παράλια Ηρακλείου και Φινοκαλιάς.



Σχήμα 3.8 Κατανομή της συγκέντρωσης των ομόλογων ομάδων LAS στις διάφορες θαλάσσιες περιοχές που έγιναν οι δειγματοληψίες.

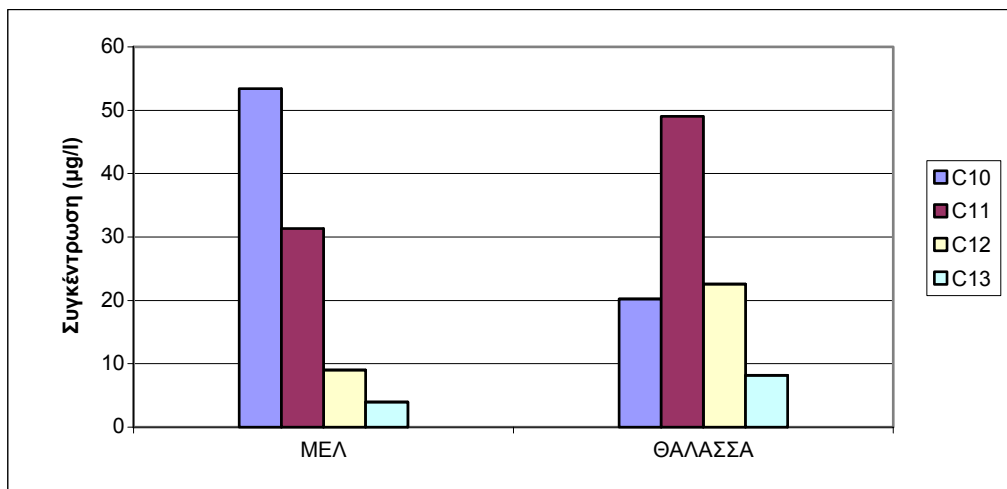
B. Επεξεργασία δεδομένων - Συμπεράσματα

Η παρουσία των LAS στα παραπάνω θαλάσσια δείγματα εκτός του ιδιαίτερου ενδιαφέροντος που παρουσιάζουν στην παρούσα εργασία, είναι ευρύτερα και μία ένδειξη ρύπανσης από αστικά λύματα στις περιοχές που ανιχνεύθηκαν γιατί η πηγή προέλευσης τους είναι τα απορρυπαντικά και κατά συνέπεια τα απόβλητα που απορρίπτονται στην θάλασσα.

Οι τιμές της συγκέντρωσης του συνόλου των LAS που ήταν διαλυμένα στο θαλάσσιο νερό κυμάνθηκαν από 6.7-62.2 µg/l με μέση τιμή 22.7 (SD=23.8) για την περιοχή του Ηρακλείου ενώ η τιμή της συγκέντρωσης του συνόλου των LAS που βρέθηκε στην περιοχή της Φινοκαλιάς ήταν 2.3 µg/l.

Η σχετική αναλογία των ομόλογων ομάδων που βρέθηκε κατά μέσο όρο σε όλη την παράκτια περιοχή του Ηρακλείου είναι η εξής: $C_{10}:C_{11}:C_{12}:C_{13} = 20.24 : 49.06 : 22.55 : 8.15$ με δείκτη άνθρακα **11.19** ενώ η αντίστοιχη για την Παράκτια περιοχή της Φινοκαλιάς είναι: $C_{10}:C_{11}:C_{12}:C_{13} = 22.12 : 51.77 : 26.11 : 0$ με δείκτη ανθρακικής αλυσίδας **11.04**. Αν συγκριθεί με την αντίστοιχη αναλογία που βρέθηκε στο υγρό της δεξαμενής αερισμού και αναφέρεται στο Κεφάλαιο 3.3.1, η κατανομή της συγκέντρωσης της κάθε ομόλογου ομάδας διαφέρει από την αντίστοιχη των υδατικών δειγμάτων της δεξαμενής αερισμού που συγκεκριμένα βρέθηκε κατά σειρά ελαττούμενης συγκέντρωσης: $C_{11} > C_{12} > C_{10} > C_{13}$ και συμφωνεί με

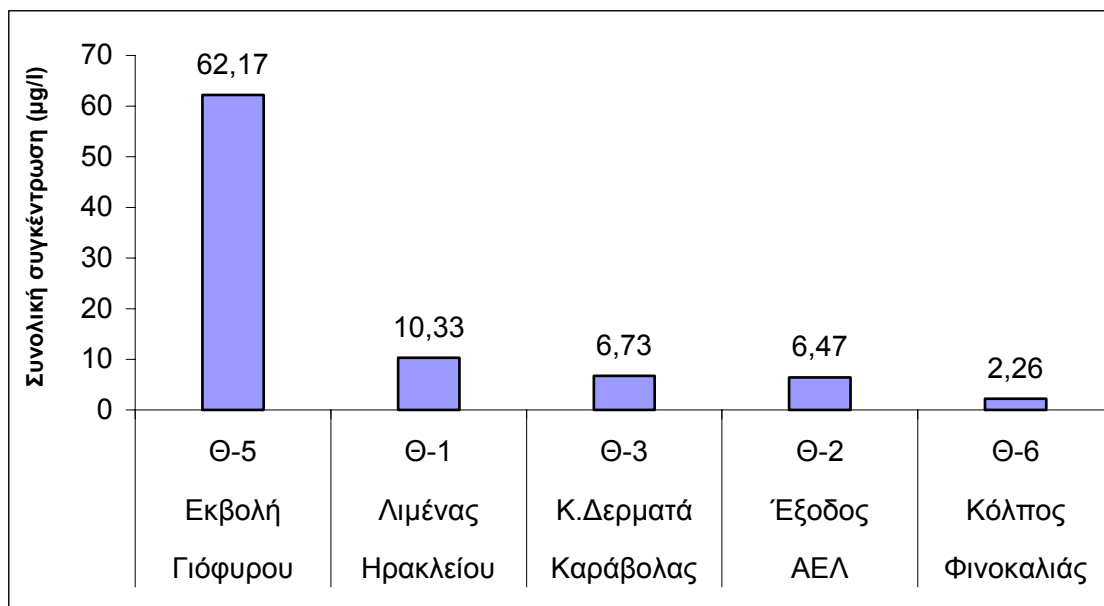
αντίστοιχες μετρήσεις του θαλάσσιου χώρου σε άλλες χώρες της Ευρώπης (Gonzales et al., 1998). Αυτό μπορεί να οφείλεται στο διαφορετικό βαθμό αποδόμησης και προσρόφησης στα αιωρούμενα σε σχέση με το υγρό της δεξαμενής αερισμού για την κάθε ομόλογο ομάδα (Litz et al., 1987; Schoberl et al., 1988; Knaebel et al., 1990). Επίσης αυτή η κατανομή συμπίπτει με την κατανομή των ομόλογων ομάδων στην έξοδο της ΜΕΛ και την κατανομή των εμπορικών LAS δηλαδή την είσοδο ακατέργαστων λυμάτων στη θάλασσα. Η παραπάνω σύγκριση των μέσων τιμών των δύο διαφορετικών ειδών δειγμάτων φαίνεται στο Σχήμα 3.9.



Σχήμα 3.9 Σύγκριση της κατανομής της μέσης τιμής των συγκεντρώσεων των ομόλογων ομάδων LAS για τα δείγματα του υγρού της δεξαμενής αερισμού στην ΜΕΛ και τα θαλάσσια δείγματα αντίστοιχα.

Όσον αφορά την συνολική συγκέντρωση των LAS, η μεγαλύτερη ποσότητα βρέθηκε στις εκβολές του ποταμού Γιόφυρου γιατί όπως διαπιστώθηκε, αποφορτίζεται σε αυτόν ένα μεγάλο μέρος αποχετεύσεων από την γύρω περιοχή και κατά σειρά ο ποταμός Γιόφυρος γιατί η δειγματοληψία έγινε σε συγκεκριμένο μέρος, ο Λιμένας του Ηρακλείου από τυχόν αποχετεύσεις και απορροές των πλοίων, ο κόλπος του Δερματά-θαλάσσια περιοχή Καράβουλα από αποχετεύσεις (αυθαίρετοι οικισμοί) και γειτνίαση με τον ποταμό Γιόφυρο, η θαλάσσια περιοχή από την εκροή του Αγωγού Επεξεργασμένων Λυμάτων (ΑΕΛ), και τέλος η απομακρυσμένη θαλάσσια περιοχή της Φινοκαλιάς.

Η σύγκριση των παραπάνω συγκεντρώσεων που αφορά τις γειτονικές θαλάσσιες περιοχές στα Βόρεια Παράλια του Ηρακλείου φαίνεται στο Σχήμα 3.10.



Σχήμα 3.10 Συνολικές συγκεντρώσεις των LAS που βρέθηκαν στις θαλάσσιες περιοχές της δειγματοληψίας.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω σχήμα υπάρχει μία χωρική μεταβολή της συγκέντρωσης των LAS από την εκβολή του ποταμού Γιόφυρου μέχρι τον κόλπο της Φινοκαλιάς που συσχετίζεται και με την τοπική ή μόλυνση.

3.4 Αποτελέσματα της ανάλυσης των LAS σε δείγματα αερολυμάτων

Στην κατηγορία αυτή αναφέρονται τα δείγματα αερολυμάτων από την δεξαμενή αερισμού της Μονάδας Επεξεργασίας Λυμάτων Ηρακλείου, από την Παράκτια περιοχή στα Βόρεια του Ηρακλείου και Φινοκαλιά, και από Αστική περιοχή του Ηρακλείου. Εφαρμόζοντας τον τρόπο δειγματοληψίας και την αναλυτική μέθοδο που ήδη περιγράφηκαν στο Κεφάλαιο 2.2.2 και 2.3.2 για τα αερολύματα σε φίλτρα GFF, PUF και Cascade, πραγματοποιήθηκαν οι δειγματοληψίες που έχουν ήδη αναφερθεί και τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρατίθενται παρακάτω.

3.4.1 Προσδιορισμός των LAS στη Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων

A. Πρώτη δειγματοληψία

Η πρώτη δειγματοληψία ήταν 48ωρη και πραγματοποιήθηκε η λήψη ενός δείγματος με δειγματολήπτη υψηλού όγκου που είχε εγκατασταθεί σε ύψος 3 m από την επιφάνεια του υγρού της δεξαμενής αερισμού. Ταυτόχρονα γινόταν μέτρηση της θερμοκρασίας και της υγρασίας από ειδικό όργανο του εργαστηρίου που είχε τοποθετηθεί πλησίον του σημείου του δειγματολήπτη κάθε δέκα λεπτά. Από την επεξεργασία προέκυψε ένα δείγμα αερολυμάτων σωματιδιακής φύσης από το φίλτρο GFF του δειγματολήπτη προς ανάλυση. Κατά την παραπάνω δειγματοληψία από το φίλτρο GFF πέρασαν συνολικά 862.56 m³ αέρα. Το βάρος των στερεών σωματιδίων που κατακρατήθηκαν στο φίλτρο GFF ήταν 0.06164 g. Η μέση θερμοκρασία της ατμόσφαιρας ήταν 11.6°C και η σχετική υγρασία 85.7 %.

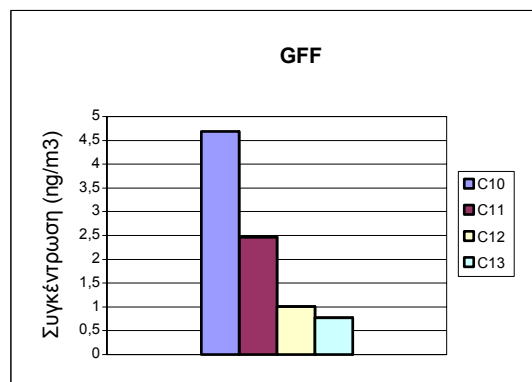
Στον Πίνακα 3.13 καταγράφονται οι τιμές όλων των ομόλογων ομάδων LAS και η % ποσοτική σύσταση του κάθε ομόλογου.

Ομόλογα LAS	GFF ng/m ³	GFF μg/g	GFF (%)
C ₁₀	4.69	24.69	52.47
C ₁₁	2.47	99.36	27.63
C ₁₂	1.01	141.67	11.29
C ₁₃	0.77	163.03	8.61
Σύνολο	8.94	428.75	100

Πίνακας 3.13 Συγκεντρώσεις όλων των ομόλογων ομάδων LAS στο κάθε δείγμα της πρώτης δειγματοληψίας.

Στο Σχήμα 3.11 φαίνεται η κατανομή των ομόλογων ομάδων LAS στο αερόλυμα της παραπάνω δειγματοληψίας.

Σχήμα 3.11 Κατανομή των ομόλογων ομάδων LAS στο GFF.



Όπως φαίνεται η κατανομή των ομόλογων ομάδων των LAS για το δείγμα του υγρού της δεξαμενής αερισμού είναι παρόμοια με την αντίστοιχη κατανομή για το δείγμα του αερολύματος πάνω από αυτή δηλαδή: $C_{10} > C_{11} > C_{12} > C_{13}$ ενώ των στερεών διαφέρει: $C_{13} > C_{12} > C_{11} > C_{10}$ γεγονός που οδηγεί αρχικά στην άποψη ότι η παρουσία όλων των ομόλογων ομάδων των LAS στην ατμόσφαιρα οφείλεται στα σταγονίδια που προέρχονται από τη σχάση των φυσαλίδων του υγρού της δεξαμενής αερισμού.

B. Δεύτερη δειγματοληψία

Έγιναν δώδεκα συνεχόμενες 12ωρες δειγματοληψίες (έξι ημερήσιες και έξι νυκτερινές) και πάλι στην δεξαμενή αερισμού από δύο δειγματολήπτες υψηλού όγκου που είχαν εγκατασταθεί στο ίδιο σημείο και σε ύψος 3 m από την επιφάνεια του υγρού της δεξαμενής αερισμού. Ταυτόχρονα γινόταν μέτρηση της θερμοκρασίας και της υγρασίας. Από την επεξεργασία των δώδεκα συνεχόμενων δειγματοληψιών προέκυψαν 18 δείγματα προς ανάλυση και συγκεκριμένα 6 δείγματα αερολυμάτων σωματιδιακής φύσης από τα φίλτρα GFF του δειγματολήπτη, 6 δείγματα αερολυμάτων από τα φίλτρα PUF που είχαν τοποθετηθεί μαζί με τα GFF στον ίδιο δειγματολήπτη και 6 δείγματα αερολυμάτων από τα φίλτρα PUF που είχαν τοποθετηθεί μόνα τους χωρίς GFF στον δεύτερο δειγματολήπτη δίπλα στον προηγούμενο. Παράλληλα έγιναν και μετρήσεις τυφλών δειγμάτων τα δεδομένα των οποίων συνυπολογίσθηκαν στα αποτελέσματα που ακολουθούν. Αναλυτικά ο τρόπος εγκατάστασης και τα στοιχεία των δειγματοληπτών αναφέρονται στο Κεφάλαιο 2. Όπως έχει ήδη αναφερθεί ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των LAS με την HPLC στηρίχθηκε στη σύγκριση των επιφανειών για κάθε ομόλογο στο χρωματογράφημα, σε σχέση με το πρότυπο διάλυμα, με τη βοήθεια εσωτερικού

προτύπου και στο φάσμα UV που δίνει η κάθε κορυφή του δείγματος. Το φάσμα αυτό συγκρίνεται με πρότυπο φάσμα που υπάρχει για κάθε μέλος LAS σε αρχεία της βιβλιοθήκης του συστήματος. Τα πειραματικά δεδομένα της δεύτερης δειγματοληψίας καταγράφονται στον Πίνακα 3.14.

ΔΕΙΓΜΑ	Χρονική περίοδος	Θερμοκρασία Ατμόσφαιρας(°C)	Υγρασία RH(%)
ΜΕΛ (N-1)	17:55-07:15	8.3	81.3
ΜΕΛ (H-1)	08:00-17:45	21.5	47.2
ΜΕΛ (N-2)	18:05-07:10	13.5	86.3
ΜΕΛ (H-2)	07:30-16:55	18.6	70.9
ΜΕΛ (N-3)	17:15-07:10	12.4	96.9
ΜΕΛ (H-3)	07:30:16:45	17.2	84.0

Πίνακας 3.14 Πειραματικά δεδομένα της δεύτερης δειγματοληψίας αερολυμάτων στη Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων.

Κατά το πρώτο δείγμα (N-1) από το φίλτρο GFF(1) και το PUF(1) του πρώτου δειγματολήπτη όπως και από το PUF(2) του δεύτερου δειγματολήπτη πέρασαν συνολικά 473.82 m³ αέρα για το καθένα χωριστά. Το βάρος των στερεών σωματιδίων που κατακρατήθηκαν στο φίλτρο GFF ήταν 0.05322g.

Κατά το δεύτερο δείγμα (H-1) από το φίλτρο GFF(1) και το PUF(1) του πρώτου δειγματολήπτη πέρασαν 356.85 m³ αέρα και από το PUF(2) του δεύτερου δειγματολήπτη πέρασαν συνολικά 339.88 m³ αέρα. Το βάρος των στερεών σωματιδίων που κατακρατήθηκαν στο φίλτρο GFF ήταν 0.03922g.

Κατά το τρίτο δείγμα (N-2) από το φίλτρο GFF(1) και το PUF(1) του πρώτου δειγματολήπτη πέρασαν 419.97 m³ αέρα και από το PUF(2) του δεύτερου δειγματολήπτη πέρασαν συνολικά 511.03 m³ αέρα. Το βάρος των στερεών σωματιδίων που κατακρατήθηκαν στο φίλτρο GFF ήταν 0,02315g.

Κατά το τέταρτο δείγμα (H-2) από το φίλτρο GFF(1) και το PUF(1) του πρώτου δειγματολήπτη πέρασαν 352.56 m³ αέρα και από το PUF(2) του δεύτερου δειγματολήπτη πέρασαν συνολικά 352.56 m³ αέρα. Το βάρος των στερεών σωματιδίων που κατακρατήθηκαν στο φίλτρο GFF ήταν 0.01821g.

Κατά το πέμπτο δείγμα (N-3) από το φίλτρο GFF(1) και το PUF(1) του πρώτου δειγματολήπτη πέρασαν 472.61 m³ αέρα και από το PUF(2) του δεύτερου δειγματολήπτη πέρασαν συνολικά 509.35 m³ αέρα. Το βάρος των στερεών σωματιδίων που κατακρατήθηκαν στο φίλτρο GFF ήταν 0.02851g.

Κατά το έκτο δείγμα (H-3) από το φίλτρο GFF(1) και το PUF(1) του πρώτου δειγματολήπτη πέρασαν 361.3 m³ αέρα και από το PUF(2) του δεύτερου δειγματολήπτη πέρασαν και πάλι συνολικά 361.3 m³ αέρα. Το βάρος των στερεών σωματιδίων που κατακρατήθηκαν στο φίλτρο GFF ήταν 0.03015g.

Οι τιμές όλων των ομόλογων ομάδων LAS στα αερολύματα για το κάθε δείγμα καταγράφονται στους Πίνακες 3.15, 3.16, 3.17, και 3.18.

GFF (ng/m³ αέρα) του πρώτου δειγματολήπτη						
Ομόλογα LAS	N-1	H-1	N-2	H-2	N-3	H-3
C ₁₀	18.03	9.56	3.02	6.79	5.19	2.75
C ₁₁	7.92	8.47	2.52	3.64	3.78	2.51
C ₁₂	3.14	4.92	1.21	1.94	1.91	1.76
C ₁₃	1.45	2.64	0.55	1.08	0.62	1.31
Σύνολο	30.54	25.59	7.3	13.45	11.5	8.33

GFF (μg/g σωματιδίων) του πρώτου δειγματολήπτη						
Ομόλογα LAS	N-1	H-1	N-2	H-2	N-3	H-3
C ₁₀	160.51	87.03	54.78	131.55	86.10	32.92
C ₁₁	70.51	77.03	45.81	70.56	62.68	30.04
C ₁₂	27.96	44.79	22.02	37.49	31.58	21.12
C ₁₃	12.88	24.03	10.04	20.83	10.28	15.73
Σύνολο	271.86	232.88	132.65	260.43	190.64	99.81

Πίνακας 3.15 Συγκεντρώσεις όλων των ομόλογων ομάδων LAS στο φίλτρο GFF (1) του πρώτου δειγματολήπτη.

PUF (ng/m³ αέρα) του πρώτου δειγματολήπτη						
Ομόλογα LAS	N-1	H-1	N-2	H-2	N-3	H-3
C ₁₀	0.14	0.51	0.32	0.55	0.65	0.14
C ₁₁	0.30	0.34	0.10	0.76	0.47	0.35
C ₁₂	0.22	0.64	0.39	0.18	0.34	0.31
C ₁₃	0.09	0.09	0.23	0.12	0.16	0.21
Σύνολο	0.75	1.58	1.04	1.61	1.62	1.01

Πίνακας 3.16 Συγκεντρώσεις όλων των ομόλογων ομάδων LAS στο φίλτρο PUF(1) του πρώτου δειγματολήπτη που είχε τοποθετηθεί μαζί με το GFF.

GFF + PUF (ng/m³ αέρα) του πρώτου δειγματολήπτη						
Ομόλογα LAS	N-1	H-1	N-2	H-2	N-3	H-3
C₁₀	18.17	10.07	3.34	7.34	5.84	2.89
C₁₁	8.22	8.81	2.62	4.40	4.25	2.86
C₁₂	3.36	5.56	1.60	2.12	2.25	2.07
C₁₃	1.54	2.73	0.78	1.20	0.78	1.52
Σύνολο	31.29	27.17	8.34	15.06	13.12	9.34

Πίνακας 3.17 Συγκεντρώσεις όλων των ομόλογων ομάδων LAS στο φίλτρο GFF (1) και PUF(1) του πρώτου δειγματολήπτη συνολικά.

PUF (ng/m³ αέρα) του δεύτερου δειγματολήπτη						
Ομόλογα LAS	N-1	H-1	N-2	H-2	N-3	H-3
C₁₀	15.23	4.64	1.66	2.94	4.77	2.73
C₁₁	5.50	1.41	1.32	1.20	3.36	1.28
C₁₂	0.69	0.12	0.48	-	1.29	2.05
C₁₃	0.07	-	0.27	-	0.49	1.13
Σύνολο	21.49	6.18	3.73	4.14	9.91	7.19

Πίνακας 3.18 Συγκεντρώσεις όλων των ομόλογων ομάδων LAS στο φίλτρο PUF(2) του δεύτερου δειγματολήπτη που είχε τοποθετηθεί μόνο του χωρίς GFF.

Στα δείγματα που δεν αναφέρονται τιμές στις συγκεντρώσεις βρέθηκαν κάτω από το όριο ανίχνευσης. Η μέση κατανομή των ομόλογων ομάδων στο κάθε δείγμα καταγράφεται στον Πίνακα 3.19.

GFF (%)				
ΔΕΙΓΜΑ	C₁₀	C₁₁	C₁₂	C₁₃
ΜΕΛ (N-1)	59.04	25.93	10.28	4.75
ΜΕΛ (H-1)	37.36	33.10	19.23	10.32
ΜΕΛ (N-2)	41.37	34.52	16.58	7.53
ΜΕΛ (H-2)	50.48	27.06	14.42	8.03
ΜΕΛ (N-3)	45.13	32.87	16.61	5.39
ΜΕΛ (H-3)	33.01	30.13	21.13	15.73
Μέση τιμή	44.39	30.61	16.37	8.63
SD	9.38	3.50	3.79	4.01

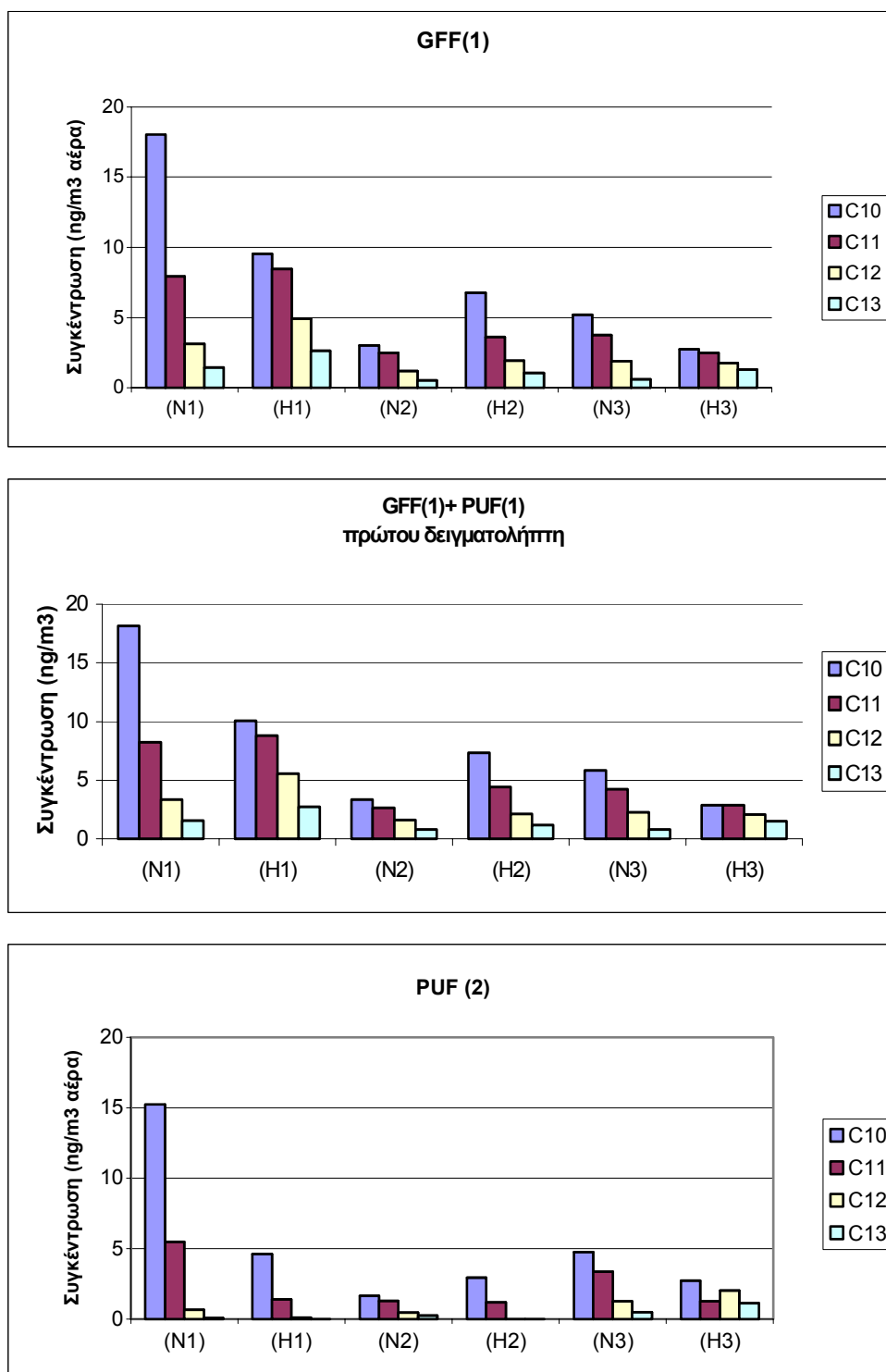
PUF(1) (%)				
ΔΕΙΓΜΑ	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃
ΜΕΛ (N-1)	18.67	40.00	29.33	12.00
ΜΕΛ (H-1)	32.28	21.52	40.51	5.70
ΜΕΛ (N-2)	30.77	9.62	37.50	22.12
ΜΕΛ (H-2)	34.16	47.20	11.18	7.45
ΜΕΛ (N-3)	40.12	29.01	20.99	9.88
ΜΕΛ (H-3)	13.86	34.65	30.69	20.79
Μέση τιμή	28.31	30.33	28.37	12.99
SD	9.97	13.45	10.84	6.91

GFF(1) + PUF(1) (%)				
ΔΕΙΓΜΑ	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃
ΜΕΛ (N-1)	58.07	26.27	10.74	4.92
ΜΕΛ (H-1)	37.06	32.43	20.46	10.05
ΜΕΛ (N-2)	40.05	31.41	19.18	9.35
ΜΕΛ (H-2)	48.74	29.22	14.08	7.97
ΜΕΛ (N-3)	44.51	32.39	17.15	5.95
ΜΕΛ (H-3)	30.94	30.62	22.16	16.27
Μέση τιμή	43.23	30.39	17.29	9.09
SD	9.50	2.35	4.26	4.03

PUF (2) (%)				
ΔΕΙΓΜΑ	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃
ΜΕΛ (N-1)	70.85	25.61	3.20	0.34
ΜΕΛ (H-1)	75.09	22.92	1.99	0
ΜΕΛ (N-2)	44.50	35.39	12.87	7.24
ΜΕΛ (H-2)	70.98	29.02	0	0
ΜΕΛ (N-3)	48.08	33.89	13.09	4.94
ΜΕΛ (H-3)	37.97	17.80	28.51	15.72
Μέση τιμή	57.91	27.44	9.94	4.71
SD	16.17	6.69	10.68	6.18

Πίνακας 3.19 Η % ποσοτική σύσταση της κάθε ομόλογου ομάδας LAS στα αερολύματα της δεύτερης δειγματοληψίας.

Στο Σχήμα 3.12 φαίνεται η κατανομή της συγκέντρωσης της κάθε ομόλογου ομάδας LAS στα δείγματα των αερολυμάτων.



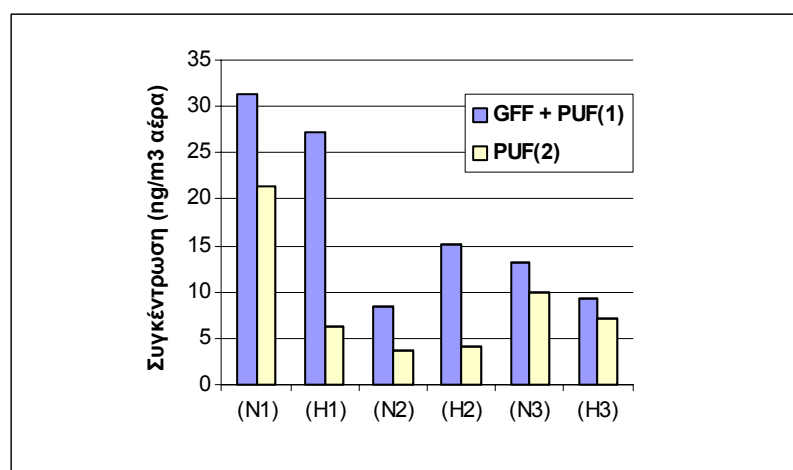
Σχήμα 3.12 Κατανομή της συγκέντρωσης των ομόλογων ομάδων των LAS στα δείγματα των αερολυμάτων από την δεξαμενή αερισμού της Μονάδας Επεξεργασίας Λυμάτων.

Παρατηρείται και πάλι ότι η κατανομή των ομόλογων ομάδων LAS για τα δείγματα του υγρού της δεξαμενής αερισμού είναι παρόμοια με την αντίστοιχη κατανομή για τα δείγματα των αερολυμάτων GFF και PUF δηλαδή $C_{10} > C_{11} > C_{12} > C_{13}$ ενώ η κατανομή των σωματιδίων του υγρού διαφέρει δηλαδή $C_{13} > C_{12} > C_{11} > C_{10}$. Οι συγκεντρώσεις του συνόλου των ομόλογων ομάδων LAS για τα παραπάνω δείγματα καταγράφονται στον Πίνακα 3.20.

ΔΕΙΓΜΑ	GFF μg/g	GFF ng/m ³	PUF(1) ng/m ³	GFF+PUF(1) ng/m ³	PUF(2) ng/m ³
ΜΕΛ(N-1)	271.86	30.54	0.75	31.29	21.49
ΜΕΛ(H-1)	232.88	25.59	1.58	27.17	6.18
ΜΕΛ(N-2)	132.65	7.3	1.04	8.34	3.73
ΜΕΛ(H-2)	260.43	13.45	1.61	15.06	4.14
ΜΕΛ(N-3)	190.64	11.5	1.62	13.12	9.91
ΜΕΛ(H-3)	99.81	8.33	1.01	9.34	7.19

Πίνακας 3.20 Συγκεντρώσεις του συνόλου των LAS για τα αερολύματα της δεύτερης δειγματοληψίας.

Στο Σχήμα 3.13 φαίνονται οι συγκεντρώσεις του συνόλου LAS που βρέθηκαν στις προαναφερθείσες δειγματοληψίες για τα GFF και PUF του πρώτου δειγματολήπτη, και για τα PUF του δεύτερου δειγματολήπτη.



Σχήμα 3.13 Συγκεντρώσεις του συνόλου LAS που βρέθηκαν στις προαναφερθείσες δειγματοληψίες για τα GFF και PUF του πρώτου δειγματολήπτη και για τα PUF του δεύτερου δειγματολήπτη.

Γ. Τρίτη δειγματοληψία

Έγιναν τέσσερις συνεχόμενες 12ωρες δειγματοληψίες (δύο ημερήσιες και δύο νυκτερινές) και πάλι στην δεξαμενή αερισμού από ένα δειγματολήπτη υψηλού όγκου που είχε εγκατασταθεί στο ίδιο σημείο με τις προηγούμενες και σε ύψος 3 m από την επιφάνεια του υγρού της δεξαμενής αερισμού. Ταυτόχρονα γινόταν μέτρηση της θερμοκρασίας και της υγρασίας. Από την επεξεργασία των δειγματοληψιών προέκυψαν 8 δείγματα προς ανάλυση και συγκεκριμένα 4 δείγματα αερολυμάτων σωματιδιακής φύσης από τα φίλτρα GFF, και 4 δείγματα αερολυμάτων από τα φίλτρα PUF που είχαν τοποθετηθεί μαζί στον ίδιο δειγματολήπτη. Κατά την δειγματοληψία αυτή δεν τοποθετήθηκε δεύτερος δειγματολήπτης μόνο με PUF καθώς δεν θεωρήθηκε πλέον αναγκαίος για εξαγωγή συμπερασμάτων. Παράλληλα έγιναν και μετρήσεις τυφλών δειγμάτων τα δεδομένα των οποίων συνυπολογίσθηκαν στα αποτελέσματα που ακολουθούν. Τα πειραματικά δεδομένα της τρίτης δειγματοληψίας καταγράφονται στον Πίνακα 3.21.

ΔΕΙΓΜΑ	Χρονική περίοδος	Θερμοκρασία Ατμόσφαιρας(°C)	Υγρασία RH(%)
ΜΕΛ (H-1)	08:20-18:35	27.5	74.6
ΜΕΛ (N-1)	18:40-07:05	18.2	79.8
ΜΕΛ (H-2)	07:10-18:35	27.8	61.4
ΜΕΛ (N-2)	18:40-08:05	18.3	77.7

Πίνακας 3.21 Πειραματικά δεδομένα αερίων δειγμάτων της τρίτης δειγματοληψίας στη Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων.

Κατά το πρώτο δείγμα (H-1) από το φίλτρο GFF και το PUF πέρασαν συνολικά 366.54 m³ αέρα για το καθένα χωριστά. Το βάρος των στερεών σωματιδίων που κατακρατήθηκαν στο GFF ήταν 0.02933 g.

Κατά το δεύτερο (N-1) από το φίλτρο GFF και το PUF πέρασαν 455.94 m³. Το βάρος των στερεών σωματιδίων που κατακρατήθηκαν στο GFF ήταν 0.02987 g.

Κατά το τρίτο (H-2) από το φίλτρο GFF και το PUF πέρασαν 408.26 m³. Το βάρος των στερεών σωματιδίων που κατακρατήθηκαν στο GFF ήταν 0.02336 g.

Κατά το τέταρτο (N-2) από το φίλτρο GFF και το PUF πέρασαν 544.98 m³. Το βάρος των στερεών σωματιδίων που κατακρατήθηκαν στο GFF ήταν 0.03581g.

Στον Πίνακα 3.22 καταγράφονται οι τιμές όλων των ομόλογων ομάδων LAS που βρέθηκαν για κάθε δείγμα χωριστά.

GFF (ng/m³ αέρα)

Ομόλογα LAS	H-1	N-1	H-2	N-2
C₁₀	73.19	102.51	38.81	110.40
C₁₁	53.33	31.24	28.63	82.24
C₁₂	15.22	7.20	9.63	22.29
C₁₃	4.23	2.36	4.16	6.46
Σύνολο	145.97	143.31	81.23	221.39

GFF (μg/g σωματιδίων)

Ομόλογα LAS	H-1	N-1	H-2	N-2
C₁₀	914.72	1564.79	678.28	1680.12
C₁₁	666.5	476.95	500.46	1251.53
C₁₂	190.27	109.93	168.37	339.17
C₁₃	52.92	35.98	72.67	98.31
Σύνολο	1824.41	2187.65	1419.78	3369.13

PUF (ng/m³ αέρα)

Ομόλογα LAS	H-1	N-1	H-2	N-2
C₁₀	0.32	1.84	1.39	2.35
C₁₁	1.27	2.64	0.79	2.80
C₁₂	0.82	1.5	0.68	1.42
C₁₃	0.44	0.94	0.26	1.09
Σύνολο	2.85	6.92	3.12	7.66

Πίνακας 3.22 Συγκεντρώσεις όλων των ομόλογων ομάδων LAS στα φίλτρα GFF και PUF από την δεξαμενή αερισμού κατά την τρίτη δειγματοληψία.

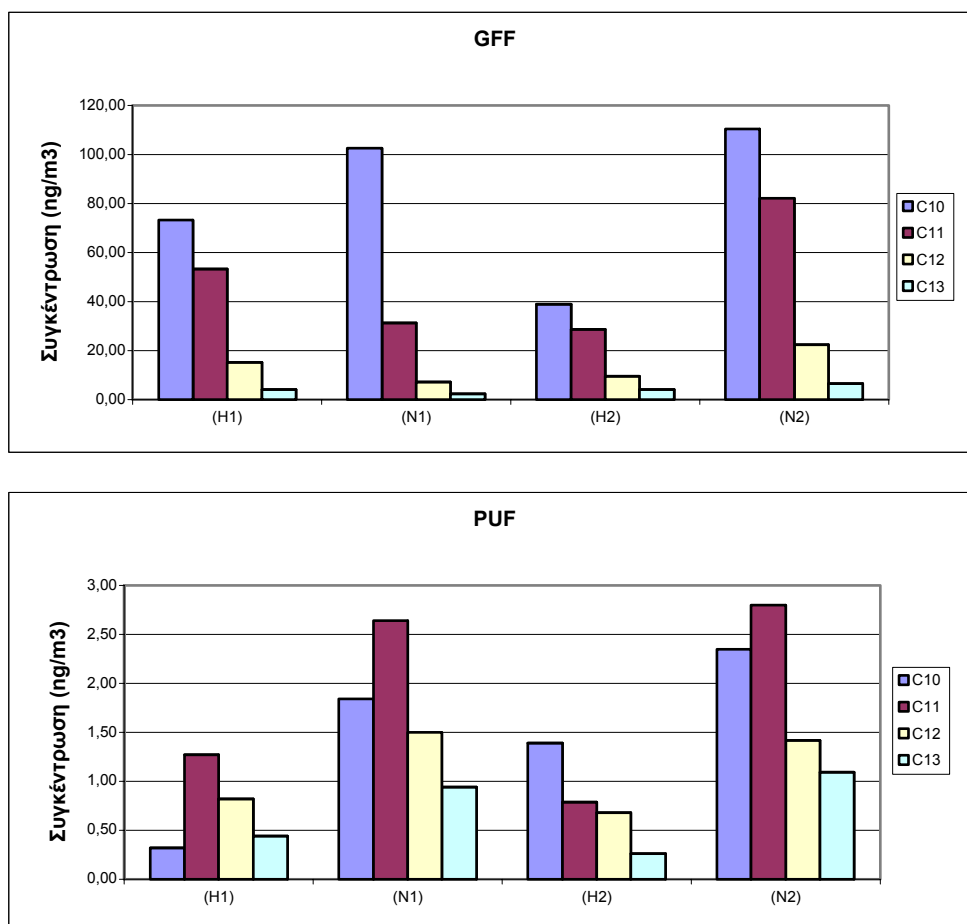
Η μέση κατανομή των ομόλογων ομάδων στο κάθε δείγμα καταγράφεται στον Πίνακα 3.23.

GFF + PUF (%)				
ΔΕΙΓΜΑ	C₁₀	C₁₁	C₁₂	C₁₃
ΜΕΛ (H-1)	49.40	36.69	10.78	3.14
ΜΕΛ (N-1)	69.46	22.55	5.79	2.20
ΜΕΛ (H-2)	47.66	34.88	12.22	5.24
ΜΕΛ (N-2)	49.23	37.13	10.35	3.30
Μέση τιμή	53.93	32.81	9.78	3.47
SD	10.38	6.91	2.78	1.28

GFF (%)				
ΔΕΙΓΜΑ	C₁₀	C₁₁	C₁₂	C₁₃
ΜΕΛ (H-1)	50.14	36.53	10.43	2.90
ΜΕΛ (N-1)	71.53	21.80	5.02	1.65
ΜΕΛ (H-2)	47.78	35.25	11.86	5.12
ΜΕΛ (N-2)	49.87	37.15	10.07	2.92
Μέση τιμή	54.83	32.68	9.34	3.15
SD	11.18	7.30	2.99	1.44
PUF (%)				
ΔΕΙΓΜΑ	C₁₀	C₁₁	C₁₂	C₁₃
ΜΕΛ (H-1)	11.23	44.56	28.77	15.44
ΜΕΛ (N-1)	26.59	38.15	21.68	13.58
ΜΕΛ (H-2)	44.55	25.32	21.79	8.33
ΜΕΛ (N-2)	30.01	35.76	18.14	16.09
Μέση τιμή	28.09	35.95	22.59	13.37
SD	13.68	8.00	4.49	3.52

Πίνακας 3.23 Η % ποσοτική σύσταση της κάθε ομόλογου ομάδας LAS στα αερολύματα της τρίτης δειγματοληψίας.

Στο Σχήμα 3.14 φαίνεται η κατανομή της συγκέντρωσης της κάθε ομόλογου ομάδας LAS στα δείγματα των αερολυμάτων.



Σχήμα 3.14 Κατανομή της συγκέντρωσης των ομόλογων ομάδων LAS στα φίλτρα GFF και PUF κατά την τρίτη δειγματοληψία.

Οι συγκεντρώσεις του συνόλου των ομόλογων ομάδων LAS για τα παραπάνω δείγματα φαίνονται στον παρακάτω Πίνακα 3.24.

ΔΕΙΓΜΑ	GFF μg/g	GFF ng/m ³	PUF ng/m ³	GFF+PUF ng/m ³
ΜΕΛ(Η-1)	1824.41	145.97	2.85	148.82
ΜΕΛ(Ν-1)	2187.65	143.31	6.92	150.23
ΜΕΛ(Η-2)	1419.78	81.23	3.12	84.35
ΜΕΛ(Ν-2)	3369.13	221.39	7.66	229.05

Πίνακας 3.24 Συγκεντρώσεις του συνόλου των LAS για τα αερολύματα της τρίτης δειγματοληψίας.

Δ. Επεξεργασία δεδομένων – Συμπεράσματα

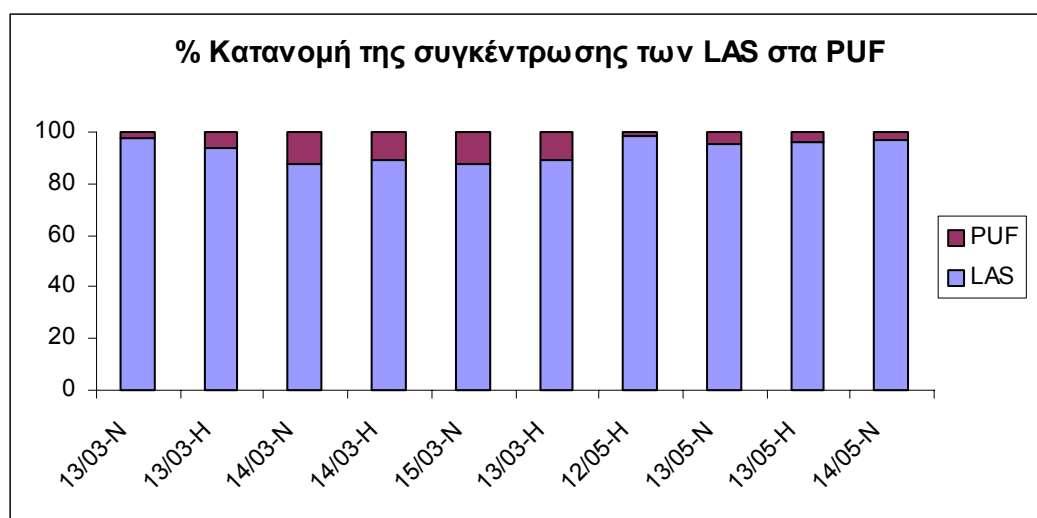
Οι δειγματοληψίες ήταν συνεχόμενες και 12ωρες για να υπάρχει μία συνοχή στην εξαγωγή συμπερασμάτων, να μην υπάρχει μεγάλη παραμονή των σωματιδίων στο φίλτρο ούτως ώστε να αποφευχθούν φαινόμενα εκρόφησης και επί πλέον να ληφθούν μετρήσεις κατά τη διάρκεια τόσο της ημέρας όσο και της νύκτας καθώς υπήρχε διαφορά θερμοκρασίας και υγρασίας στην ατμόσφαιρα. Η παροχή της αντλίας αναρρόφησης του αέρα είχε ρυθμισθεί από 0.5-0.7 m³/min σε όλες τις δειγματοληψίες. Μετά τις αρχικές δοκιμαστικές αναλύσεις για την διερεύνηση ύπαρξης των LAS στα αερολύματα ακολούθησαν οι παραπάνω δειγματοληψίες όπως αναλυτικά περιγράφηκαν σε τρεις διαφορετικές χρονικές περιόδους. Όσον αφορά την εξακρίβωση του μηχανισμού διαφυγής των LAS στην ατμόσφαιρα από την υδατική φάση της δεξαμενής αερισμού έγιναν αναλύσεις τόσο στο υγρό όσο και στα στερεά και αιωρούμενα της δεξαμενής.

Επειδή όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 1, τα LAS λόγω της χαμηλής τάσης ατμών τους μπορούν να ταξινομηθούν στις μη πτητικές ενώσεις, συνεπώς δεν αναμενόταν ο προσδιορισμός τους στα PUF. Το ποσοστό όμως της συγκέντρωσης τους σε αρκετά δείγματα δεν θα μπορούσε να θεωρηθεί αμελητέο που μπορεί να οφείλεται σε εκρόφηση αυτών από το φίλτρο GFF και η ποσότητα τους να εξαρτάται από την πίεση της αντλίας, τις κλιματολογικές συνθήκες, και λόγω πολικότητας των ενώσεων αυτών από άλλους παράγοντες, όπως το είδος των αλληλεπιδράσεων των ενώσεων αυτών με το σωματιδιακό υλικό (π.χ. δυνάμεις Van der Waals, κ.α). Αν λάβουμε υπόψη μας την συνεισφορά των ποσοτήτων LAS που βρέθηκαν στον κάθε δειγματολήπτη που είχε τοποθετηθεί μαζί με τα GFF μπορούμε να εκτιμήσουμε το ποσοστό εκρόφησης και την επίδραση των απωλειών από αυτά γενικότερα. Οι τιμές των μετρήσεων από τις δειγματοληψίες στις ΜΕΛ καταγράφονται στον Πίνακα 3.25

Δείγματα Βιολογικού	GFF (ng/m ³)	PUF (ng/m ³)	GFF + PUF (ng/m ³)	% PUF	θ (°C)	RH %
13/03-N	30.54	0.75	31.29	2.40	10.3	81.3
13/03-H	25.59	1.58	27.17	5.82	21.5	67.2
14/03-N	7.3	1.04	8.34	12.47	13.5	86.3
14/03-H	13.45	1.61	15.06	10.69	18.6	80.9
15/03-N	11.5	1.62	13.12	12.35	12.5	96.9
15/03-H	8.33	1.01	9.34	10.81	17.2	84.0
12/05-H	145.97	2.85	148.82	1.92	27.5	74.6
13/05-N	143.31	6.92	150.23	4.61	18.2	79.8
13/05-H	81.23	3.12	84.35	3.70	27.8	61.4
14/05-N	221.39	7.66	229.05	3.34	18.3	77.7

Πίνακας 3.25 Υπολογισμός του % ποσοστού του συνόλου των ομόλογων ομάδων LAS στα PUF σε σχέση με τα ολικά (GFF+PUF) που βρέθηκαν στα δείγματα της Μονάδας Επεξεργασίας Λυμάτων.

Στο Σχήμα 3.15 φαίνεται η % συνεισφορά της συγκέντρωσης του συνόλου των ομόλογων LAS που βρέθηκαν στα PUF σε σχέση με τα ολικά (GFF και PUF).



Σχήμα 3.15 Σύγκριση του % ποσοστού του συνόλου των LAS στα PUF σε σχέση με τα GFF που βρέθηκαν στα δείγματα της Μονάδας Επεξεργασίας Λυμάτων.

Εκτιμώντας το ποσοστό εκρόφησης στα φίλτρα GFF στις προηγούμενες μετρήσεις σε σχέση με την θερμοκρασία και την υγρασία της ατμόσφαιρας την αντίστοιχη χρονική περίοδο της κάθε δειγματοληψίας καταλήγουμε στις παρακάτω τιμές:

		N	R	t(N-2)	p-level
% PUF	θ	10	-0.83	-4.214	0.0029
% PUF	RH	10	0.78	3.546	0.0075

Ενώ θα αναμενόταν η αύξηση της θερμοκρασίας να ευνοεί το ποσοστό εκρόφησης, βρέθηκε μία αρνητική συσχέτιση με αυτή, ενώ υπάρχει μία θετική συσχέτιση με την υγρασία η οποία είναι στατιστικά σημαντική ($p < 0.01$) και θα μπορούσαμε να εκτιμήσουμε ότι με αύξηση της RH υπάρχει πιθανότητα αναδιάλυσης ποσότητας των LAS από το φίλτρο της σωματιδιακής φάσης και μεταφοράς τους στο φίλτρο της αέριας φάσης, ενώ με μείωση της RH, δημιουργία περισσότερων θέσεων συσσωμάτωσης των LAS και μείωση του ποσοστού εκρόφησης που έχει ως συνέπεια την αύξηση του ποσοστού της σωματιδιακής φάσης. Συνεπώς η υγρασία είναι τελικά ο παράγοντας που καθορίζει το ποσοστό εκρόφησης των LAS από τα φίλτρα GFF.

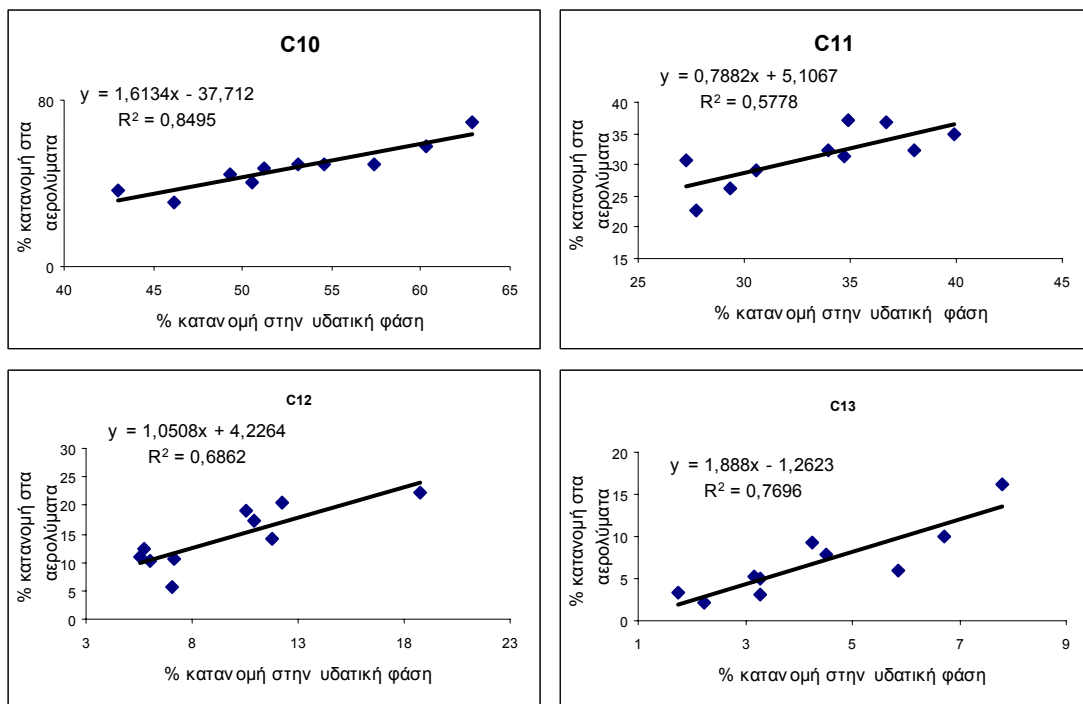
Στους πίνακες 3.17 και 3.18 που αφορούν την δεύτερη δειγματοληψία φαίνεται ότι το σύνολο των συγκεντρώσεων όλων των ομόλογων ομάδων LAS στο GFF και PUF του πρώτου δειγματολήπτη ήταν σε όλες τις μετρήσεις μεγαλύτερο των αντίστοιχων στα PUF του δεύτερου δειγματολήπτη γεγονός που σημαίνει ότι ένα μέρος σωματιδίων κατακρατούνται στα PUF, αλλά από μόνα τους δεν μπορούν να συγκρατήσουν την συνολική ποσότητα των σωματιδίων. Για του παραπάνω λόγους θεωρήθηκε ότι το σύνολο των συγκεντρώσεων LAS που βρέθηκαν στα GFF και PUF αφορούν την σωματιδιακή φάση και θα αναφέρονται ως αερολύματα.

Οι τιμές της συγκέντρωσης του συνόλου των LAS που βρέθηκαν στα αερολύματα σε όλες τις δειγματοληψίες κυμάνθηκαν από 8.3-229.1 ng/m³ με μέση τιμή 71.7 (SD=78.3) ng/m³ αέρα και από 99.8-3369.1 μg/g με μέση τιμή 998.9 (SD=1143.2) μg/g σωματιδίων.

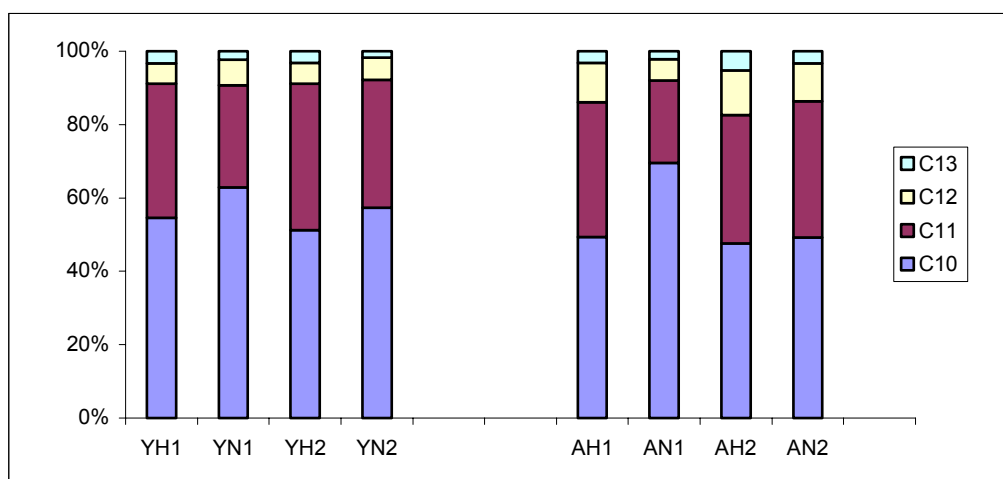
Από τις τιμές της κάθε ομόλογου ομάδας σε όλα τα δείγματα αερολυμάτων φαίνεται ότι στα GFF η συγκέντρωση μειώνεται όσο αυξάνεται η ανθρακική αλυσίδα δηλαδή το ποσοστό της κάθε ομόλογου ομάδας στο μίγμα ακολουθεί τη σειρά : $C_{10} > C_{11} > C_{12} > C_{13}$. Το ίδιο ακριβώς συμβαίνει και στην κατανομή των ομόλογων ομάδων του υγρού της δεξαμενής αερισμού, ενώ αντίθετα η κατανομή τους στα

σωματίδια του υγρού της δεξαμενής αερισμού έχει αντίθετη σειρά δηλαδή $C_{13} > C_{12} > C_{11} > C_{10}$ που οφείλεται στο μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης στα μεγαλύτερης ανθρακικής αλυσίδας ομόλογα (Berna et al., 1989; Cavalli et al., 1993; Di Corcia et al., 1994). Αυτό σημαίνει τελικά ότι η ύπαρξη των LAS στα αερολύματα προέρχεται από το υγρό της δεξαμενής αερισμού και οφείλεται στη σχάση των φυσαλίδων του αέρα που φτάνουν στην επιφάνεια του υγρού. Η διαφορετική κατανομή των ομόλογων ομάδων LAS στα σωματίδια του υγρού παρά τη μεγάλη περιεκτικότητα του σε LAS αποκλείουν το γεγονός να παρασύρονται από τα σταγονίδια και να διαφεύγουν στην ατμόσφαιρα.

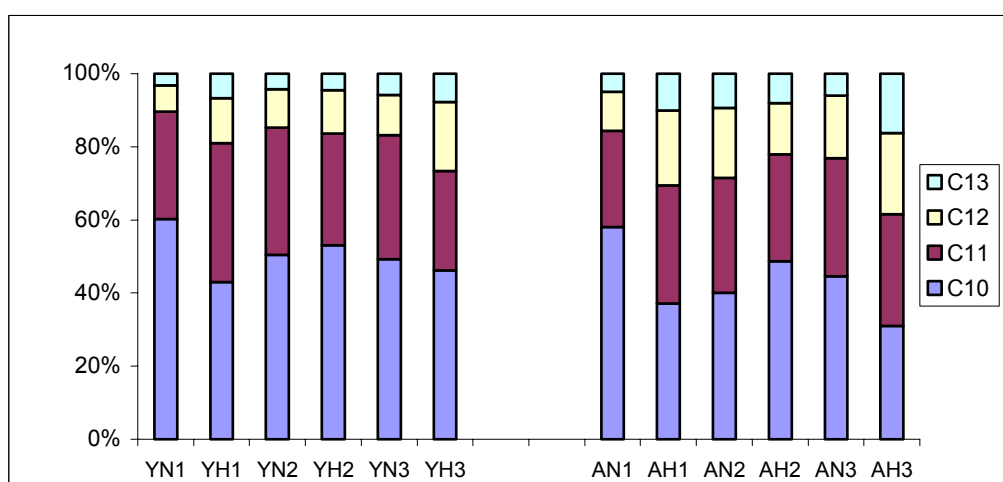
Ειδικότερα το ποσοστό της κάθε ομόλογου ομάδας χωριστά στην υδατική φάση και στα αερολύματα, κατά την δεύτερη και τρίτη δειγματοληψία ακολουθεί παρόμοια συμπεριφορά με βαθμούς συσχέτισης αντίστοιχα, για το ομόλογο $C_{10}=0.92$ ($p<0.001$), $C_{11}=0.76$ ($p=0.004$), $C_{12}=0.83$ ($p=0.009$), $C_{13}=0.88$ ($p<0.001$) όπως φαίνεται και από τα Σχήματα 3.16 και 3.17.



Σχήμα 3.16 Συσχέτιση της κάθε ομόλογου ομάδας των LAS για όλα τα δείγματα της υδατικής φάσης και των αερολυμάτων της δεύτερης και τρίτης δειγματοληψίας στη Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων.



(α)

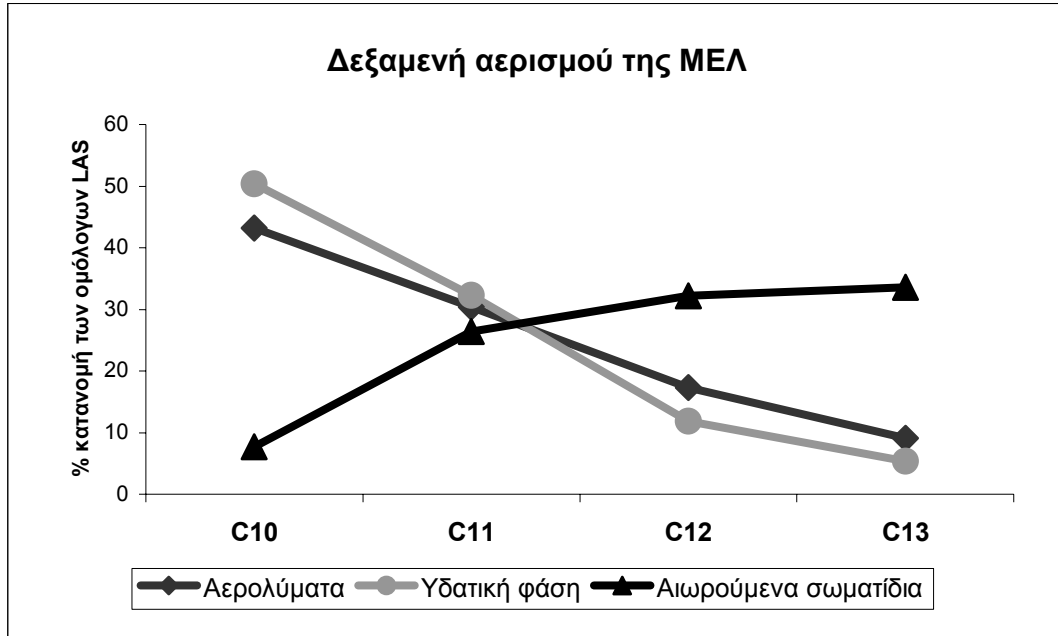


(β)

Σχήμα 3.17 Κατανομή της κάθε ομόλογου ομάδας των LAS στην υδατική φάση και στα αερολύματα (α) κατά τη δεύτερη και (β) κατά την τρίτη δειγματοληψία στη ΜΕΛ.

Η σχετική αναλογία των ομόλογων ομάδων που βρέθηκε στα αερολύματα της δεύτερης δειγματοληψίας είναι: $C_{10}:C_{11}:C_{12}:C_{13} = 43.23 : 30.39 : 17.29 : 9.09$ με δείκτη άνθρακα **10.92** και της τρίτης $C_{10}:C_{11}:C_{12}:C_{13} = 53.93 : 32.81 : 9.78 : 3.47$ με δείκτη άνθρακα **10.63**. Η μέση κατανομή των ομόλογων ομάδων LAS από όλες τις δειγματοληψίες αερολυμάτων της ΜΕΛ υπολογίσθηκε: $C_{10}:C_{11}:C_{12}:C_{13} = 48.58 : 31.60 : 13.53 : 6.29$ με δείκτη άνθρακα **10.77** και υπάρχει μία σχετική ομοιότητα με βαθμό συσχέτισης 0.997 με τα αντίστοιχα υδατικά δείγματα της δεξαμενής αερισμού που όπως προαναφέρθηκε ήταν $C_{10}:C_{11}:C_{12}:C_{13} = 53.42 : 33.59 : 8.98 : 4.01$ με δείκτη άνθρακα **10.63**. Αντίστοιχες τιμές για τα αερολύματα δεν αναφέρονται στη βιβλιογραφία.

Υπολογίζοντας την μέση κατανομή της κάθε ομόλογου ομάδας για όλες τις δειγματοληψίες υδατικής φάσης και αερολυμάτων καταλήγουμε στο Σχήμα 3.18 όπου φαίνονται πλέον όλα τα παραπάνω σχετικά με την διαφυγή των LAS στην ατμόσφαιρα.



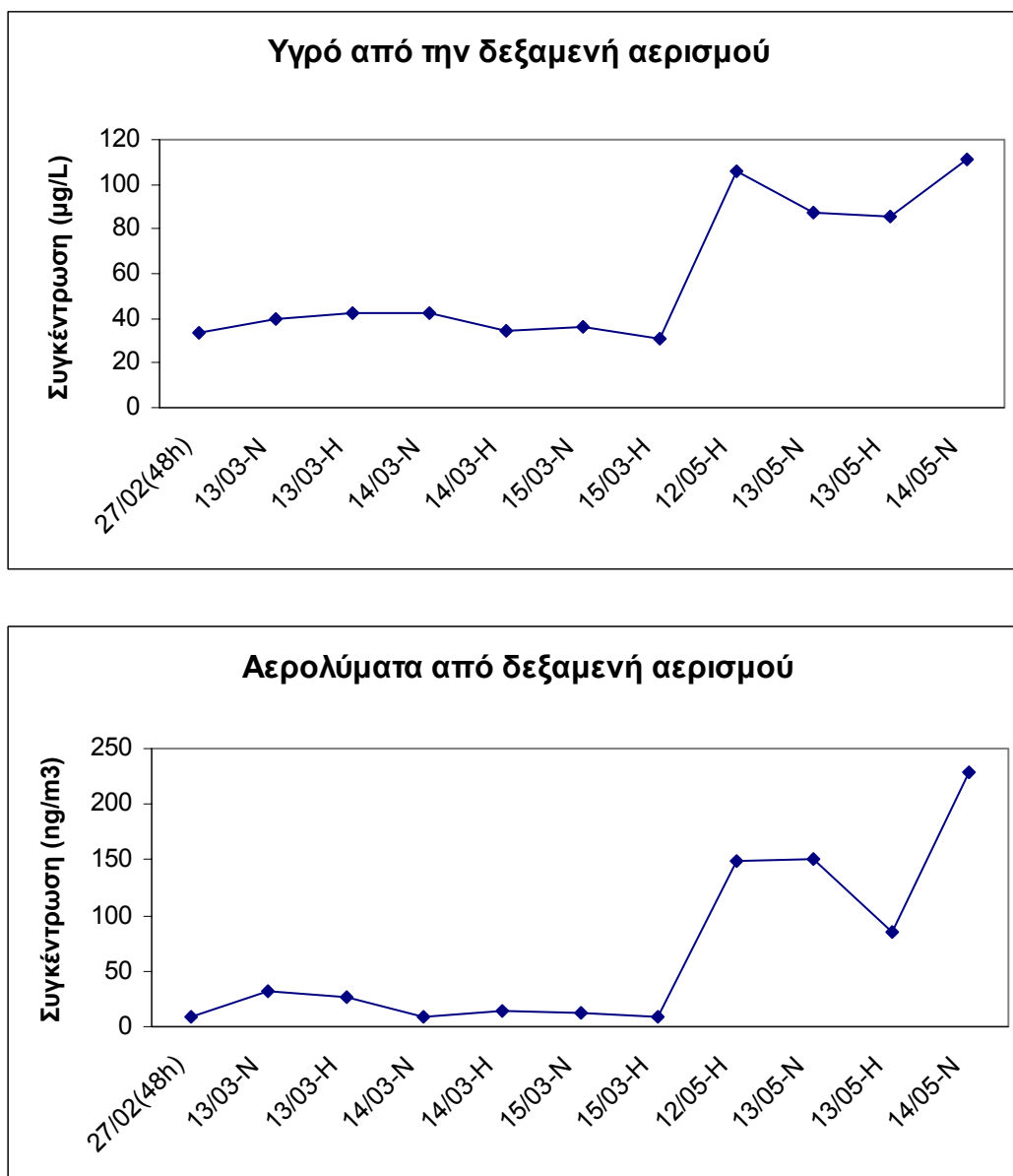
Σχήμα 3.18 Μέση κατανομή όλων των συγκεντρώσεων για την κάθε ομόλογο ομάδα και για όλες τις δειγματοληψίες στην Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων (ΜΕΛ).

Από όλες τις μετρήσεις και τα αντίστοιχα αποτελέσματα συμπεραίνουμε ότι η κύρια πηγή προέλευσης τους στα αερολύματα ήταν η δεξαμενή αερισμού.

Η συνολική ποσότητα των LAS στα αερολύματα σε $\mu\text{g/g}$ σωματιδίων ήταν της ίδιας τάξης μεγέθους στα δείγματα της κάθε δειγματοληψίας που μπορεί να σημαίνει ότι έχουμε το ίδιο περίπου ποσοστό προσρόφησης σε αυτά, ενώ σε ng/m^3 υπήρχαν σημαντικές διακυμάνσεις που μπορεί να οφείλονται στη διαφορετική ποσότητα σταγονιδίων που εκτινάσσονταν λόγω του ανέμου, στη διαφορετική περιεκτικότητα του αέρα σε σωματίδια, στη διαφορά των ατμοσφαιρικών συνθηκών που επικρατούσαν, θερμοκρασία, υγρασία, κατεύθυνση και ταχύτητα ανέμου, κ.α.

Συγκρίνοντας το συνολικό ποσόν των LAS μεταξύ των δειγματοληψιών των τριών χρονικών περιόδων υπάρχει μία αυξητική τάση σε όλες τις μορφές δειγμάτων και αυτό μπορεί να οφείλεται για μεν το υγρό σε αύξηση της κατανάλωσης απορρυπαντικών λόγω της θερινής περιόδου και συνεπώς αύξηση της συγκέντρωσης των LAS στη δεξαμενή αερισμού, για δε τα αερολύματα στην προαναφερθείσα εξάρτηση της συγκέντρωσης των με τη συγκέντρωση του υγρού και σε πιθανή

αλλαγή των ατμοσφαιρικών συνθηκών. Η παραπάνω σύγκριση φαίνεται στο Σχήμα 3.19.



Σχήμα 3.19 Χρονοσειρά των συγκεντρώσεων στα αερολύματα και το υγρό της δεξαμενής αερισμού αντίστοιχα από δειγματοληψίες στη Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων στις τρεις διαφορετικές χρονικές περιόδους.

Μία ενδεικτική τιμή για την διαπίστωση της απευθείας εξαέρωσης κάποιας ουσίας από την επιφάνεια ενός υγρού στην ατμόσφαιρα είναι το πηλίκο των τάσεων διαφυγής (fugacities) της ουσίας στο νερό (f_w) και στον αέρα (f_G) όπως έχει ήδη αναφερθεί στο Κεφάλαιο 1.6 και ισχύουν οι σχέσεις:

$$f_w = C_w H \quad (3.1)$$

$$f_G = C_G R T \quad (3.2)$$

όπου C_w και C_G είναι οι συγκεντρώσεις της ουσίας στα λύματα και στην ατμόσφαιρα αντίστοιχα σε mol/L; R η παγκόσμια σταθερά σε atm.L.mol⁻¹.K⁻¹; H η σταθερά Henry της προς προσδιορισμό ουσίας και T είναι η θερμοκρασία της ατμόσφαιρας σε °K (Dachs et al., 1999; Mackay et al., 1991). Εφαρμόζοντας για τα LAS τις παραπάνω σχέσεις θεωρώντας ως C_w την συγκέντρωση τους στο υγρό της δεξαμενής αερισμού σε mol/L, C_G τη συγκέντρωση τους στην ατμόσφαιρα σε mol/L, και T την μέση θερμοκρασία του αέρα, υπολογίζεται το πηλίκο f_w/f_G για κάθε δείγμα. Επειδή η θερμοκρασία του υγρού σε όλα τα δείγματα ήταν παραπλήσια δηλαδή κυμάνθηκε από 15-17 °C δεν έγινε διόρθωση της σταθεράς Henry η οποία εκτιμήθηκε στους 20 °C με τιμή $62,67 \cdot 10^{-9}$ atm.m³.mol⁻¹.

Δειγματ/ψίες	f_w/f_G	Τα αποτελέσματα από την εφαρμογή των παραπάνω σχέσεων φαίνονται στον Πίνακα 3.26. Το πηλίκο f_w/f_G κυμάνθηκε από 1.23 μέχρι 11.10 με μέσο όρο 5.1. Όλες οι τιμές ήταν μεγαλύτερες της μονάδας γεγονός που δίνει μία απόδειξη ότι μπορεί να συμβεί το φαινόμενο εξαέρωσης των LAS στην δεξαμενή αερισμού.
27/02(48h)	10.2	
13/03-N	2.7	
13/03-H	4.4	
14/03-N	11.1	
14/03-H	6.6	
15/03-N	7.5	
15/03-H	6.6	
12/05-H	1.8	
13/05-N	1.5	
13/05-H	2.7	
14/05-N	1.2	
M.O	5.1	
SD	3.5	

Πίνακας 3.26 Τιμές του f_w/f_G για την εκτίμηση της εναλλαγής υγρού- αέρα.

3.4.2 Προσδιορισμός των LAS σε Παράκτιες περιοχές

Α. Δειγματοληψία αερολυμάτων στην Παράκτια περιοχή Ηρακλείου

Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν σε περιοχή που απέιχε περίπου 100 μέτρα από την θάλασσα με τον ίδιο δειγματολήπτη όπως και στα προηγούμενα που είχε τοποθετηθεί φίλτρο GFF και PUF. Έγιναν τέσσερις διαδοχικά ημερήσιες 12ωρες δειγματοληψίες και συγκεκριμένα ελήφθησαν τέσσερα δείγματα GFF και τέσσερα δείγματα PUF τα οποία αναλύθηκαν στο εργαστήριο με την ίδια μέθοδο όπως και τα αντίστοιχα της Μονάδας Επεξεργασίας Λυμάτων. Ταυτόχρονα γινόταν μέτρηση της θερμοκρασίας και της υγρασίας. Παράλληλα έγιναν και μετρήσεις τυφλών δειγμάτων τα δεδομένα των οποίων συνυπολογίστηκαν στα αποτελέσματα που ακολουθούν.

Τα πειραματικά δεδομένα της τρίτης δειγματοληψίας καταγράφονται στον Πίνακα 3.27.

ΔΕΙΓΜΑ	Χρονική Περίοδος	Θερμοκρασία Ατμόσφαιρας(°C)	Υγρασία RH%
ΠΠΗ-1	07:00-01:00	20.8	86.0
ΠΠΗ-2	07:30-19:30	19.6	99.9
ΠΠΗ-3	08:00-19:30	19.9	99.9
ΠΠΗ-4	07:45-20:15	20.8	99.0

Πίνακας 3.27 Πειραματικά δεδομένα της δειγματοληψίας αερολυμάτων στην Παράκτια Περιοχή Ηρακλείου (ΠΠΗ).

Στον Πίνακα 3.28 καταγράφονται οι τιμές όλων των ομόλογων ομάδων LAS που βρέθηκαν για κάθε δείγμα χωριστά.

GFF (ng/m³ αέρα)

Ομόλογα LAS	ΠΠΗ-1	ΠΠΗ-2	ΠΠΗ-3	ΠΠΗ-4
C ₁₀	2.90	2.67	2.59	1.39
C ₁₁	4.88	7.30	7.21	3.02
C ₁₂	3.62	5.06	3.69	1.64
C ₁₃	2.59	2.55	2.34	0.81
Σύνολο	13.99	17.58	15.83	6.86

GFF (μg/g σωματιδίων)

Ομόλογα LAS	ΠΠΗ-1	ΠΠΗ-2	ΠΠΗ-3	ΠΠΗ-4
C ₁₀	41.37	47.90	51.92	31.23
C ₁₁	69.63	130.69	144.21	67.97
C ₁₂	51.68	90.59	73.83	37.01
C ₁₃	36.89	45.77	46.85	18.21
Σύνολο	199.57	314.95	316.81	154.42

PUF (ng/m³ αέρα)

Ομόλογα LAS	ΠΠΗ-1	ΠΠΗ-2	ΠΠΗ-3	ΠΠΗ-4
C ₁₀	0.41	0.28	0.47	0.36
C ₁₁	0.40	0.18	0.39	0.26
C ₁₂	0.31	0.33	0.44	-
C ₁₃	0.13	0.22	0.28	-
Σύνολο	1.25	1.01	1.58	0.62

GFF + PUF (ng/m³ αέρα)

Ομόλογα LAS	ΠΠΗ-1	ΠΠΗ-2	ΠΠΗ-3	ΠΠΗ-4
C ₁₀	3.31	2.95	3.06	1.75
C ₁₁	5.28	7.48	7.60	3.28
C ₁₂	3.93	5.39	4.13	1.65
C ₁₃	2.72	2.77	2.62	0.81
Σύνολο	15.24	18.59	17.41	7.49

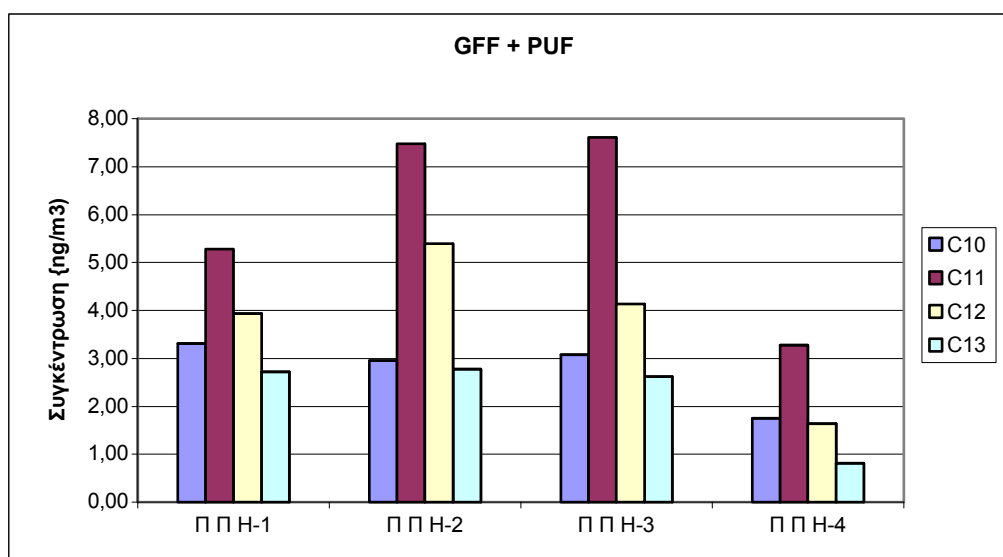
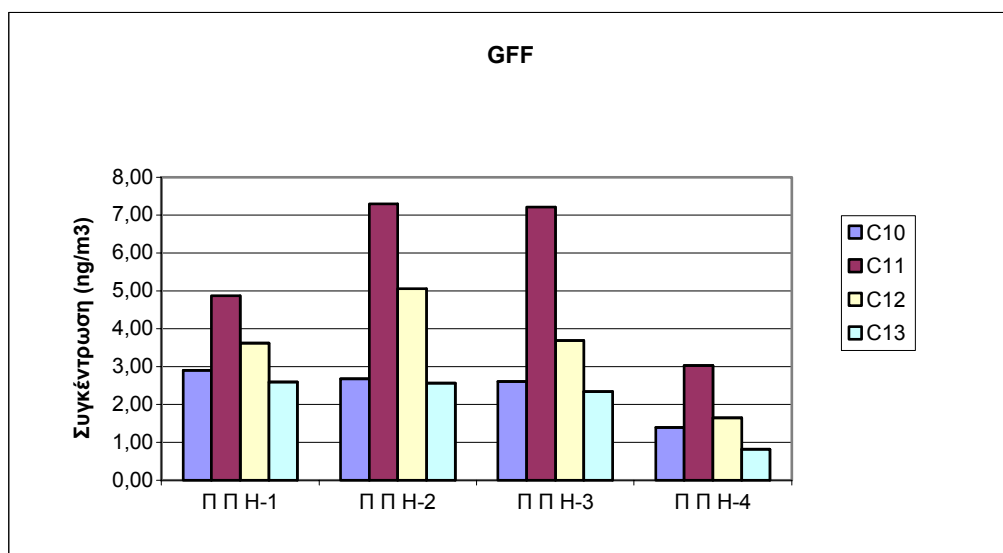
Πίνακας 3.28 Συγκεντρώσεις όλων των ομόλογων ομάδων LAS στη δειγματοληψία αερολυμάτων της Παράκτιας περιοχής Ηρακλείου.

Η μέση κατανομή των ομόλογων ομάδων στο κάθε δείγμα καταγράφεται στον Πίνακα 3.29.

GFF (%)				
ΔΕΙΓΜΑ	C₁₀	C₁₁	C₁₂	C₁₃
ΠΠΗ-1	20.73	34.89	25.89	18.48
ΠΠΗ-2	15.21	41.49	28.76	14.53
ΠΠΗ-3	16.39	45.52	23.30	14.79
ΠΠΗ-4	20.23	44.01	23.97	11.79
Μέση τιμή	18.14	41.47	25.48	14.90
SD	2.75	4.70	2.45	2.75
PUF (%)				
ΔΕΙΓΜΑ	C₁₀	C₁₁	C₁₂	C₁₃
ΠΠΗ-1	32.58	31.98	24.86	10.58
ΠΠΗ-2	37.68	15.47	28.12	18.73
ΠΠΗ-3	29.83	24.93	27.69	17.55
ΠΠΗ-4	58.27	41.72	0	0
Μέση τιμή	39.59	28.52	20.17	11.71
SD	12.87	11.10	13.52	8.60
GFF+PUF (%)				
ΠΠΗ-1	21.72	34.64	25.78	17.85
ΠΠΗ-2	15.87	40.24	28.99	14.90
ΠΠΗ-3	17.57	43.65	23.72	15.05
ΠΠΗ-4	23.36	43.79	22.03	10.81
Μέση τιμή	19.63	40.58	25.13	14.65
SD	3.50	4.29	3.00	2.90

Πίνακας 3.29 Η % ποσοτική σύσταση της κάθε ομόλογου ομάδας LAS στα δείγματα αερολυμάτων της Παράκτιας περιοχής Ηρακλείου.

Στο Σχήμα 3.21 φαίνεται η κατανομή της συγκέντρωσης της κάθε ομόλογου ομάδας LAS στα δείγματα των αερολυμάτων.



Σχήμα 3.21 Κατανομή της συγκέντρωσης για κάθε ομόλογο ομάδα LAS στις δειγματοληψίες αέρα στην Παράκτια περιοχή Ηρακλείου.

Οι συγκεντρώσεις του συνόλου των ομόλογων ομάδων LAS για τα παραπάνω δείγματα καταγράφονται στον Πίνακα 3.30.

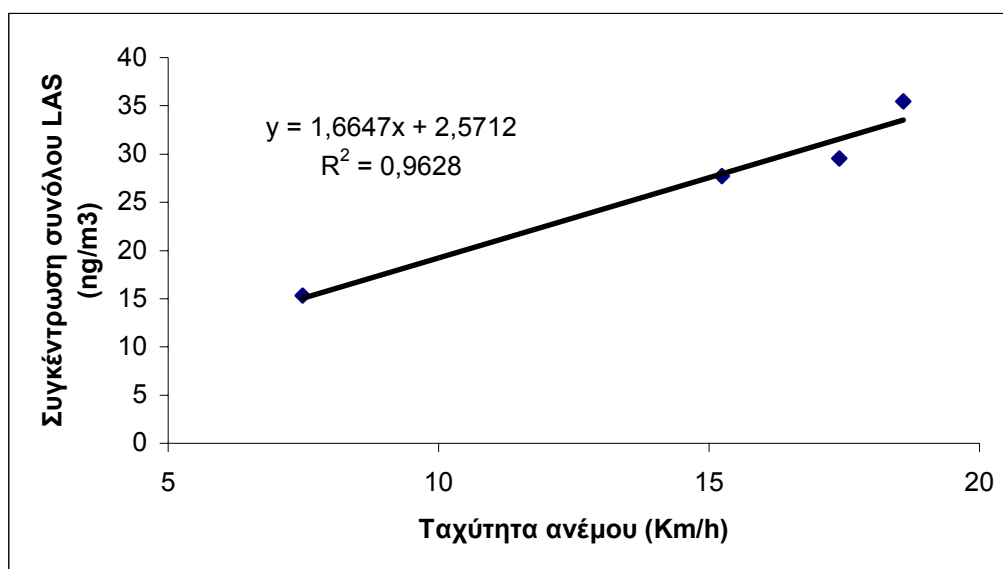
ΔΕΙΓΜΑ	GFF μg/g	GFF ng/m ³	PUF ng/m ³	GFF+PUF ng/m ³
ΠΠΗ-1	199.57	13.99	1.25	15.24
ΠΠΗ-2	314.95	17.58	1.01	18.59
ΠΠΗ-3	316.81	15.83	1.58	17.41
ΠΠΗ-4	154.42	6.86	0.62	7.49

Πίνακας 3.30 Συγκεντρώσεις του συνόλου των ομόλογων ομάδων LAS για τα αερολύματα της Παράκτιας περιοχής Ηρακλείου.

Κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών επικρατούσε Βορειοδυτικός άνεμος με κατεύθυνση από την θάλασσα προς τον δειγματολήπτη. Οι τιμές της μέσης ταχύτητας του ανέμου σε σχέση με την ποσότητα του συνόλου LAS για την κάθε δειγματοληψία καταγράφονται στον Πίνακα 3.31 και στο Σχήμα 3.22 αντίστοιχα.

Δειγματοληψία	Σύνολο LAS στα αερολύματα ng/m ³	Μέση ταχύτητα ανέμου (Km/h)
ΠΠΗ-1	15.24	27.72
ΠΠΗ-2	18.59	35.47
ΠΠΗ-3	17.41	29.54
ΠΠΗ-4	7.49	15.32

Πίνακας 3.31 Οι συγκεντρώσεις του συνόλου των ομόλογων ομάδων LAS στα αερολύματα στην Παράκτια περιοχή Ηρακλείου σε σχέση με την μέση ταχύτητα του ανέμου.



Σχήμα 3.22 Σύγκριση των τιμών στις συγκεντρώσεις του συνόλου των ομόλογων ομάδων LAS στα αερολύματα της Παράκτιας περιοχής Ηρακλείου σε σχέση με την μέση ταχύτητα του ανέμου.

B. Δειγματοληψία αερολυμάτων στην Παράκτια περιοχή Φινοκαλιάς

Η δειγματοληψία ήταν 48ωρη και πραγματοποιήθηκε στον Ερευνητικό σταθμό της Φινοκαλιάς του Πανεπιστημίου. Η μέση θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της παραπάνω δειγματοληψίας ήταν 25.1 °C και η μέση υγρασία 79.2 % ενώ φυσούσε Βορειοδυτικός άνεμος με μέση ταχύτητα 31.1 Km/h. Οι τιμές των μετρήσεων φαίνονται στον Πίνακα 3.32.

Ομόλογα LAS	GFF (μg/g)	GFF (ng/m ³)	PUF (ng/m ³)	GFF + PUF (ng/m ³)
C ₁₀	12.91	0.36	0.09	0.45
C ₁₁	19.02	0.54	0.23	0.77
C ₁₂	14.37	0.40	0.31	0.71
C ₁₃	8.52	0.24	0.24	0.48
Σύνολο	54.82	1.54	0.87	2.41

Πίνακας 3.32 Συγκεντρώσεις των ομόλογων ομάδων LAS στα δείγματα αερολυμάτων στην περιοχή της Φινοκαλιάς.

Η ποσοτική σύσταση των ομόλογων ομάδων LAS στο κάθε δείγμα καταγράφεται στον Πίνακα 3.33.

Δείγμα	GFF				PUF			
	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃
%	23.56	34.69	26.21	15.54	10.35	26.44	35.63	27.58

Πίνακας 3.33 Η % ποσοτική σύσταση της κάθε ομόλογου ομάδας LAS στα δείγματα των αερολυμάτων στην περιοχή της Φινοκαλιάς.

Γ. Επεξεργασία δεδομένων – Συμπεράσματα

Οι συγκεντρώσεις των αερολυμάτων στην Παράκτια Περιοχή Ηρακλείου κυμάνθηκαν από 7.5 - 18.6 ng/m³ ή 154.4 - 316.8 μg/g, με μέση τιμή για όλες τις δειγματοληψίες 14.7 (SD=5.0) ng/m³ και 246.4 (SD=5.0) μg/g αντίστοιχα, ενώ στην περιοχή της Φινοκαλιάς βρέθηκαν 2.4 ng/m³ και 54.8 μg/g.

Από τα δεδομένα του Πίνακα 3.28 φαίνεται ότι η κατανομή της συγκέντρωσης της κάθε ομόλογου ομάδας για τα φίλτρα GFF και PUF διαφέρει από την αντίστοιχη στη ΜΕΛ, και συγκεκριμένα βρέθηκε με την μορφή $C_{11} > C_{12} > C_{10} > C_{13}$ που ομοιάζει ποιοτικά με την κατανομή στα θαλάσσια δείγματα που αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 3.3.2. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η κύρια πηγή προέλευσης τους είναι η περιοχή της θάλασσας πλησίον της οποίας έγιναν οι δειγματοληψίες των αερολυμάτων και ο κύριος μηχανισμός διαφυγής των LAS είναι και πάλι η σχάση των φυσαλίδων του αέρα που φτάνουν στην επιφάνεια αυτής. Το συμπέρασμα αυτό τεκμηριώνεται περισσότερο αν συγκρίνομε την ποσότητα του συνόλου LAS που βρέθηκαν στην Παράκτια περιοχή του Ηρακλείου με την ταχύτητα και την κατεύθυνση του ανέμου από την θάλασσα προς τον δειγματολήπτη όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.22.

Συγκεκριμένα η σχετική αναλογία των ομόλογων ομάδων που βρέθηκαν στα αερολύματα από τις δειγματοληψίες στην **Παράκτια Περιοχή του Ηρακλείου (ΠΠΗ)** ήταν: $C_{10}:C_{11}:C_{12}:C_{13} = 19.63 : 40.58 : 25.13 : 14.66$ με δείκτη άνθρακα **11.34**, ενώ για τα **θαλάσσια δείγματα** της ίδιας περιοχής η σχετική αναλογία ήταν: $C_{10}:C_{11}:C_{12}:C_{13} = 20.24 : 49.06 : 22.55 : 8.15$ με δείκτη άνθρακα **11.19** και συντελεστή συσχέτισης 0.988.

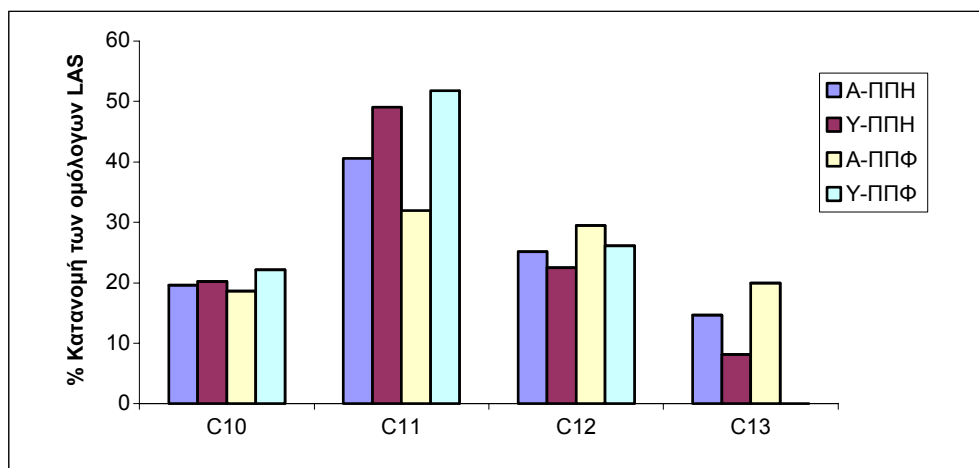
Αντίστοιχες τιμές για τα αερολύματα δεν αναφέρονται στην βιβλιογραφία.

Η σχετική αναλογία των ομόλογων ομάδων που βρέθηκαν στα αερολύματα από την δειγματοληψία στην **Παράκτια Περιοχή της Φινοκαλιάς (ΠΠΦ)** ήταν:

$C_{10}:C_{11}:C_{12}:C_{13} = 18.67 : 31.95 : 29.46 : 19.92$ με δείκτη άνθρακα **11.50** ενώ για το **θαλάσσιο δείγμα** της ίδιας περιοχής η σχετική αναλογία ήταν:

$C_{10}:C_{11}:C_{12}:C_{13} = 22.12 : 51.77 : 26.11 : 0$ με δείκτη άνθρακα **11.04** και συντελεστή συσχέτισης 0.789 όπου φαίνεται μία μεγαλύτερη διαφοροποίηση σχετικά με τον συσχετισμό των δειγμάτων της Παράκτιας περιοχής Ηρακλείου.

Στο σχήμα 3.23 φαίνεται η μέση κατανομή των ομόλογων ομάδων LAS για τα δείγματα των αερολυμάτων στις Παράκτιες περιοχές που έγιναν οι δειγματοληψίες και των αντίστοιχων θαλασσιών δειγμάτων



Σχήμα 3.23 Κατανομή των ομόλογων ομάδων LAS στα δείγματα των αερολυμάτων και θαλασσιών δειγμάτων της Παράκτιας περιοχής Ηρακλείου (ΠΠΗ) και Φινοκαλιές (ΠΠΦ) αντίστοιχα.

3.4.3 Προσδιορισμός των LAS σε Αστική Περιοχή

Α. Δειγματοληψία αερολυμάτων στην Πόλη του Ηρακλείου

Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν στον Πυλώνα του Πανεπιστημίου και συγκεκριμένα έγιναν τρεις δειγματοληψίες αερολυμάτων. Κατά την πρώτη που έγινε στις 10-02-03 ελήφθησαν δύο 24ωρα δείγματα, κατά την δεύτερη που έγινε στις 22-04-03 και κατά την τρίτη που έγινε στις 02-06-03 ελήφθησαν στην κάθε μία τέσσερα 12ωρα δείγματα. Οι ατμοσφαιρικές συνθήκες κατά τη διάρκεια των παραπάνω δειγματοληψιών καταγράφονται στον Πίνακα 3.34.

ΔΕΙΓΜΑ	Χρονική Περίοδος	Θερμοκρασία °C	Υγρασία RH%
ΑΠΗ- 1 (24h)	11:30-12:00	10.8	74.5
ΑΠΗ- 2 (N)	19:00-08:10	17.9	61.0
ΑΠΗ- 2 (D)	08:17-18:22	21.4	56.5
ΑΠΗ- 3 (N)	20:07-07:57	19.4	84.2
ΑΠΗ- 3 (D)	08:02-19:40	27.1	50.8

Πίνακας 3.34 Πειραματικά δεδομένα αερολυμάτων στην Πόλη του Ηρακλείου.

Στον Πίνακα 3.35 καταγράφονται οι τιμές όλων των ομόλογων ομάδων LAS που βρέθηκαν στα αερολύματα για όλα τα δείγματα και όλες τις χρονικές περιόδους της κάθε δειγματοληψίας.

Δείγματα (Πόλη Ηρακλείου)	C₁₀	C₁₁	C₁₂	C₁₃	Σύνολο
GFF ΑΠΗ (24h) (ng/m³)	0.55	0.90	0.73	0.19	2.37
GFF ΑΠΗ (24h) (μg/g)	10.25	16.79	13.75	3.62	44.4
PUF ΑΠΗ (24h) (ng/m³)	0.52	0.36	0.11	0.05	1.04
GFF ΑΠΗ (N-1) (ng/m³)	1.13	2.15	1.80	1.03	6.11
GFF ΑΠΗ (N-1) (μg/g)	6.26	11.91	9.94	5.69	33.80
PUF ΑΠΗ (N-1) (ng/m³)	0.23	0.17	0.04	0	0.44
GFF ΑΠΗ (H-1) (ng/m³)	0.73	2.45	0.77	0.60	4.55
GFF ΑΠΗ (H-1) (μg/g)	4.00	13.39	4.21	3.28	24.88
PUF ΑΠΗ (H-1) (ng/m³)	0.15	0.10	0.04	0.02	0.31
GFF ΑΠΗ (N-2) (ng/m³)	0.45	1,13	0.96	0.37	2.91
GFF ΑΠΗ (N-2) (μg/g)	8.65	21.45	18.21	7.04	55.35
PUF ΑΠΗ (N-2) (ng/m³)	0.13	0.09	0.04	0.03	0.29
GFF ΑΠΗ (H-2) (ng/m³)	0.33	0.93	0.70	0.56	2.52
GFF ΑΠΗ (H-2) (μg/g)	5.14	14.56	11.07	8.82	39.59
PUF ΑΠΗ (H-2) (ng/m³)	0.13	0.07	0.02	0	0.22

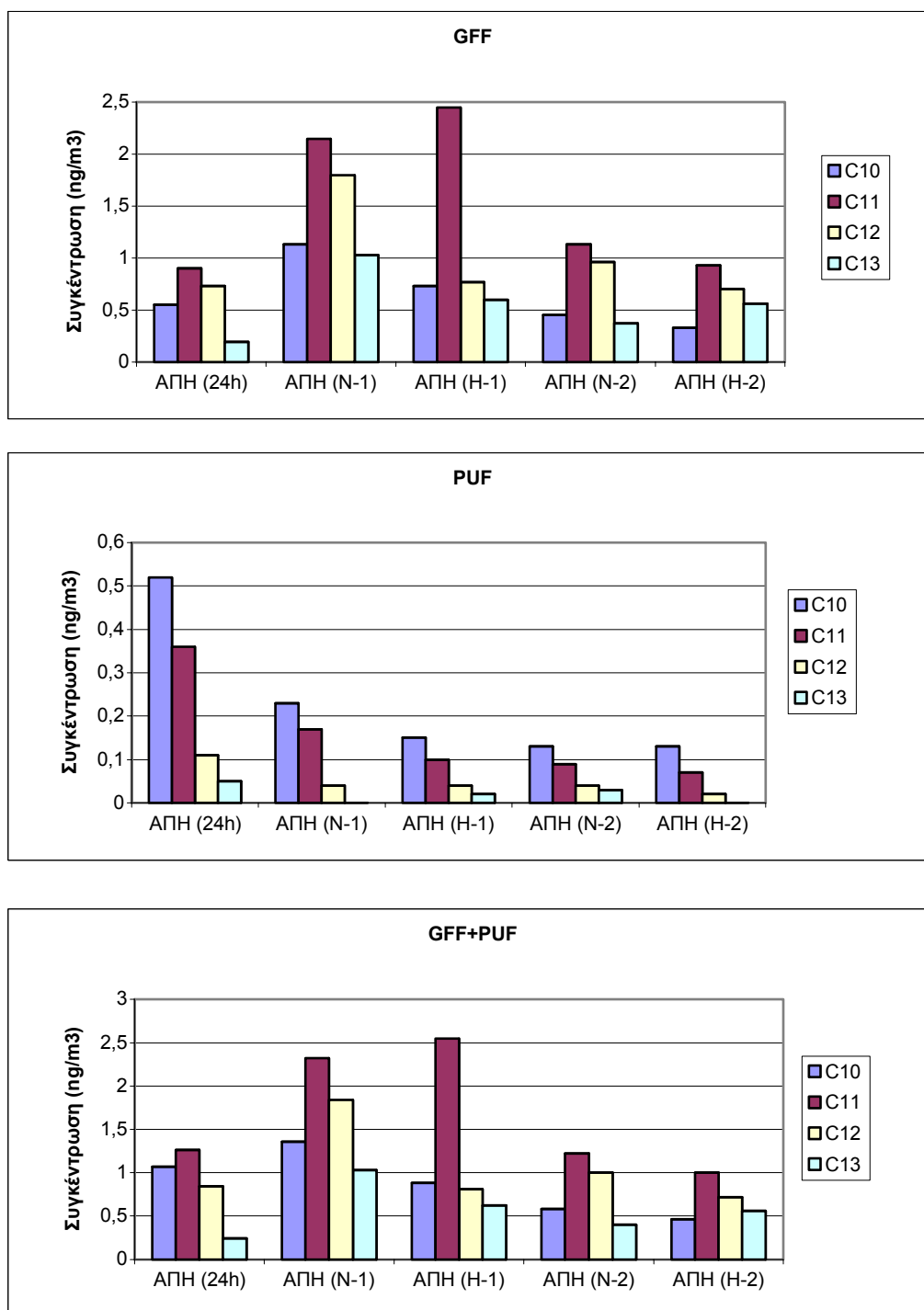
Πίνακας 3.35 Τιμές των συγκεντρώσεων όλων των ομόλογων ομάδων LAS στα αερολύματα της Αστικής Περιοχής του Ηρακλείου (ΑΠΗ).

Η μέση κατανομή των ομόλογων ομάδων στο κάθε δείγμα καταγράφεται στον Πίνακα 3.36.

GFF (%)				
ΔΕΙΓΜΑ	C₁₀	C₁₁	C₁₂	C₁₃
ΑΠΗ (24h)	23.21	37.97	30.80	8.02
ΑΠΗ (N-1)	18.49	35.19	29.46	16.86
ΑΠΗ (H-1)	16.04	53.85	16.92	13.19
ΑΠΗ (N-2)	15.46	38.83	32.99	12.71
ΑΠΗ (H-2)	13.10	36.90	27.78	22.22
Μέση τιμή	17.26	40.55	27.59	14.60
SD	3.84	7.56	6.26	5.29
PUF (%)				
ΔΕΙΓΜΑ	C₁₀	C₁₁	C₁₂	C₁₃
ΑΠΗ (24h)	50.00	34.62	10.58	4.81
ΑΠΗ (N-1)	52.27	38.64	9.09	0
ΑΠΗ (H-1)	48.39	32.26	12.90	6.45
ΑΠΗ (N-2)	44.83	31.03	13.79	10.34
ΑΠΗ (H-2)	59.09	31.82	9.09	0
Μέση τιμή	50.92	33.47	11.09	4.34
SD	5.31	3.32	2.17	4.43
GFF+PUF (%)				
ΑΠΗ (24h)	31.38	36.95	24.63	7.04
ΑΠΗ (N-1)	20.76	35.42	28.09	15.73
ΑΠΗ (H-1)	18.11	52.47	16.67	12.76
ΑΠΗ (N-2)	18.13	38.13	31.25	12.50
ΑΠΗ (H-2)	16.79	36.50	26.28	20.44
Μέση τιμή	21.03	39.89	25.38	13.69
SD	5.96	7.10	5.46	4.90

Πίνακας 3.36 Η % ποσοτική σύσταση της κάθε ομόλογου ομάδας LAS στα αερολύματα της Αστικής Περιοχής Ηρακλείου.

Στο Σχήμα 3.24 φαίνεται η κατανομή της συγκέντρωσης της κάθε ομόλογου ομάδας LAS στα αερολύματα της Αστικής Περιοχής Ηρακλείου.



Σχήμα 3.24 Κατανομή των συγκεντρώσεων των ομόλογων ομάδων LAS στα αερολύματα της Αστικής Περιοχής Ηρακλείου.

B. Επεξεργασία δεδομένων – Συμπεράσματα

Οι συγκεντρώσεις των αερολυμάτων στην Αστική Περιοχή Ηρακλείου κυμάνθηκαν από 3.2-6.5 ng/m³ αέρα και 24.9-55.4 μg/g σωματιδίων με μέση τιμή για όλες τις δειγματοληψίες 4.2 (SD=1.6) ng/m³ και 39.6 (SD=11.4) μg/g.

Από τα δεδομένα του Πίνακα 3.36 και του Σχήματος 3.24 φαίνεται ότι η κατανομή της συγκέντρωσης της κάθε ομόλογου ομάδας στα φίλτρα GFF ακολουθεί την σειρά $C_{11} > C_{12} > C_{10} > C_{13}$. Όσον αφορά τα φίλτρα PUF θα μπορούσαμε να υποθέσουμε ότι η εκρόφηση των LAS από τα φίλτρα GFF ευνοείται περισσότερο για τα δύο πρώτα ομόλογα που είναι περισσότερο διαλυτά, έχουν μικρότερη τάση προσρόφησης στα σωματίδια και είναι ασθενέστερα συνδεδεμένα με αυτά, συνεπώς η κατανομή των ομόλογων ομάδων (Σχήμα 3.24) η οποία βρέθηκε όπως και στα αντίστοιχα των Παράκτιων περιοχών $C_{10} > C_{11} > C_{12} > C_{13}$ ομοιάζει με την αντίστοιχη της υδατικής φάσης στην ΜΕΛ.

Η κατανομή όμως για το σύνολο των αερολυμάτων στα GFF και PUF ακολουθεί την σειρά $C_{11} > C_{12} > C_{10} > C_{13}$ και ομοιάζει ποιοτικά με την κατανομή στα αερολύματα της Παράκτιας περιοχής Ηρακλείου και Φινοκαλιάς και κατά συνέπεια με τα αντίστοιχα θαλάσσια δείγματα. Αυτό σημαίνει ότι αν θεωρήσουμε ως κύριες πηγές για την εύρεση των LAS στα αερολύματα, τη Θάλασσα και την Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων, μεγαλύτερη συνεισφορά έχει η πρώτη. Αυτό φαίνεται λογικό γιατί αν και οι συγκεντρώσεις που βρέθηκαν στο υγρό της δεξαμενής αερισμού ήταν πολύ μεγαλύτερες η επιφάνεια από την οποία γίνεται η σχάση των φυσαλίδων είναι πολύ μικρότερη της θάλασσας.

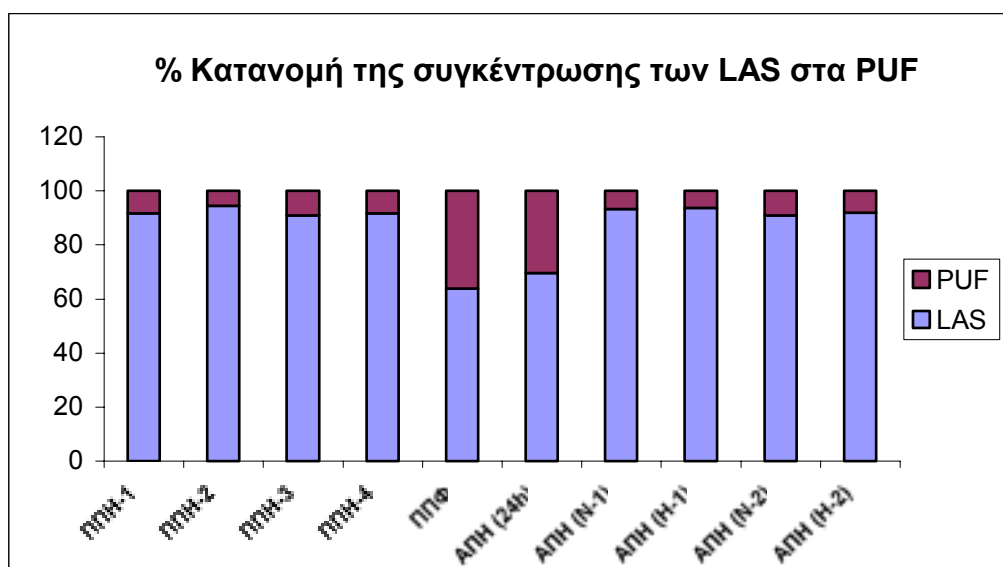
Συγκεκριμένα η σχετική αναλογία των ομόλογων ομάδων που βρέθηκαν στα αερολύματα από τις δειγματοληψίες στην Αστική Περιοχή Ηρακλείου (ΑΠΗ) ήταν: $C_{10}:C_{11}:C_{12}:C_{13} = 21.03 : 39.89 : 25.38 : 13.69$ με δείκτη άνθρακα **11.31**, ενώ για τα αντίστοιχα αερολύματα της Παράκτιας Περιοχής Ηρακλείου η αναλογία όπως προαναφέρθηκε ήταν $C_{10}:C_{11}:C_{12}:C_{13} = 19.63 : 40.58 : 25.13 : 14.65$ με δείκτη άνθρακα **11.34** και συντελεστή συσχέτισης 0.995 δηλαδή υπάρχει πολύ μικρή διαφοροποίηση.

Αντίστοιχες τιμές για τα αερολύματα δεν αναφέρονται στην βιβλιογραφία.

Στον Πίνακα 3.37 και στο Σχήμα 3.25 παρουσιάζεται το % ποσοστό συνεισφοράς της συγκέντρωσης των LAS στα PUF σε σχέση με τη συνολική συγκέντρωση στα αερολύματα της Παράκτιας περιοχής Ηρακλείου, Φινοκαλιάς και Αστικής περιοχής του Ηρακλείου από την επίδραση των ατμοσφαιρικών συνθηκών που επικρατούσαν.

Δείγματα	GFF (ng/m ³)	PUF (ng/m ³)	GFF + PUF (ng/m ³)	% PUF	θ (°C)	RH %
ΠΠΗ-1	13.99	1.25	15.24	8.20	20.79	86.01
ΠΠΗ-2	17.58	1.01	18.59	5.43	19.62	>100
ΠΠΗ-3	15.83	1.58	17.41	9.07	19.94	>100
ΠΠΗ-4	6.86	0.62	7.48	8.29	20.76	98.97
ΠΠΦ	1.54	0.87	2.41	36.10	25.11	79.24
ΑΠΗ (24h)	2.37	1.04	3.41	30.49	10.77	74.5
ΑΠΗ (N-1)	6.11	0.44	6.55	6.72	17.86	81.03
ΑΠΗ (H-1)	4.55	0.31	4.86	6.38	21.41	66.46
ΑΠΗ (N-2)	2.91	0.29	3.20	9.06	19.41	84.22
ΑΠΗ (H-2)	2.52	0.22	2.74	8.03	27.08	70.78

Πίνακας 3.37 Υπολογισμός του % ποσοστού της συγκέντρωσης των ομόλογων ομάδων LAS στα PUF σε σχέση με την ολική των αερολυμάτων που βρέθηκαν στα δείγματα του αέρα στην Παράκτια και Αστική περιοχή του Ηρακλείου.



Σχήμα 3.25 Σύγκριση του % ποσοστού του συνόλου των ομόλογων LAS στο PUF σε σχέση με τα GFF που βρέθηκαν στα δείγματα του αέρα στην Παράκτια και Αστική Περιοχή Ηρακλείου.

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω υπάρχει ένα μεγαλύτερο ποσοστό εκρόφησης στα 24ωρα δείγματα και μία μεγαλύτερη συνεισφορά της συγκέντρωσης των PUF στη συνολική στα δείγματα που επικρατούσε μεγαλύτερο ποσοστό υγρασίας. Η θερμοκρασία δεν φάνηκε και πάλι να επηρεάζει το ποσοστό εκρόφησης.

3.4.4 Διαχωρισμός της σωματιδιακής φάσης στην ατμόσφαιρα ως προς την διάμετρο των σωματιδίων

A. Δειγματοληψία στη Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε με την τοποθέτηση κρουστικού διαχωριστή σωματιδίων υψηλού όγκου αέρα (Cascade Impactor-CI) η διάταξη του οποίου περιγράφηκε αναλυτικά στο Κεφάλαιο 2.2.2. στο ίδιο σημείο της δεξαμενής αερισμού όπου έγιναν και όλες οι προηγούμενες δειγματοληψίες των αερολυμάτων. Η δειγματοληψία ήταν 24ωρη με μέσο ρυθμό ροής αέρα της αντλίας 43.5 m³/h. Η μέση θερμοκρασία της ατμόσφαιρα κατά της διάρκεια της δειγματοληψίας ήταν 23.4 °C και η μέση υγρασία 87.9 %.

Συνολικά ελήφθησαν έξι δείγματα από φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν για τη συλλογή και το διαχωρισμό των σωματιδίων σε έξι διαφορετικά στάδια αντίστοιχα ανάλογα με το πλάτος των εγκοπών της κάθε πλάκας πάνω στις οποίες είχαν τοποθετηθεί. Ο συμβολισμός του κάθε δείγματος ανάλογα με την αεροδυναμική διάμετρο αποκοπής των σωματιδίων στην ροή αέρα της δειγματοληψίας φαίνεται στον Πίνακα 3.38.

Στάδιο Κρουστικού Διαχωριστή	Διάμετρος αποκοπής (μm)
(1o) CI-1	$\geq 8.99 \mu\text{m}$
(2o) CI-2	3.74 – 8.99 μm
(3o) CI-3	1.87 – 3.74 μm
(4o) CI-4	1.19 – 1.87 μm
(5o) CI-5	0.61 – 1.19 μm
(6o) CI-6	< 0.61 μm

Πίνακας 3.38 Συμβολισμός των δειγμάτων στον κρουστικό διαχωριστή (Cascade Impactor-(CI) ανάλογα με την διάμετρο αποκοπής των σωματιδίων.

Οι τιμές των συγκεντρώσεων των ομόλογων ομάδων LAS στο κάθε στάδιο καταγράφονται στον Πίνακα 3.39.

Στάδιο	C ₁₀ (ng/m ³)	C ₁₁ (ng/m ³)	C ₁₂ (ng/m ³)	C ₁₃ (ng/m ³)	ΣΥΝΟΛΟ (ng/m ³)
CI-1	1.33	0.80	0.48	0.31	2.92
CI -2	2.74	1.67	1.14	0.70	6.25
CI -3	2.10	1.02	0.18	0.17	3.47
CI-4	1.87	1.72	0.72	0.35	4.66
CI -5	1.50	1.03	0.35	0.18	3.06
CI -6	2.52	2.23	1.00	0.22	5.97
Σύνολο	12.06	8.47	3.87	1.93	26.33

Στάδιο	Μάζα σωματ. (mg)	C ₁₀ (μg/g)	C ₁₁ (μg/g)	C ₁₂ (μg/g)	C ₁₃ (μg/g)	ΣΥΝΟΛΟ (μg/g)
CI-1	12.74	134.36	81.13	48.53	31.49	295.51
CI -2	22.73	154.94	94.54	64.33	39.63	353.44
CI -3	11.45	235.52	114.41	19.99	19.42	389.34
CI-4	8.74	274.73	253.16	106.22	52.03	686.14
CI -5	4.63	416.84	287.33	97.20	50.17	851.54
CI -6	38.60	83.84	74.18	33.38	7.33	198.73
Σύνολο	98.89	1300.23	904.75	369.65	200.07	2774.70

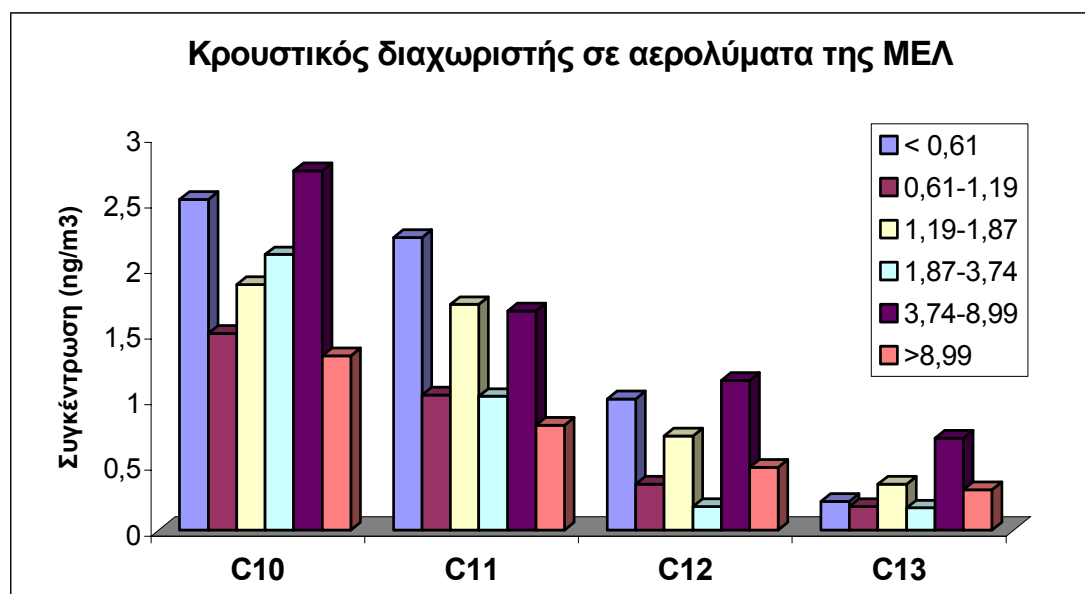
Πίνακας 3.39 Συγκεντρώσεις της κάθε ομόλογου ομάδας LAS στον κρουστικό διαχωριστή υψηλού όγκου (CI) ανάλογα με τη διάμετρο αποκοπής των σωματιδίων στη δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε στη Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων.

Η μέση κατανομή των ομόλογων ομάδων καταγράφεται στον Πίνακα 3.40.

ΚΡΟΥΣΤΙΚΟΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΤΗΣ (ΜΕΛ)				
ΔΕΙΓΜΑ	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃
CI-1	45.55	27.40	16.44	10.62
CI-2	43.84	26.72	18.24	11.20
CI-3	60.52	29.39	5.19	4.90
CI-4	40.13	36.91	15.45	7.51
CI-5	49.02	33.66	11.44	5.88
CI-6	42.21	37.35	16.75	3.69
M.O	46.88	31.91	13.92	7.30
SD	7.33	4.72	4.85	3.07

Πίνακας 3.40 Η % ποσοτική σύσταση της κάθε ομόλογου ομάδας LAS στα δείγματα αερολυμάτων του κρουστικού διαχωριστή ανάλογα με τη διάμετρο αποκοπής των σωματιδίων στη δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε στη ΜΕΛ.

Η κατανομή της συγκέντρωσης της κάθε ομόλογου ομάδας στα στάδια του κρουστικού διαχωριστή φαίνεται στο Σχήμα 3.26.



Σχήμα 3.26 Κατανομή της συγκέντρωσης της κάθε ομόλογου ομάδας στα έξι στάδια του κρουστικού διαχωριστή στη ΜΕΛ.

B. Δειγματοληψία σε Παράκτια Περιοχή Ηρακλείου

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε με την τοποθέτηση του ίδιου κρουστικού διαχωριστή σωματιδίων υψηλού όγκου αέρα (Cascade Impactor, CI) όπως και στη Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων, σε Παράκτια περιοχή που απείχε περίπου 500 μέτρα από τα Βόρεια παράλια της πόλης ούτως ώστε να γίνει σύγκριση με τα αντίστοιχα δείγματα των αερολυμάτων. Η δειγματοληψία ήταν και πάλι 24ωρη με μέσο ρυθμό ροής αέρα της αντλίας 43.5 m³/h. Η μέση θερμοκρασία της ατμόσφαιρας ήταν 24.1 °C και η μέση υγρασία 98.3 %. Οι τιμές των συγκεντρώσεων των ομόλογων ομάδων LAS στο κάθε στάδιο φαίνονται στον Πίνακα 3.41.

Αριθμός δειγμάτων	C ₁₀ (ng/m ³)	C ₁₁ (ng/m ³)	C ₁₂ (ng/m ³)	C ₁₃ (ng/m ³)	ΣΥΝΟΛΟ (ng/m ³)
CI -1	0.36	0.79	0.51	0.25	1.91
CI -2	0.68	0.79	0.42	0.32	2.21
CI -3	0.25	0.77	0.73	0.26	2.01
CI -4	0.28	0.64	0.70	0.41	2.03
CI -5	0.29	0.54	0.37	0.26	1.46
CI -6	0.37	0.88	0.80	0.29	2.34
Σύνολο	2.23	4.11	3.53	1.79	11.96

Αριθμός δειγμάτων	Μάζα σωματ. (mg)	C ₁₀ (μg/g)	C ₁₁ (μg/g)	C ₁₂ (μg/g)	C ₁₃ (μg/g)	ΣΥΝΟΛΟ (μg/g)
CI -1	13.96	30.8	66.88	43.10	21.47	162.25
CI -2	24.9	32.23	37.49	19.72	15.34	104.78
CI -3	9.79	29.39	92.61	88.11	31.15	241.26
CI -4	5.35	61.10	140.58	154.72	89.77	446.17
CI -5	2.25	150.69	281.97	192.20	135.94	760.80
CI -6	25.04	17.29	41.55	37.75	13.65	110.24
Σύνολο	81.29	321.5	661.08	535.6	307.32	1825.5

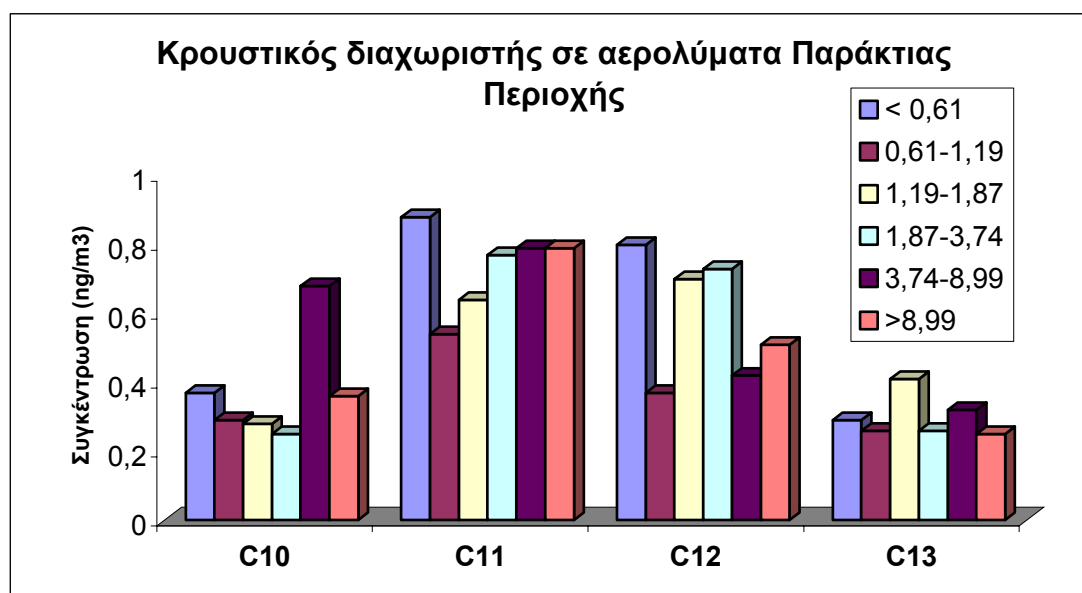
Πίνακας 3.41 Συγκεντρώσεις της κάθε ομόλογου ομάδας των LAS στον κρουστικό διαχωριστή υψηλού όγκου (CI) ανάλογα με τη διάμετρο αποκοπής των σωματιδίων από δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε σε Παράκτια περιοχή του Ηρακλείου.

Η μέση κατανομή των ομόλογων ομάδων LAS στο κάθε στάδιο καταγράφεται στον Πίνακα 3.42.

ΚΡΟΥΣΤΙΚΟΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΤΗΣ (ΠΠΗ)				
ΔΕΙΓΜΑ	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃
CI-1	18.85	41.36	26.70	13.09
CI-2	30.77	35.75	19.00	14.48
CI-3	12.44	38.31	36.32	12.94
CI-4	13.79	31.53	34.48	20.20
CI-5	19.86	36.99	25.34	17.81
CI-6	15.81	37.61	34.19	12.39
Μέση τιμή	18.59	36.92	29.34	15.15
SD	6.61	3.24	6.76	3.16

Πίνακας 3.42 Η % κατανομή της συγκέντρωσης κάθε ομόλογου ομάδας των LAS στον κρουστικό διαχωριστή υψηλού όγκου (CI) ανάλογα με τη διάμετρο αποκοπής των σωματιδίων στη δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε στην Παράκτια περιοχή Ηρακλείου.

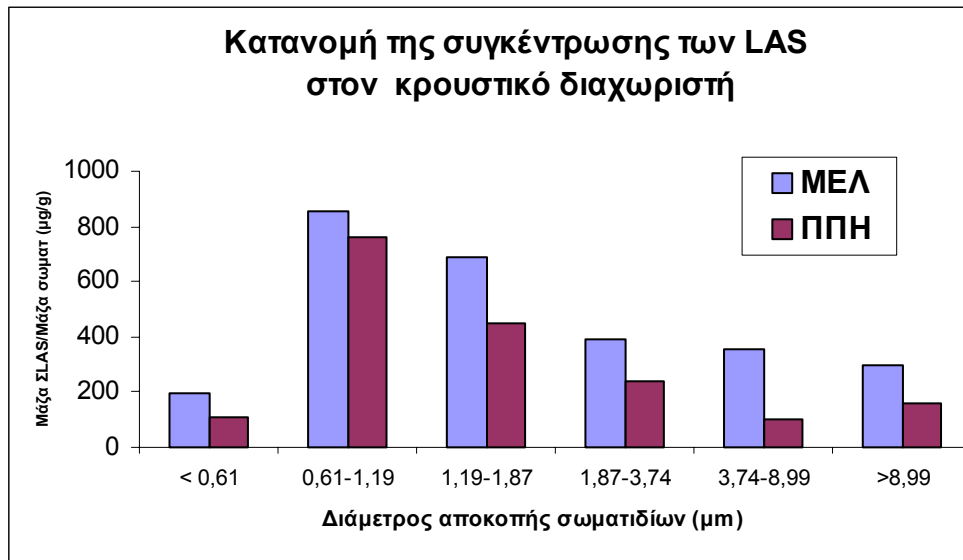
Η κατανομή της συγκέντρωσης της κάθε ομόλογου ομάδας στα στάδια του κρουστικού διαχωριστή φαίνεται στο Σχήμα 3.27.



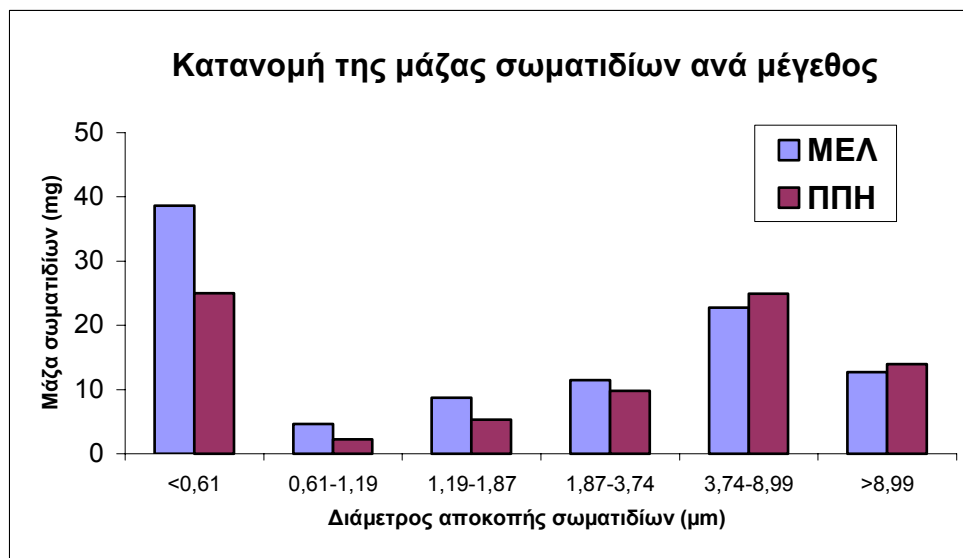
Σχήμα 3.27 Κατανομή της συγκέντρωσης της κάθε ομόλογου ομάδας LAS στα έξι στάδια του κρουστικού διαχωριστή στην Παράκτια περιοχή του Ηρακλείου.

Γ. Κατανομή της συγκέντρωσης των LAS σε αερολύματα σε σχέση με το μέγεθος των σωματιδίων

Η κατανομή της συνολικής μάζας των LAS (ΣLAS) και της συνολικής μάζας των σωματιδίων σε σχέση με το μέγεθος τους ομοιάζει σημαντικά και στις δύο περιπτώσεις δειγμάτων, δηλαδή στην δεξαμενή αερισμού της ΜΕΛ και στην Παράκτια Περιοχή Ηρακλείου (ΠΠΗ), όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.28.



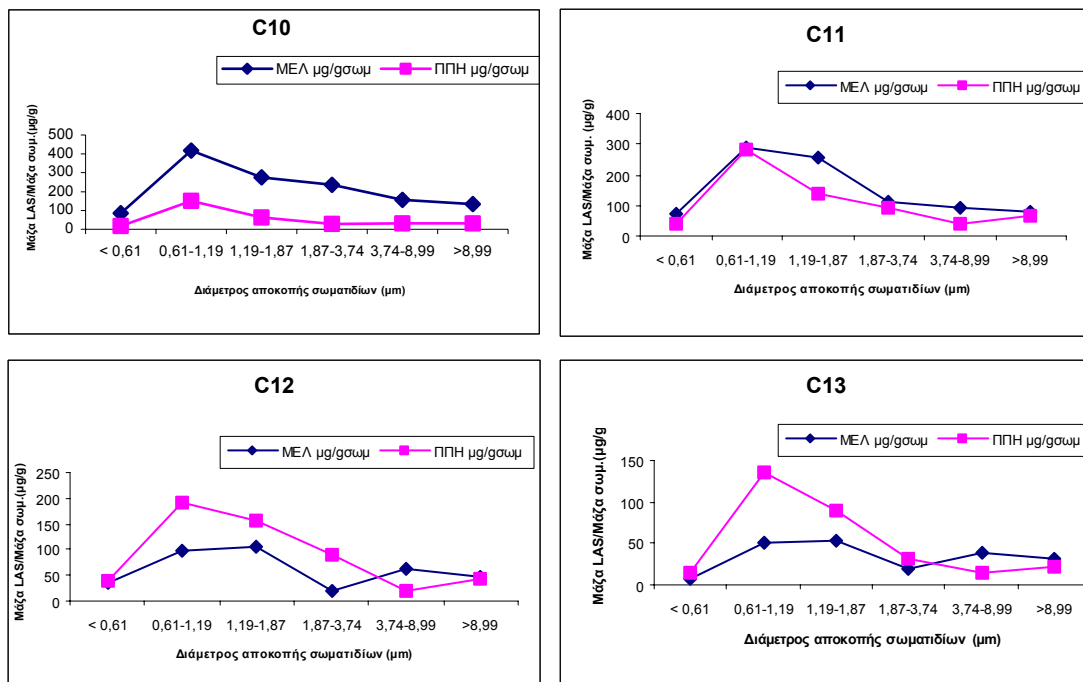
(α)



(β)

Σχήμα 3.28 (α) Κατανομή του συνόλου των LAS (μάζα LAS ανά μάζα σωματιδίων) σε σχέση με την αεροδυναμική διάμετρο αποκοπής των σωματιδίων στο 50% της ικανότητας συλλογής από τον κρουστικό διαχωριστή στα δείγματα της Μονάδας Επεξεργασίας Λυμάτων (ΜΕΛ) και της Παράκτιας περιοχής (ΠΠΗ) **(β)** Κατανομή της μάζας των σωματιδίων ανά μέγεθος στα δείγματα της Μονάδας Επεξεργασίας Λυμάτων (ΜΕΛ) και της Παράκτιας περιοχής (ΠΠΗ).

Η κατανομή της συγκέντρωσης των LAS σε σχέση με την αεροδυναμική διάμετρο αποκοπής των σωματιδίων για κάθε ομόλογο χωριστά είναι παρόμοια με εκείνη του συνόλου ΣLAS και δεν παρουσιάζει μεγάλες διαφοροποιήσεις με την αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.29.



Σχήμα 3.29 Κατανομή της συγκέντρωσης των LAS (μάζα LAS ανά μάζα σωματιδίων) σε σχέση με την αεροδυναμική διάμετρο αποκοπής των σωματιδίων για κάθε ομόλογο ομάδα χωριστά.

Η συγκέντρωση των LAS παρουσιάζει μία αύξηση στα σωματίδια με διάμετρο από 0.6 μέχρι 3 μm δηλαδή στο 4^ο και 5^ο φίλτρο. Η τάση αυτή των LAS να συγκεντρώνονται στα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης είναι ιδιαίτερου ενδιαφέροντος αν λάβουμε υπόψη ότι αυτά παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλό χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα (Seinfeld and Pandis, 1997), συνεπώς τα LAS θα μπορούν να μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις πριν την τελική εναπόθεση τους στην επιφάνεια της γης.

Ο συντελεστής συσχέτισης της κάθε ομόλογου ομάδας στα στάδια του κρουστικού διαχωριστή για τις δύο δειγματοληψίες σε σχέση με την μέση κατανομή τους που βρέθηκε στα αερολύματα της MEΛ και ΠΠΗ παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.43.

Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων (ΜΕΛ)					
	C₁₀	C₁₁	C₁₂	C₁₃	Συντελεστής συσχέτισης
≥ 8.99 μm	45.55	27.4	16.44	10.62	0.992
3.74–8.99 μm	43.84	26.72	18.24	11.2	0.987
1.87–3.74 μm	60.52	29.39	5.19	4.90	0.981
1.19–1.87 μm	40.13	36.91	15.45	7.51	0.957
0.61–1.19 μm	49.02	33.66	11.44	5.88	0.997
< 0.61 μm	42.21	37.35	16.75	3.69	0.957
Μέση τιμή(CI)	46.88	31.91	13.92	7.30	0.997
Τυπική Απόκλιση	7.33	4.72	4.85	3.07	
Αερολύματα(ΜΕΛ)	48.58	31.60	13.53	6.28	
Παράκτια Περιοχή Ηρακλείου (ΠΠΗ)					
	C₁₀	C₁₁	C₁₂	C₁₃	Συντελεστής συσχέτισης
≥ 8.99 μm	18.85	41.36	26.70	13.09	0.996
3.74–8.99 μm	30.77	35.75	19.00	14.48	0.731
1.87–3.74 μm	12.44	38.31	36.32	12.94	0.835
1.19–1.87 μm	13.79	31.53	34.48	20.20	0.652
0.61–1.19 μm	19.86	36.99	25.34	17.81	0.996
< 0.61 μm	15.81	37.61	34.19	12.39	0.879
Μέση τιμή(CI)	18.59	36.92	29.34	15.15	0.959
Τυπική Απόκλιση	6.61	3.24	6.76	3.16	
Αερολύματα(ΠΠΗ)	19.63	40.58	25.13	14.65	

Πίνακας 3.43 Συντελεστής συσχέτισης της κάθε ομόλογου ομάδας στα στάδια του κρουστικού διαχωριστή σε σχέση με την μέση κατανομή τους στα αερολύματα της ΜΕΛ και ΠΠΗ.

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται και για τις δύο δειγματοληψίες μεγάλος βαθμός συσχέτισης των ομόλογων ομάδων στα σωματίδια με διάμετρο αποκοπής $\geq 8.99 \mu\text{m}$ και με διάμετρο $0.61\text{--}1.19 \mu\text{m}$ στην οποία παρατηρείται και η μεγαλύτερη μάζα ΣLAS σε σχέση με το μέγεθος τους. Γενικά η κατανομή της μέσης τιμής των ομόλογων ομάδων σε όλα τα στάδια έχει μεγάλο βαθμό συσχέτισης με τα αντίστοιχα αερολύματα και κατά τις δύο δειγματοληψίες.

3.4.5 Ροή των LAS από ξηρή εναπόθεση

Για την έμμεση εκτίμηση της ροής των LAS εξαιτίας της ξηρής εναπόθεσης των σωματιδίων, εφαρμόστηκαν στην εξίσωση 1.8 (Κεφάλαιο 1.6.4) οι συγκεντρώσεις της κάθε ομόλογου ομάδας σε κάθε στάδιο του κρουστικού διαχωριστή σωματιδίων και για τις δύο παραπάνω δειγματοληψίες (Πίνακας 3.44). Οι ταχύτητες εναπόθεσης που χρησιμοποιήθηκαν έχουν προσδιορισθεί κατά προσέγγιση και αναφέρονται στον Πίνακα 2.4 του Κεφαλαίου 2.2.2 (Slinn et al., 1978 ; Μανδαλάκης, 2002). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι δεν έγινε άμεσος προσδιορισμός της ροής των LAS με πρότυπη επιφάνεια εναπόθεσης για την σύγκριση αυτών.

Ομόλογα LAS	Ροή ξηρής εναπόθεσης ($\mu\text{g m}^{-2} \text{y}^{-1}$)	
	ΜΕΛ	ΠΠΗ
C ₁₀	11709	3100
C ₁₁	7058	6244
C ₁₂	4321	3972
C ₁₃	2761	2036
Σύνολο LAS	25849	15353

Πίνακας 3.44 Τιμές ροής ξηρής εναπόθεσης των LAS οι οποίες εκτιμήθηκαν έμμεσα με βάση την κατανομή τους σε σχέση με το μέγεθος των σωματιδίων.

Οι τιμές αυτές είναι μία προσεγγιστική εκτίμηση των μετρήσεων που βρέθηκαν και αυτό γιατί η ταχύτητα εναπόθεσης μεταβάλλεται απότομα σε σχέση με το μέγεθος των σωματιδίων συνεπώς ο προσδιορισμός μιας μέσης ταχύτητας εναπόθεσης που να αντιπροσωπεύει όλο το εύρος των σωματιδίων κάθε σταδίου περιλαμβάνει μία σημαντική αβεβαιότητα σε σχέση με τον άμεσο προσδιορισμό κατά τον οποίο οι μετεωρολογικές συνθήκες (ταχύτητα ανέμου, στροβιλότητα ατμόσφαιρας) θα είναι διαφορετικές. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι δεν βρέθηκαν παρόμοιες μετρήσεις στη βιβλιογραφία για σύγκριση.

3.4.6 Προσδιορισμός των LAS κατά την Συνολική Ατμοσφαιρική Εναπόθεση (Bulk deposition)

A. Συγκεντρώσεις των LAS στη σωματιδιακή φάση της βροχής

Έγιναν συνολικά τρεις δειγματοληψίες την ίδια χρονική περίοδο που ελήφθησαν και τα δείγματα αερολυμάτων στην Αστική Περιοχή Ηρακλείου (Πυλώνας Πανμίου), δηλαδή από 15-05-2003 μέχρι 10-06-2003. Κατά τις δύο πρώτες

δειγματοληψίες (E-1, E-2) η συλλογή του βρόχινου νερού έγινε σε σύντομο χρονικό διάστημα μετά την τοποθέτηση του δειγματολήπτη, ενώ κατά την τρίτη (E-3) ο δειγματολήπτης είχε τοποθετηθεί 15 ημέρες πριν την συλλογή. Και τα τρία δείγματα θα χαρακτηριστούν σαν Συνολική Εναπόθεση, όμως στο τρίτο δείγμα θα υπάρχει μεγαλύτερη συνεισφορά ξηρής εναπόθεσης σωματιδίων από τα δύο πρώτα. Οι συγκεντρώσεις της κάθε ομόλογου ομάδας που βρέθηκαν χωριστά στα παραπάνω δείγματα καταγράφονται στον Πίνακα 3.45.

Ομόλογα LAS	E-1 (μg/L)	E-2 (μg/L)	E-3 (μg/L)
C ₁₀	0.41	0.52	1.09
C ₁₁	0.69	0.99	2.61
C ₁₂	0.44	0.61	1.93
C ₁₃	-	-	0.87
Σύνολο	1.54	2.12	6.50

Πίνακας 3.45 Συγκεντρώσεις των ομόλογων ομάδων LAS στα δείγματα της Συνολικής Εναπόθεσης.

Η μέση κατανομή της κάθε ομόλογου ομάδας των LAS αναφέρεται στον Πίνακα 3.46.

Δείγματα	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃
E-1	26.62	44.81	28.57	0
E-2	24.53	46.70	28.77	0
E-3	16.77	40.15	29.69	13.38
Μέση τιμή	22.67	43.89	29.01	4.46
SD	5.21	3.37	0.60	7.72

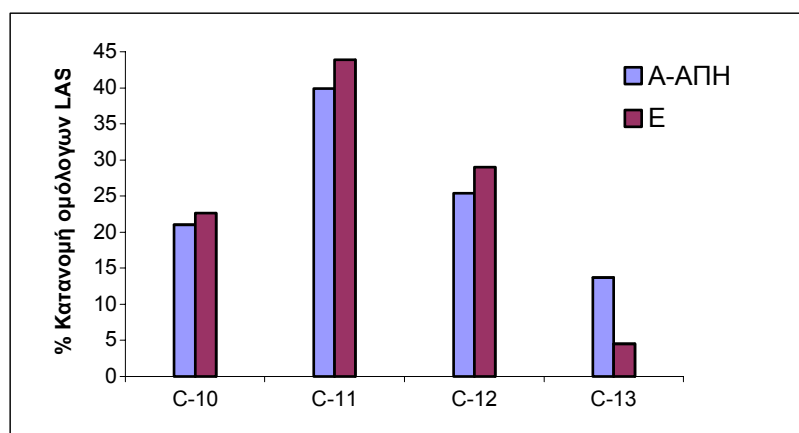
Πίνακας 3.46 Η % ποσοτική σύσταση της κάθε ομόλογου ομάδας LAS στα δείγματα της Συνολικής Εναπόθεσης.

B. Επεξεργασία δεδομένων – Συμπεράσματα

Οι συνολικές συγκεντρώσεις των δειγμάτων Συνολικής Εναπόθεσης στην Αστική Περιοχή Ηρακλείου κυμάνθηκαν από 1.5-6.5 $\mu\text{g/l}$ με μέση τιμή 3.4 (SD=2.7) $\mu\text{g/l}$. Οι συγκεντρώσεις αυτές αναφέρονται στο σύνολο της διαλυτής και σωματιδιακής φάσης κάθε δείγματος αφού μετά τον διαχωρισμό του με διήθηση, η σωματιδιακή φάση εκλούσθηκε με μεθανόλη οπότε θεωρήθηκε ότι το σύνολο των LAS βρέθηκε στην υδατική φάση. Εξάλλου από τη μελέτη της κατανομής των LAS σε σχέση με το μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας (Κεφάλαιο 3.4.4), τα LAS έχουν την τάση να συγκεντρώνονται σε σωματίδια μικρότερου μεγέθους τα οποία διέφυγαν το φίλτρο διήθησης.

Η παρουσία των LAS στα παραπάνω δείγματα προήλθαν από την συσσωμάτωση των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας στις σταγόνες της βροχής από την ευρύτερη περιοχή που έγιναν οι δειγματοληψίες αέρα και τα οποία παρασύρθηκαν και διαλύθηκαν στο νερό με υγρή εναπόθεση, όπως επίσης και από αντίστοιχη ξηρή εναπόθεση. Στο συμπέρασμα αυτό μπορούμε να καταλήξουμε αν συγκρίνομε την κατανομή της συγκέντρωσης των ομόλογων ομάδων η οποία ακολουθεί την σειρά $C_{11} > C_{12} > C_{10} > C_{13}$ όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.46.

Συγκεκριμένα η σχετική αναλογία των ομόλογων ομάδων που βρέθηκαν στα δείγματα της Συνολικής Εναπόθεσης στην Αστική περιοχή του Ηρακλείου (E) ήταν: $C_{10}:C_{11}:C_{12}:C_{13} = 22.67 : 43.89 : 29.01 : 4.46$ με δείκτη άνθρακα 11.15, ενώ για τα αντίστοιχα αερολύματα της Αστικής Περιοχής Ηρακλείου (ΑΠΗ) η αναλογία ήταν $C_{10}:C_{11}:C_{12}:C_{13} = 21.03 : 39.89 : 25.38 : 13.69$ με δείκτη άνθρακα 11.34 και συντελεστή συσχέτισης 0.969 μεταξύ τους αντίστοιχα.



Σχήμα 3.30 Κατανομή των ομόλογων ομάδων των LAS στη διαλυτή και σωματιδιακή φάση της βροχής σε σχέση με τα αερολύματα στην Αστική Περιοχή Ηρακλείου(ΑΠΗ).

Στο Σχήμα 3.30 συγκρίνεται η μέση κατανομή των ομόλογων ομάδων των LAS στη διαλυτή και σωματιδιακή φάση της βροχής με την αντίστοιχη κατανομή στα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας στην Αστική Περιοχή Ηρακλείου. Όπως φαίνεται η κατανομή των ομόλογων ομάδων προσεγγίζει πολύ καλά την αντίστοιχη κατανομή που μετρήθηκε στα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας. Αυτό επιβεβαιώνει το γεγονός ότι το σωματιδιακό υλικό στο νερό της βροχής προέρχεται από την αποτελεσματική έκπλυση των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας κατά τη διάρκεια της κατακρήμνισης.

Όσον αφορά την ποσότητα του καθενός, στο δείγμα E-3 οι συγκεντρώσεις των ομόλογων ομάδων είναι πολύ μεγαλύτερες των άλλων δύο και αυτό μπορεί να οφείλεται στη μεγάλη παραμονή του δειγματολήπτη στον αέρα πριν τη συλλογή του δείγματος. Οι χαμηλές συγκεντρώσεις του συνόλου των LAS που παρατηρήθηκαν στη διαλυτή και σωματιδιακή φάση της βροχής μπορούν να εξηγηθούν αν λάβουμε υπόψη μας τις μικρές συγκεντρώσεις αυτών, που προσδιορίστηκαν στα αερολύματα της Αστικής Περιοχής Ηρακλείου.

3.4.7 Συσχέτιση των ομόλογων ομάδων των LAS μεταξύ υδατικής φάσης και ατμόσφαιρας

Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των LAS βρέθηκαν στην δεξαμενή αερισμού της Μονάδας Επεξεργασίας Λυμάτων αφού ήταν μεγαλύτερες και οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις του υγρού της δεξαμενής. Όσο απομακρυνόμαστε όμως από αυτήν τόσο η εξαέρωση μεταφέρει μικρότερες συγκεντρώσεις LAS στην ατμόσφαιρα.

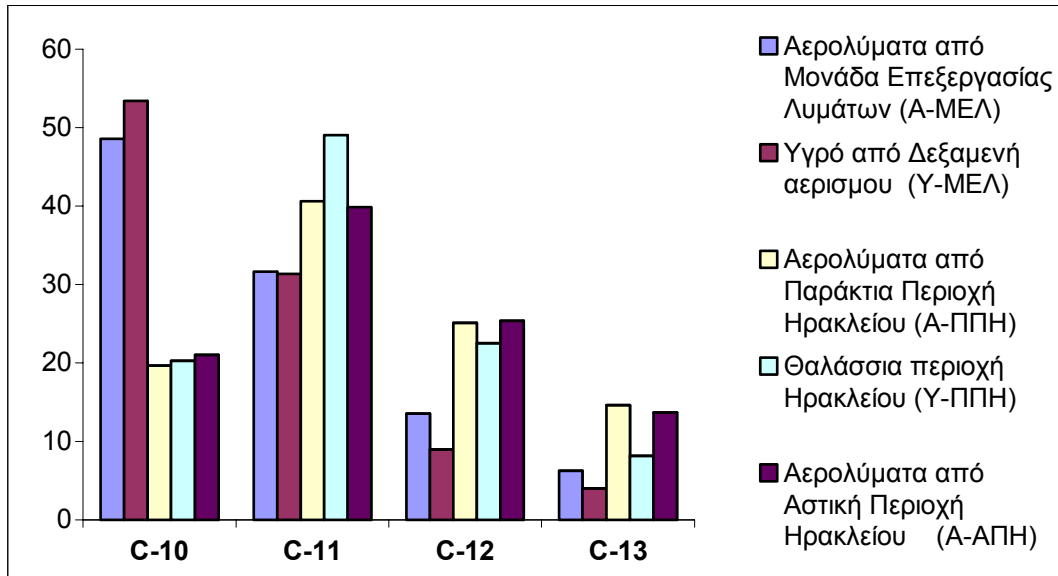
Στον Πίνακα 3.47 αναφέρονται οι μέσες τιμές της % κατανομής των ομόλογων ομάδων LAS όλων των δειγμάτων της υδατικής φάσης και των αερολυμάτων καθώς και ο συντελεστής συσχέτισης αυτών.

	C₁₀	C₁₁	C₁₂	C₁₃	r	p- level
Υ-ΜΕΛ	53.42	31.35	8.98	4	0.997	< 0.01
Α-ΜΕΛ	48.58	31.6	13.53	6.28		
Υ-ΜΕΛ	53.42	31.35	8.98	4	0.284	0.58
Α-ΑΠΗ	21.03	39.89	25.38	13.69		
Υ-ΜΕΛ	53.42	31.35	8.98	4	0.211	0.69
Α-ΠΠΗ	19.63	40.58	25.13	14.66		
Υ-ΠΠΗ	20.24	49.06	22.55	8.15	0.989	< 0.01
Α-ΠΠΗ	19.63	40.58	25.13	14.66		
Υ-ΠΠΗ	20.24	49.06	22.55	8.15	0.397	0.43
Α-ΜΕΛ	48.58	31.6	13.53	6.28		
Υ-ΠΠΗ	20.24	49.06	22.55	8.15	0.992	< 0.01
Α-ΑΠΗ	21.03	39.89	25.38	13.69		
Υ-ΠΠΦ	22.12	51.77	26.11	0	0.790	0.06
Α-ΠΠΦ	18.67	31.95	29.46	19.92		
Α-ΑΠΗ	21.03	39.89	25.38	13.69	0.969	< 0.01
Ε	22.64	43.89	29.01	4.46		

Πίνακας 3.47 Συντελεστής συσχέτισης των υδατικών και αερίων δειγμάτων.
(Ως Υ αναφέρεται η υδατική φάση και ως Α τα αερολύματα; ΜΕΛ η Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων; ΠΠΗ η Παράκτια Περιοχή Ηρακλείου; ΑΠΗ η Αστική Περιοχή Ηρακλείου; ΠΠΦ η Παράκτια Περιοχή Φινοκαλιάς και Ε η Συνολική Εναπόθεση).

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα υπάρχει μεγάλος βαθμός συσχέτισης του ποσοστού των ομόλογων ομάδων LAS μεταξύ του υγρού της δεξαμενής αερισμού στην Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων (Υ-ΜΕΛ) και των αντίστοιχων αερολυμάτων πάνω από αυτή (Α-ΜΕΛ), μεταξύ του θαλάσσιου χώρου στην Παράκτια περιοχή Ηρακλείου (Υ-ΠΠΗ) και των αντίστοιχων αερολυμάτων κοντά σε

αυτή (Α-ΠΠΗ) και κάπως μικρότερος μεταξύ του θαλάσσιου χώρου στην Παράκτια περιοχή Φινοκαλιάς και των αντίστοιχων αερολυμάτων κοντά σε αυτή (Σχήμα 3.31).



Σχήμα 3.31 Κατανομή των ομόλογων ομάδων LAS στα αερολύματα και υδατικά δείγματα στην ΜΕΛ και στο θαλάσσιο χώρο.

Από όλα τα παραπάνω μπορούμε να καταλήξουμε στο τελικό συμπέρασμα ότι βασική πηγή των LAS στα αερολύματα στην ΜΕΛ είναι η δεξαμενή αερισμού και για τα αερολύματα στην Παράκτια περιοχή είναι η θάλασσα πλησίον αυτής. Αν παρατηρήσουμε τον συσχετισμό των ομόλογων ομάδων LAS στα αερολύματα της Αστικής Περιοχής Ηρακλείου (Α-ΑΠΗ) με τα αντίστοιχα του θαλάσσιου χώρου (Α-ΠΠΗ) παρατηρούμε και πάλι ένα μεγάλο συντελεστή συσχέτισης σε αντίθεση με την δεξαμενή αερισμού (Υ-ΜΕΛ) γεγονός που σημαίνει ότι η βασικότερη πηγή συνεισφοράς των LAS στην ατμόσφαιρα είναι η θάλασσα.

4. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

4 | ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα Γραμμικά αλκυλοβενζοσουλφονικά άλατα (LAS), ο κυριότερος εκπρόσωπος των ανιονικών επιφανειοδραστικών, αποτελούν μία κατηγορία υδατοδιαλυτών, πολικών, μη πτητικών ενώσεων με αμφίφιλο χαρακτήρα και είναι τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα μέσα στα προϊόντα καθαρισμού και απορρυπαντικών. Πολλές μελέτες έχουν γίνει για το βαθμό αποικοδόμησης τους και για την συμπεριφορά τους στο χερσαίο και θαλάσσιο περιβάλλον γενικότερα. Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στην παρουσία τους στα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας και του ιδιαίτερου ενδιαφέροντος που παρουσιάζουν λόγω του αμφίφιλου χαρακτήρα τους με τη δημιουργία οργανικών φίλμ με συνέπεια την πρόσδεση και μεταφορά σε αυτά άλλων οργανικών ενώσεων και με ταυτόχρονη αύξηση του χρόνου ζωής τους. Επίσης μελετήθηκε ο μηχανισμός των διεργασιών μεταφοράς τους στην ατμόσφαιρα και οι κυριότερες πηγές προέλευσης τους.

Επειδή δεν βρέθηκαν παρόμοιες μελέτες που να αφορούν τον προσδιορισμό τους στα αερολύματα, αναπτύχθηκε μία αναλυτική μέθοδος που να επιτρέπει τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των LAS στα παραπάνω περιβαλλοντικά δείγματα. Αυτή η μέθοδος εφαρμόστηκε για την ανάλυση δειγμάτων στην αέρια και σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας τα οποία συλλέχθηκαν στην Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων του Ηρακλείου πάνω από την δεξαμενή αερισμού, από Παράκτια και Αστική περιοχή του Ηρακλείου και από το δειγματοληπτικό σταθμό της Φινοκαλιάς. Παράλληλα έγιναν μετρήσεις και σε αντίστοιχα υδατικά δείγματα από τις προηγούμενες περιοχές, όπως και σε δείγματα βρόχινου νερού που περιείχε σωματίδια από συνολική εναπόθεση, με βελτιστοποίηση της αναλυτικής μεθόδου σε σχέση με προηγούμενες μελέτες. Τα αποτελέσματα όλων αυτών των μετρήσεων μπορούν να θεωρηθούν αντιπροσωπευτικά για την ευρύτερη περιοχή. Τα κυριότερα συμπεράσματα μπορούν να συνοψισθούν στα παρακάτω:

1. Ανάπτυξη και βελτιστοποίηση της μεθόδου

Για την ανάλυση των LAS αναπτύχθηκε μία ιδιαίτερα ευαίσθητη και επιλεκτική μέθοδος η οποία βασίστηκε στη χρήση υγρής χρωματογραφίας (HPLC). Όσον αφορά την ανάλυση υδατικών δειγμάτων έγινε βελτιστοποίηση της μεθόδου

κατεργασίας και του συστήματος ανίχνευσης, έτσι ώστε να είναι εφικτός ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των LAS με όσο το δυνατόν καλύτερα ποσοστά ανάκτησης. Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στην επιλογή κατάλληλου προγράμματος βαθμιδωτής έκλουσης που αφορούσαν τη σύσταση της κινητής φάσης για τον καλύτερο διαχωρισμό των ομόλογων ομάδων.

Όσον αφορά την ανάλυση των αερολυμάτων αναπτύχθηκαν μέθοδοι εκχύλισης που δεν επέφεραν τα καλύτερα αποτελέσματα λόγω της εμφάνισης άλλων οργανικών ενώσεων που παρεμπόδιζαν στην ταυτοποίηση των ομόλογων ομάδων στο χρωματογράφημα. Η τελική μέθοδος εκχύλισης με μεθανόλη που χρησιμοποιήθηκε παρουσίασε τον καλύτερο διαχωρισμό των ομόλογων ομάδων και το μεγαλύτερο ποσοστό ανάκτησης. Όσον αφορά το πρόγραμμα της βαθμιδωτής έκλουσης χρησιμοποιήθηκε το ίδιο με της υδατικής φάσης. Το όριο ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης για καθένα από τα ανεξάρτητα μέλη των LAS στις περισσότερες περιπτώσεις επέτρεπε τον προσδιορισμό των LAS στα περιβαλλοντικά δείγματα που αναλύθηκαν.

2. Προσδιορισμός των LAS στα υδατικά δείγματα

Στην δεξαμενή αερισμού της Μονάδας Επεξεργασίας Λυμάτων η μέση τιμή της συγκέντρωσης του συνόλου των LAS που ήταν διαλυμένα στο νερό βρέθηκε 59.1 (SD=31.5) $\mu\text{g/l}$, ενώ η αντίστοιχη στα σωματίδια 1711.1 (SD=1187.9) $\mu\text{g/l}$ και 220.0 (SD=23.3) $\mu\text{g/g}$. Οι τιμές είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με άλλες αντίστοιχες σε χώρες της Ευρώπης.

Συγκρίνοντας το συνολικό ποσόν των LAS μεταξύ των δειγματοληψιών των τριών χρονικών περιόδων υπάρχει μία αυξητική τάση σε όλες τις μορφές δειγμάτων και αυτό μπορεί να οφείλεται σε αύξηση της κατανάλωσης απορρυπαντικών λόγω της θερινής περιόδου και συνεπώς αύξηση της συγκέντρωσης των LAS στη δεξαμενή αερισμού.

Κατά την διάρκεια των συνεχόμενων δειγματοληψιών δεν υπήρχε μεγάλη διακύμανση στις συγκεντρώσεις του υγρού και των στερεών στη δεξαμενή αερισμού και συγκεκριμένα οι συνολικές συγκεντρώσεις των LAS στο υγρό κυμάνθηκαν από 30-112 $\mu\text{g/l}$ ενώ των στερεών από 170-250 $\mu\text{g/g}$ που σημαίνει ότι αφού οι βασικές παράμετροι βιοαποικοδόμησης και προσρόφησης όπως θερμοκρασία υγρού, pH και οι συνθήκες λειτουργίας παρέμειναν περίπου ίδιες, η μέση εισροή απορρυπαντικών

ανά 24ωρο στη Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων ήταν σταθερή όλες τις μέρες της δειγματοληψίας.

Στον θαλάσσιο χώρο στα Βόρεια παράλια του Ηρακλείου η μέση τιμή της συγκέντρωσης του συνόλου των LAS που ήταν διαλυμένα στο νερό βρέθηκε 22.7 (SD=23.8) $\mu\text{g/l}$ ενώ η αντίστοιχη στο θαλάσσιο χώρο της Φινοκαλιάς 2.3 $\mu\text{g/l}$.

Η κατανομή των ομόλογων ομάδων στα δείγματα της Μονάδας Επεξεργασίας Λυμάτων με δείκτη ανθρακικής αλυσίδας 10.6 ήταν διαφορετική των αντίστοιχων ομόλογων στα θαλάσσια δείγματα στα Βόρεια παράλια του Ηρακλείου και Φινοκαλιάς με ένα δείκτη άνθρακα της αλκυλικής αλυσίδας 11.19 και 11.04 αντίστοιχα. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο διαφορετικό βαθμό αποδόμησης και προσρόφησης στα αιωρούμενα σε σχέση με το υγρό του Βιολογικού καθαρισμού για την κάθε ομόλογο ομάδα. Επίσης η κατανομή στο θαλάσσιο χώρο συμπίπτει με την κατανομή των ομόλογων ομάδων στην έξοδο της Μονάδας Επεξεργασίας Λυμάτων και την κατανομή των εμπορικών LAS δηλαδή την είσοδο ακατέργαστων λυμάτων στη θάλασσα.

3. Προσδιορισμός των LAS στα αερολύματα

Τα LAS μπορούν να ταξινομηθούν στις μη πτητικές ενώσεις συνεπώς αναμενόταν ο προσδιορισμός τους αποκλειστικά στη σωματιδιακή φάση. Το ποσοστό όμως της συγκέντρωσης τους σε αρκετά δείγματα στα φίλτρα της αέριας φάσης δεν θα μπορούσε να θεωρηθεί αμελητέο, που μπορεί να οφείλεται σε εκρόφηση αυτών από τα συλλεγόμενα σωματίδια με ταυτόχρονη υποεκτίμηση της σωματιδιακής φάσης. Από μετρήσεις των ατμοσφαιρικών συνθηκών που έγιναν κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών, η θερμοκρασία δεν φάνηκε να επηρεάζει ενώ η υγρασία φάνηκε ότι συντελούσε μάλλον θετικά στο ποσοστό εκρόφησης.

Στη Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων και συγκεκριμένα πάνω από τη δεξαμενή αερισμού, η συγκέντρωση των LAS στη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας κυμάνθηκε από 8.3-229.00 ng/m^3 κατά τη διάρκεια όλων των δειγματοληψιών, στην Παράκτια Περιοχή Ηρακλείου από 7.5-18.6 ng/m^3 , σε Αστική περιοχή του Ηρακλείου από 3.2-6.5 ng/m^3 και στο σταθμό της Φινοκαλιάς 2.4 ng/m^3 . Όπως φαίνεται στη ΜΕΛ οι διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων ήταν πολύ μεγάλες και αυτό μπορεί να οφείλεται στη διαφορετική συγκέντρωση του υγρού στις διαφορετικές χρονικές περιόδους που έγιναν οι δειγματοληψίες και στις διαφορετικές συνθήκες που επικρατούσαν όπως διαφορετική ποσότητα σταγονιδίων που εκτινάσσονταν από

τη δεξαμενή, διαφορετική περιεκτικότητα του αέρα σε σωματίδια, διαφορά στις ατμοσφαιρικές συνθήκες που επικρατούσαν, θερμοκρασία, υγρασία, κατεύθυνση και ταχύτητα ανέμου.

Συγκρίνοντας την κατανομή των ομόλογων ομάδων στα αερολύματα της ΜΕΛ και του υγρού της δεξαμενής αερισμού βρέθηκε ένας μεγάλος βαθμός συσχέτισης με ένα δείκτη άνθρακα 10.77 και 10.63 αντίστοιχα. Συγκεκριμένα η συγκέντρωση τους μειώνεται όσο αυξάνεται η ανθρακική αλυσίδα. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η ύπαρξη των LAS στα αερολύματα προέρχεται από τη σχάση των φυσαλίδων του αέρα που φτάνουν στην επιφάνεια του υγρού της δεξαμενής αερισμού. Η διαφορετική κατανομή των LAS στα σωματίδια του υγρού αποκλείουν το γεγονός να παρασύρονται από τα σταγονίδια και να διαφεύγουν στην ατμόσφαιρα.

Η κατανομή της συγκέντρωσης της κάθε ομόλογου ομάδας για τα αερολύματα της Παράκτιας Περιοχής Ηρακλείου διαφέρει από την αντίστοιχη στη Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων, και ομοιάζει ποιοτικά με την κατανομή στα θαλάσσια δείγματα με ένα δείκτη άνθρακα 11.34 και 11.19 αντίστοιχα. Αυτό οδηγεί και πάλι στο συμπέρασμα ότι η κύρια πηγή προέλευσης τους είναι η περιοχή της θάλασσας πλησίον της οποίας έγιναν οι δειγματοληψίες των αερολυμάτων και ο κύριος μηχανισμός διαφυγής των LAS είναι και πάλι η σχάση των φυσαλίδων του αέρα που φτάνουν στην επιφάνεια αυτής. Η ατμοσφαιρική συγκέντρωση των LAS στην παραπάνω περιοχή παρουσίασε σημαντική συσχέτιση ως προς την ταχύτητα του ανέμου. Το γεγονός αυτό ενισχύει την παραπάνω ένδειξη που αφορά την πηγή προέλευσης τους.

Η κατανομή της συγκέντρωσης της κάθε ομόλογου ομάδας για τα αερολύματα της Αστικής Περιοχής του Ηρακλείου με δείκτη άνθρακα 11.31 έχει μεγάλο βαθμό συσχέτισης με την κατανομή στα αερολύματα της Παράκτιας Περιοχής Ηρακλείου και Φινοκαλιάς και κατά συνέπεια με τα αντίστοιχα θαλάσσια δείγματα. Αυτό σημαίνει ότι αν θεωρήσουμε ως κύριες πηγές για την εύρεση των LAS στα αερολύματα, την θάλασσα και την Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων μεγαλύτερη συνεισφορά έχει η πρώτη.

Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των LAS βρέθηκαν στην δεξαμενή αερισμού της Μονάδας Επεξεργασίας Λυμάτων αφού ήταν μεγαλύτερες και οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις του υγρού της δεξαμενής. Όσο απομακρυνόμαστε όμως από αυτήν τόσο η εξαέρωση μεταφέρει μικρότερες συγκεντρώσεις LAS στην ατμόσφαιρα.

Η κατανομή της συνολικής μάζας των LAS (ΣLAS) σε σχέση με το μέγεθος των σωματιδίων μάζας ομοιάζει αρκετά και στις δύο περιπτώσεις δειγμάτων δηλαδή στην δεξαμενή αερισμού της ΜΕΛ και στην Παράκτια Περιοχή Ηρακλείου. Η κατανομή για τις διάφορες ομόλογες ομάδες των LAS είναι παρόμοια με εκείνη του συνόλου των LAS και δεν παρουσιάζει μεγάλες διαφοροποιήσεις με την αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας.

Η συγκέντρωση των LAS παρουσιάζει μία αύξηση στα σωματίδια με διάμετρο από 0.6 μέχρι 3 μm. Υπάρχει μία μεγάλη συσχέτιση της κατανομής των ομόλογων ομάδων στα σωματίδια με διάμετρο αποκοπής ≥ 8.99 μm και με διάμετρο 0.61–1.19 μm στην οποία παρατηρείται και η μεγαλύτερη μάζα ΣLAS σε σχέση με το μέγεθος τους. Γενικά η κατανομή της μέσης τιμής των ομόλογων ομάδων σε όλα τα στάδια έχει μεγάλο βαθμό συσχέτισης με τα αντίστοιχα αερολύματα και κατά τις δύο δειγματοληψίες. Η τάση αυτή των LAS να συγκεντρώνονται στα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης είναι ιδιαίτερου ενδιαφέροντος αν λάβουμε υπόψη ότι αυτά παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλό χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα, συνεπώς τα LAS θα μπορούν να μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις πριν την τελική εναπόθεσή τους στην επιφάνεια της γης.

3. Συνολική ατμοσφαιρική εναπόθεση

Οι συνολικές συγκεντρώσεις των δειγμάτων συνολικής εναπόθεσης στην πόλη του Ηρακλείου κυμάνθηκαν από 1.5-6.5 μg/l. Οι συγκεντρώσεις αυτές αναφέρονται στο σύνολο της διαλυτής και σωματιδιακής φάσης κάθε δείγματος. Οι μικρές συγκεντρώσεις του συνόλου των LAS που παρατηρήθηκαν στη διαλυτή και σωματιδιακή φάση της βροχής μπορούν να εξηγηθούν αν λάβουμε υπόψη μας τις μικρές συγκεντρώσεις του συνόλου των LAS που προσδιορίστηκαν στα αερολύματα της πόλης του Ηρακλείου.

Η παρουσία των LAS στα παραπάνω δείγματα προήλθαν από την συσσωμάτωση των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας στις σταγόνες της βροχής από την ευρύτερη περιοχή που έγιναν οι δειγματοληψίες αέρα και τα οποία παρασύρθηκαν και διαλύθηκαν στο νερό με υγρή εναπόθεση αλλά και από ξηρή εναπόθεση. Στο συμπέρασμα αυτό μπορούμε να καταλήξουμε αν συγκρίνομε την κατανομή της συγκέντρωσης των ομόλογων ομάδων η οποία με ένα δείκτη άνθρακα 11.15 έχει μεγάλο βαθμό συσχέτισης με τα αντίστοιχα αερολύματα της Αστικής Περιοχής Ηρακλείου με δείκτη άνθρακα 11.31 και με ακόμη μεγαλύτερο στα λεπτά

σωματίδια της ατμόσφαιρας. Αυτό επιβεβαιώνει το γεγονός ότι το σωματιδιακό υλικό στο νερό της βροχής προέρχεται από την αποτελεσματική έκπλυση των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας κατά τη διάρκεια της κατακρήμνισης.

Από όλα τα παραπάνω μπορούμε να καταλήξουμε στο συμπέρασμα ότι βασική πηγή των LAS στα αερολύματα στην ΜΕΛ είναι η δεξαμενή αερισμού και για τα αερολύματα στην Παράκτια Περιοχή είναι η θάλασσα πλησίον αυτής. Αν παρατηρήσουμε τον συσχετισμό των ομόλογων ομάδων LAS στα αερολύματα της πόλης του Ηρακλείου με τα αντίστοιχα του θαλάσσιου χώρου, παρατηρούμε και πάλι ένα υψηλό συντελεστή συσχέτισης σε αντίθεση με την δεξαμενή αερισμού γεγονός που σημαίνει ότι η βασικότερη πηγή συνεισφοράς των LAS στην ατμόσφαιρα είναι η θάλασσα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Συνδιάσκεψη του Ρίο (1992). *Agenda 21*, Κεφ19.

[2] http://www.mrw.interscience.wiley.com/ueic/ull_search_fs.htm

Achman D.R., Hornbuckle K.C., Eisenreich S.J., (1993). Volatilization of polychlorinated biphenyls from Green Bay, Lake Michigan., *Environ. Science. Technol.*, **27**, 75-86.

Afeti G.M., Resch F.J., Tellus B., (1990). *Environ. Science. Technol.*, **42**, 378-384.

AISE & CESIO, (1999). Anaerobic Biodegradation of Surfactants, Review of Scientific Information. CEFIC, Brussels, Belgium.

Alexandridis G., Boek D., Indivino E., Marso K., Smollar K (2002). Colloidal and Surface Phenomena of Liquid Laundry Detergent, *CE*, 457-527.

Andreas E.L., Edson J.B., Monahan E.C., Rouault M.P and Smith S.D (1995). The spray contribution to net evaporation from the sea, a review of recent progress. *Boundary-Layer Met.* **72**, 3-52.

Angelidaki I., Mogensen A.S., Ahring B.K., (2000). Degradation of organic contaminants found in organic waste., *Biodegradation*, **11**, 377-383.

APHA, AWWA, WPCF (1989). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th edition, APHA, Washington DC.

Ariyapadi S., Balachandar R., Berruti F, (2003). Effect of surfactant on the characteristics of a droplet-laden jet., *Chem. Engin. Process*, **30**, 1-8.

Aronstein B.N., Alexander M., (1992). Surfactants at low concentrations stimulate biodegradation of sorbed hydrocarbons in samples of aquifer sands and soil slurries., *Environ Toxicol Chem*, **11**, 1227-1233.

Barcelo D and Hennion M.C., (1995). Online sample handling strategies for the trace level determination of pesticides and their degradation products in environmental waters., *Anal. Chim. Acta*, **318**, 1-41.

Battersby N.S., Wilson V., (1989). Survey of the anaerobic bio-degradation potential of organic chemicals in digesting sludge., *Appl. Environ. Microbiol.*, **55**, 433-439.

Benneth R.L and Stockburger L., (1994). Sampling carbonaceous aerosols: a review of methods and previous measurements, EPA Project Summary, EPA/600/SR-94/192, Research Triangle Park, NC 27711.

Berna J.L., Ferrer J., Moreno A., Prats D., Ruiz Bevia F., (1989). The fate of LAS in the environment, *Tenside Surf. Det.*, **26**, 101-107.

- Berna JL., Moreno A., Ferrer J., (1991). The behavior of LAS in the environment., *Chem Techol Biotechnol*, **50**, 387-398.
- Berna JL (1994). Growth and development in LAB technology, 3rd World Detergent Conference, Montreux (CH), Ed. A Cahn, NY 1994, AOCS Press.
- Berna, J.L and Cavalli L., (1999) . LAS, Linear Alkylbenzene Sulfonate: Facts & Figures. ECOSOL (European Centre of Studies on LAB-LAS, a CEFIC sector group). LAS Risk Assessment for Sludge-Amended Soils, SPT Workshop in Coordination with the DEPA, Copenhagen, Denmark.
- Birch R.R., Gledhill W.E., Larson R.J., Nielsen A.M., (1992). Role of anaerobic biodegradability in the environmental acceptability of detergent materials, in: Proceedings of the Third CESIO, London., *International Surfactants Congress and Exhibition*, **26**, 6-33.
- Blanchard.D.C., Weber.M.E., (1983). *Limnol.Oceanogr*, **28**, 101-105
- Blanchard.D.C., Syzdek.L.D., (1988). *J.Geophys.Res*, **93**, 3649-3654
- Bouaifi M., Hebrard G., Bastoul D., Roustan M., (2001). A comparative study of gas hold-up, bubble size, interfacial area and mass transfer coefficients in gas-liquid reactors and bubble columns., *Chem. Eng. Proc.* **40**, 97- 111.
- Brandi G ., Sisti M., Amagliani G.,(2000). *J Appl.Microbiol.* **88**, 845-852
- Brinkman U.A (1995): On-line monitoring of aquatic samples., *Environ. Sci. Tech.*, **29**, 79A-84A.
- Bronis Ja czuk, Zdziennica Anna and Wojcik W (2003). The properties of mixtures of two anionic Surfactants in water at the water Interface., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* , **220**, Issues 1-3, 61-68.
- Brunner P., Capri S., Marcomini A and Giger W., (1988). Occurrence and behaviour of linear alkylbenzene sulphonates, nonylphenol, nonylphenol mono-and nonylphenol diethoxylates in sewage and sewage sludge treatment ., *Wat.Res*, **22**, 1465-1472.
- Burchfield SB.,Wilson DJ., Clarke AN., (1994). Soil clean-up by surfactant washing. V. Supplementary laboratory testing., *Sep Sci Technol*, **29**, 47-70.
- Carlsen L., Metzson MB., Kjelsmark J., (2002). LAS in the terrestrial environment., *Sci. Total Environ*, **290**, 225-230.
- Cavalli L., Gellera A., Landone A., (1993). LAS removal and biodegradation in wastewater treatment plant., *Environ. Toxic. Chem*, **12**, 1777-1788.
- Cavalli L., Clerici R., Radici P., Valtorta L., (1999). Update on LAB/LAS., *Tenside Surf. Det*, **36**,254-258.
- Chameides W.L and Davis D.D., (1982). The Free Radical Chemistry of Cloud Droplets and Its Impact Upon the Composition of Rain., *J.Geophys.Res*, **87**, 4863.

- Chemistry and the Environment Division 2002., Ατζέντα 21, Κεφ. 19.
- Chen L.H. and Lee Y.L., (1999). The effects of a surfactant on the mass transfer in spray-tower extraction column., *Chem. Eng. J.*, **73**, 77–81.
- Chisti M.Y., Moo-Young M., (1987). Airlift reactors: characteristics, applications and design considerations., *Chem. Eng. Commun.*, **60**, 195-242.
- Chow J.C., Watson J.G., (1993). PM 10 and PM 2,5 compositions in California's San Joaquin Valley., *Aerosol Science and Technology*, **18**, 105-128.
- Cini, R., Loglio G., (1997). Adsorption and pollutant transport by marine aerosol., *Mar.Poll.Bul.*, **34**, 501-504.
- Crescenzi C., DiCorcia A., Marchiori E., Samperi R and Marcomini A., (1996). Simultaneous determination of alkylbenzenesulfonates and dialkyltetralinsulfonates in water by liquid chromatography., *Wat.Res.*, **30**, 722-730.
- Cross J., Dekker M., (1977). Anionic surfactants: chemical analysis, **8**, 111-115.
- Dachs Jordi., Daryl A., Van Ry., and Eisenreich S.J.,(1999). Occurrence of Esterogenic Nonyphenols in the Urban and Coastal Atmosphere of the Lower Hudson River Estuary., *Envir.Science and Techology*, **33**, No15.
- Day J.A (1964). Production of droplets and salt nuclei by the bursting of air bubble films., *R.Meteor.Soc.*, **90**, 72-78.
- Dekker H., Leeuw G., (1993). Bubble excitation of surface waves and aerosol droplet production a simple dynamic model., *J. Geophys.Res.*, **98**, 10223-10232.
- De Plassche E.J, Bruijn J.H.M., Stephenson R.R., Marshall S.J., Feitjel T.C.J., Belanger S.E., (1999). Predicted no-effect concentrations and risk characterization of four surfactants: LAS, AE, AES and Soap., *Environm.Toxicol.Chem.*, **18**, 2653-2663.
- De Wolf W., Feijtjel TCJ., (1998). Terrestrial risk assessment for LAS in sludge-amended soils., *Chemosphere*, **36**, 1319-1343.
- DiCorcia A., Samperi R., Belloni A., Marcomini A., Zanette M., Lemr K., Cavalli L., (1994). *Riv. It. Sostanze Grasse LXXI*, 467-475.
- Dorsey J.G. and Cooper W.T., (1994). Retention mechanisms of bonded-phase liquid chromatography., *Anal.Chem.*, **66**, 857A-867A.
- Dunphy J., Federle TW., Itrich N., Simonich S., Kloepper-Sams PK., Scheibel J., Cripe T., Matthijs E., (2000). Profile of improved alkyl benzene surfactants., *5th Cesio World Surfactants Congress*, **2**, 1489-1497.
- Erickson LC., Banerji A., Fritsh TR., Berna JL., (1996). New solid-bed alkylation technology for LAB., *4thCesio World Surfactants Congress*, **1**, 177.

Fairchild J.F., Dwyer T.W., LaPoint T.W., Burch S.A., and Ingersoll C.G (1993). Evaluation of a laboratory-generated NOEC for LAS in outdoor experimental streams., *Environ. Toxicol. Chem*, **12**, 1763.

Feijtel TCJ., Plassche E.J.,(1995). Environmental risk characterization of 4 major surfactants used in the Netherlands, *RIVM/NVZ, Report No. 679101 025*.

Feijtel T., Vits H., Murray-Smith R., van Wijk R., Koch V., SchroÈ der FR., Birch R., ten Berge W., (1996). Fate of LAS in activated sludge wastewater treatment plants: A model verification study, *Chemosphere*, **32**, 1413-1426.

Feijtel TCJ., Struijs J., E Matthijs., (1999). Exposure modelling of detergent surfactants. Prediction of 90th-percentile concentrations in the Netherlands., *Environ.Toxicol. Chem*, **18**, 2645-2652.

Figge K., Schoberl P., (1991). LAS and the application of sewage sludge in agriculture., *Tenside Surf. Deter*, **26**,122-128.

Finlayson-Pitts., B.J and J.N Pitts., (2000). Chemistry of the upper and lower atmosphere, *Academic press*.

Fuchs N.A., (1978). Aerosol Impactors: A review in Fundamentals of Aerosol Science, edited by D.T.Shaw, Wiley, New York, N.Y, 1-84.

Games J.,,Dickinson LM., Maki KL., Cairns AW., Ann Arbor MI., (1982). In Modeling the Fate of Chemicals in the Aquatic Environment, 325-346.

Gang Chen (2003). Interaction decay of nonionic surfactants at water surfaces, *Chemical Physics Letters*., **376**, Issues 5-6, 758-760.

Garcia M.P., Garcia L.I.R., Alonso J.M.Q., Marquez D.S.,(1996). Linear alkylbenzene sulphonates on biodegradation kinetics., *Chem. Biochem. Eng*, **10**, 75-82.

Giger W., McEvoy J., (1986). Determination of linear alkylbenzenesulfonates in sewage sludge by high-resolution gas chromatography/mass spectrometry., *Environ. Sci. Technol*, **20**, 376-383.

Giger W., Alder A.C., Brunner P.H., Marcomini A and Siegrist H., (1989). Behaviour of LAS in sewage and sludge treatment and in sludge-treated soil, *Tenside Surf. Det*. **26**, 95-100.

Gill, P.S., Graedel T.E and Weschler C.J., (1983). Organic Films on Atmospheric Aerosol particles, Fog Droplets, Cloud Droplets, Raindrops, and Snowflakes, *Rev.Geophys.Space Phys*, **21**,903.

Ginkel C.G., (1995). Biodegradability of cationic surfactants, in: D.R. Karsa, M.R. Porter (Eds.), Biodegradability of Surfactants, Blackie Academic and Professional, 183-203.

- Gledhill W.E., Hudleston R.L., Nielsen A.M., Sedlak R.I. and Vashon R.D., (1989). Treatability of surfactants at a wastewater treatment plant, *Ten.Surf. Deterg*, **26**, 276-281.
- Gonzalez E., Forja M., Gomez A., (1998). Fate and distribution of linear alkylbenzene sulphonates in the Littoral Environment., *Environ. Sci. Technol*, **32**,1636-1641.
- Graedel T.E and Weschler C.J., (1981). Chemistry Within Aqueous Atmospheric Aerosols and Raindrops., *Rev .Geophys.Space Phys*, **19**, 505.
- Haim Diamant G.L and David Andelman (2001). *Colloid Surf.A*. 183-185, 259.
- Hand V.C., Williams G.K., (1987). Structure-activity relationships for sorption of linear alkylbenzene sulphonates., *Environ. Sci. Technol*, **21**, 370- 373.
- Hardy J.T., Crecelius.E.A., Antrim.L.D., Kiesser.S.L., Broadhurst.V.L., Boehm.P.D., Steinhauer W.G., Coogan T.H., (1990). Aquatic surface microlayer contamination in Chesapeake bay., *Mar.Chem*, **28**, 333-351.
- Hennes-Morgan EC, de Oude NT., (1993). *Handbook of ecotoxicology*,**2**, Blackwell, 130-154.
- Hennion, M and Pichon V.,(1994). Solid–phase extraction of polar organic pollutants from water., *Environ.Sci. and Tech*, **28**, 576A-583A.
- Hester R.E and Harisson R.M., (1996). Chlorinated Organic Micropollutants, *The Royal Society of Chemistry*, 56-59.
- Hinds W.C., (1982). *Aerosol technology*, Wiley, New York.
- Hobbs P., (1993). *Aerosol-Cloud- Climate Interactions*.
- Hodgson T.D. and Lee J.C., (1969). Effect of surfactants on the coalescence of a drop at an interface., *J. Colloid Interf. Sci*. **30**, 94–108.
- Holt MS., Daniel M., Buckland H., (2000). Monitoring studies in the UK designed for the validation of the Geo referenced exposure assessment tool for European rivers *5th World Cesio Congress*, **2**,1358-1369.
- Husar R.B and Shu W.R., (1975). Thermal Analysis of the Los Angeles Smog Aerosol., *J.Appl.Meteorol*, **14**,1558.
- IUPAC (2002). *Chemistry and the Environment Division*
- Jeng J.J., Maa J.R., Yang Y.M., (1986). Surface effects and mass transfer in bubble column, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des*, **25**, 974- 978.
- Jensen J., (1999). Fate and effects of LAS in the terrestrial environment., *Sci. Tot. Environ*, **226**, 93-111.

John W., Wall S.M., Ondo J.L and Winklmayr W., (1990). Modes in the size distribution of atmospheric inorganic aerosol., *Atmos. Environm*, **24A**, 2349-2359.

Jørgensen P.E., Knudsen L and Jepsen S.E.,(1999). Post aeration of Sludge-Biological Degradation of Organic Micropollutants. Report from Institute for Water Environment, VKI, Council for Reuse and Less Polluting Technologies, Copenhagen.

Karsa DR., Porter MR., (1995). Biodegradability of surfactants, Chapman and Hall.

Kawase F., Young M.,(1990): The effect of antifoam agents on mass transfer in bioreactors., *Bioproc. Eng.*, **5**,169- 173.

Kile D.E., Chiou C.T., (1989). Water solubility enhancements of DDT and trichlorobenzene by some surfactants above and below the critical micelle concentration., *Environ. Sci. Technol*, **23**, 832-838.

Kimerle RA., (1989). Aquatic and terrestrial ecotoxicology of LAS., *Tenside Surf. Det*, **26**,169-176.

Knaebel DB., Federle TW., Vestal JR, (1990). Mineralization of linear alkylbenzene sulfonate LAS and linear alcohol ethoxylate LAE in 11 contrasting soils., *Environ Toxicol Chem*, **9**, 981-988.

Koide K., Yamazoe S., Harada S., (1985). Effects of surface active substances on gas holdup and gas liquid mass transfer in bubble column., *J. Chem. Eng. Jpn*, **18**, 287-292.

Kou-Fang Lo Aloysius., Leiming Zhang., Sievering H., (1999). The effect of humidity and state of water surfaces on deposition of aerosol particles onto a water surface., *Atmospheric Environment*, **33**, 4727- 4737.

Koutrakis P., Sioutas C. and Lawrence J., (1998). *Progress Report: Design and evaluation of a Novel SVOC sampler design and evaluation of gas phase diffusion denuder to trap organics.*, EPA Progress Report.

Kravetz L., Salanitro J.P., Dorn P.B., Guin K.F., (1991). Influence of hydrophobe type and extent of branching on environmental response factors of non-ionic surfactants., *J. Am. Oil Chem. Soc*, **68**, 610.

Larson, R.J and W.E Bishop., (1988). New approaches for assessing surfactant biodegradation in the environment., *Soap Cosmet. Chem.Spec*, **64**, 58.

Larson R.J.,(1990). Structure-activity relationships for biodegradation of linear alkylbenzenesulfonates., *Environ Sci Technol*, **24**, 1241-1246.

Larson R.J., Rothgeb TM., Shimp R.J., Ward TE., Venturello RM., (1993). Kinetics and practical significance of biodegradation of LAS in the environment, *J. Am. Oil Chem. Soc*, **70**, 645-657.

- Larson R.A., Weber E.I., (1994). Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry, Florida.
- Laughlin R.G., (1994). The Aqueous Phase Behavior of Surfactants, Academic Press: London, 449.
- Leo AJ., Hansch C., (1979). Substituent constants for correlation analysis in chemistry and biology., *J Wiley& Sons, New York, NY*.
- Litz N., Doering HW., Thiele M., Blume H.P., (1987). The behaviour of linear alkylbenzenesulfonate in different soils: a comparison between field and laboratory studies, *Ecotoxicol Environ Saf*, **14**, 103-116.
- Lyman W.J., Reehl W.F., Rosenblatt D.H., (1981). Handbook of Chemical property Estimation Methods : Environmental Behavior of Organic Compounds.
- Lyman WJ., (1985). Environmental exposure from chemicals., *Ed. WB Neely, GE Blau, BocaRaton (FL), CRC Press*, **1**, 31.
- Lyman WJ., (1990). Handbook of chemical property estimation methods, Washington DC., *Atm. Chem. Soc*, 4-9.
- Mackay D., Shiu W.Y., Sutherland R.J., (1979). Determination of Air-Water Henry's Law Constants for Hydrophobic Pollutants., *Environ. Sci. Technol*, **13**, 333-37.
- Mackay, D., (1991). Multimedia Environmental Models, The Fugacity approach, *Lewis Publishers, Chelsey, MI*, 257.
- MacIntyre F., (1972). Flow patterns in breaking bubbles., *J. Geophys.Res*, **77**, 5211-5228.
- Madsen, T., Winther-Nielsen M. and Rasmussen D., (1999). Studies of the fate of Linear Alkylbenzene Sulphonates (LAS) in Sludge and Sludge-amended Soil. VKI. LAS Risk Assessment for Sludge-Amended Soil, *SPT Workshop in Coordination with the DEPA, Copenhagen, Denmark*.
- Μανδαλάκης Μ., (2002). Μελέτη του γίνεσθαι των PCBs στην ατμόσφαιρα της Αν.Μεσογείου.
- Marcomini.A., Capri S., Giger W., (1987). Determination of linear alkylbenzene sulfonates, alkylphenol polyethoxylates and nonylphenol in waste water by high-performance liquid chromatography after enrichment on octadecyls., *Chromatography*, **403**, 243-252.
- Marcomini A. and Giger W., (1988). Behaviour of LAS in sewage treatment., *Ten. Surf. Deterg*, **25**, 226-229.
- Marcomini A., Capel P.D., Lichtensteiger T.H., Brunner P.H., Giger W., (1989). Behaviour of aromatic surfactants and PCBs in sludge-treated soil and landfills., *J. Environ. Qual*, **18**, 523-528.

- Marcomini A., Pojana G., Giacometti A., Oppo C., (2001). Aerolization of an anionic surfactant (LAS) and dissolved organic carbon (DOC) under laboratory conditions., *Chemosphere*, **44**, 257-262.
- Marr GA., Lawson RJ., Chan SF., (2000). Recent innovation in LAB process technology., *5th Cesio WorldSurfactants Congress*, **1**, 138-146.
- Marrucci G., (1969). Theory of coalescence., *Chem. Eng. Sci.*, **24**, 975-985.
- Matsuura T., Smith JM., (1970). Kinetics of photodecomposition of dodecyl benzene sulphonate., *Ing. Eng.Chem*, **9**, 252-260.
- Matthew J. Scott., Malcolm N Jones., (2000). The biodegradation of surfactants in the environment., *Bioch. Et Biophys. Acta*, **1508**, 235-251.
- Matthijs E., Henau H., (1987). Determination of LAS., *Tenside Surfact Deterg*, **24**, 193-198.
- Matthijs E., Debaere G., Itrich N., Masscheleyn P., Rottiers A., Stalmans M., Federle TW., (1995). The fate of detergent surfactants in sewer systems., *Wat. Sci. Tech*, **31**, 321-328.
- Matthijs E., Holt MS., Kiewiet A., Rijs GB., (1999). Environmental Monitoring for LAS, AE, AES, AS, and soap., *Environ. Toxicol. Chem*, **18**, 2634-2644.
- McAvoy D C., Eckhoff W S and Papaport R A., (1993). Fate of Linear Alkylbenzene Sulphonate in the Environment., *Environ. Toxicol. and Chem*, **12**, 977-987.
- McAvoy DC., Dyer SD., Fendinger NJ., Eckho WS., Lawrence DL., Begley WM., (1998). *Environmental Toxicology and Chemistry*, **17**, 1705-1711.
- McCoy Michael., (2002). Soaps and Detergents., *Chemical and Engineering News*, **21**, 21-28.
- McDonald P.D and Bouvier E.S.P., (1995). Solid Phase Extraction Applications Guide and Bibliography, A Resource for Sample Preparation Methods Development, *6th ed. Waters, Milford, MA*.
- McEvoy J and Giger W.,(1985). Accumulation of Linear Alkylbenzenesulphonate Surfactants in Sewage Sludges., *Naturwissenschaften*,**72**, 429.
- Meng Z and Seinfeld J.H., (1994). On the source of the submicrometer droplet mode of urban and regional aerosols., *Aerosol Sci. Technol*, **20**, 253-265.
- Meylan WM., Howard PH., (1991). Bond contribution method for estimating Henry's law constant., *Environ.Toxicol. Chem*, **10**, 1283-93.
- Morao A., Maia C.I., Fonseca M.M.R., Vasconcelos J.M.T., Alves S.S., (1999). Effect of antifoam addition on gas liquid mass transfer in stirred fermenters., *Bioproc. Eng*, **20**,165-172.

- Moreno A., Ferrer J., Berna J.L., (1990). Biodegradability of LAS in a Sewer System., *Tenside Surf. Det.*, **27**, 312-315.
- Nawrocki J., (1991). Silica surface controversies, strong adsorption sites, their blockage and removal, parts I and II, *Chromatographia*, **31**,177-205.
- Nelson E.D., McDonnell L.L., Baker J.E., (1998). Diffusive Exchange on Gaseous Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls across the Air-water Interface of the Chesapeake Bay., *Environ.Sci.Technol.*, **32**, 912-919.
- Nielsen E., Larsen P.B., Hansen E., Ladefoged O., Mortensen I., Strube M and Poulsen M., (1995). Toxicological Quality Criteria for Soiland Drinking Water. *Danish Environmental Protection Agency, Copenhagen*, Nr. **12**.
- Nielsen AM., Britton LN., Beall CE., McCormick TP., Russel GL., (1997). Biodegradation of coproducts of commercial LAS., *Environ. Sci. Technol.*, **31**,3397-3404.
- Norstrom R.J., Simon M., Muir D.C.G and Schweinsburg R.E., (1988). Organochlorine contaminants in Arctic marine food chains: Identification, geographical distribution and temporal trends in polar bears., *Environmental Science Technology*, **22**,1063-1071.
- OECD (1993). Environment Data published by the Organization of Economic Cooperation and Development, Paris.
- Painter H. A. and Zabel T.F., (1988). Review of the environmental safety of LAS (CO 1659-M/1/EV/8658)., *Water Research Centre Medmenham, Marlow, U.K.*
- Painter HA., Zabel T., (1989). The behaviour of LAS in sewage treatment, *Tenside Surf. Det.*, **26**,108-115.
- Painter HA.,(1992). Anionic surfactants, Handbook., *Environ. Chem*, **3**, 2-88.
- Painter H.A., Mosey F.E., (1992). The question of the anaerobic biodegradability of linear alkylbenzene sulphonates, in: Proceedings of the Third CESIO, London, *International Surfactants Congress and Exhibition*, **26**, 34-43.
- Pankow J.F., (1987). Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere., *Atmospheric Environment*, **21**, 2275-2283.
- Pankow J.F., (1988). Gas phase retention volume behavior of organic compounds on the sorbent Poly (oxy-m-terphenyl-2',5'-ylene)., *Analytical Chemistry*, **60**, 950-958.
- Pankow J.F., (1989). Overview of the gas phase retention volume behavior of organic compounds on polyurethane foam., *Atmospheric Environment*, **23**, 1107-1111.

Pankow F.J., (1993). Application of common Intercept Regression Parameters for log K_p vs $1/T$ for Predicting Gas-Particle Partitioning in the Urban Environment Atmospheric Environment.

Pankow J.F., (1994). An adsorption model of gas/particle partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol Atmospheric Environment., **28**,189-194.

Perales J.A, Manzano M.A., Sales D., Quiroga J.M., (1999). Linear alkylbenzene sulphonates: Biodegradability and isomeric composition., *Bull. Environ.Contam. Toxicol*, **63**, 94-100.

Perkins W S. Surfactants – A Primer, An in depth discussion of the behaviour of common types of surfactants, ATI, August 1998.

Pfahler P.L., Linskens H.F., Wilcox M., (1981). Surfactant effects on Petunia pollen germination in vitro., *Bull Environ. Contam. Toxicol*, **26**, 567-570.

Prats D., Vazquez B., Zarzo D., Berna J.L., Moreno A., (1993). LAS homologue distribution shift during waste water treatment and composting., *Environ. Tox. Chem*, **12**,1599-1608.

Prats D., Ruiz F., Vazquez B and Rodriguez-Pastor M., (1997). Removal of anionic and nonionic surfactants in a wastewater treatment plant with anaerobic digestion. A comparative study., *Wat. Res*, **31**, No8, 1925-1930.

Quiroga J.M., D.Sales and A.Gomez-Parra., (1989). Experimental evaluation of pollution potential of anionic surfactants in the marine environment., *Water Research*, **23**, No7, 801-907.

Radke.M., Hermann.R., (2003). Aerosol-Bound Emissions of PAHs and Sterols from aeration tanks of WWT., *Envir.Sci.Technol*, **37**, 2109-2113.

Renner R., (1997). European bans on surfactant trigger transatlantic debate., *Environ. Sci. Technol*, **31**, 316-320.

Report for Human Development 1998 and 1999, published by United Nations Development Program (UNDP), New York, Oxford University Press.

Richtler H.J and Knaut J., (1991). Surfactants in the nineties., *Jorn. Com. Esp. Deterg* **22**, 3-53.

Roberts DW., (1991). QSAR issues in aquatic toxicity of surfactants., *Sci. Total Environ*, **109/110**, 557-568.

Roberts DW.,(2000). Use of octanol/water partition coefficients as hydrophobicity parameters in surfactant science., *5 th World Cesio Congress*, **2**, 1517-1524.

Rubio J.A., Gonzalez-Mazo E., Gomez-Parra A., (1996). Sorption of Linear alkylbenzene sulphonates., *Mar.Chem*, **54**,171-177.

- Sarrazin.L., 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.
- Sauer.T.C., Durelli.G.S., Brown.J.S., Redford. D., Boehm.P.D, Mar.Chem., (1989). Concentrations of chlorinated pesticides and PCBs in microlayer and seawater samples collected in open-ocean waters off the U.S. *East Coast and in the Gulf of Mexico*, **27**, 235-237.
- Scheringer M. (1997).Characterization of the environmental distribution behavior of the organic chemicals by means of persistence and spatial range., *Environmental Science Technology*, **31**, 2891-2897.
- Schoberl P., Bock K.J., Huber L.,(1988). Okologisch relevante Daten von Tensiden in Waschund Reinigungsmitteln., *Tenside Surfactant Deterg*, **25**, 86-98.
- Schoberl P.,(1989). Basic principles of LAS biodegradation., *Tenside Surfact Deterg*, **26**, 86-94.
- Schoberl P. (1989). Basic principles of LAS biodegradation., *Tenside Surfact Deterg*, **26**, 86-94.
- Schöberl P., Klotz H., Spilker R., Nitschke L.,(1994). LAS monitoring., *Tenside Surf. Det*, **31**, 243-252.
- Schönkaes U., (1998). LAS-A modern classic surfactant., *Chimica Oggi*, 9-13.
- Schroder F.R., Schmitt M., Reichenperger U., (1999). Effect of waste treatment technology on the elimination of anionic surfactants., *Waste Management*, **19**,125-131.
- Schwarzenbach R.P., Gschwend P.M and Imboden D.M., (1993). *Environmental Organic Chemistry*., John Wiley and Sons Inc, 57.
- Scriven L.E and Sterling C.V., (1960). The Marangoni effects., *Nature*, **187**, 186–188.
- Seinfeld J and Pandis S., (1997). Atmospheric chemistry and physics: From Air Pollution to Climate Changes, John Wiley and Sons., London, England.
- Shurin J.B., Dodson S.T., (1997). Sublethal toxic effects of cyano bacteria and nonylphenol on environmental sex determination and development in Daphnia., *Environ. Toxicol. Chem*, **16**, 1269-1276.
- Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A., (1998). Principles of Instrumental Analysis.
- Slinn W.G.N., Hasse L., Hicks B.B., Hogan A.W., Lal D., Liss P.S., Munnich K.O., Seemel G.A and Vittore., (1978). Some aspects of the transfer of atmospheric trace constituents past the air-sea interface., *Atmospheric Environment*, **12**, 2055-2087.

Slinn, S.A., Slinn, W.G.N., 1980. Predictions for particle deposition on natural waters., *Atmospheric Environment*, **14**, 1016-1023.

Steber J., H. Berger., (1995). The biodegradability of anionic surfactants, in: D.R. Karsa, M.R. Porter (Eds.), Biodegradability of Surfactants, *Blackie Academic and Professional*, 134-182.

Stephanou E.G., (1992). α,ω -Dicarboxylic Acid Salts and α,ω - Dicarboxylic Acids., *Naturwissenschaften*, **79**, 128-131.

Stephanou E., Kouvarakis A., Kampioti A., Kourti M., Aivaliotis M., Manousakis N., (2000). European Programme A.N.A.C.A.D, ECPL Chemistry Department, University of Crete.

Swisher RD., Surfactant biodegradation, 2^o Edition, Marcell Dekker, New York, 1987.

Tabor CF., Barber LB., (1996). Fate of LAS in the Mississippi river., *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 161-171.

Terzic S., Hrsak D., Ahel M., (1992). Enrichment and isolation of linear Alkylbenzene sulphonate (LAS) degrading bacteria from estuarine and coastal waters., *Mar. Pollut. Bull.*, **24**, 199-204.

Terzic S., Hrsak D and Ahel M., (1992). Primary biodegradation kinetics of linear alkylbenzene sulphonates in estuarine waters., *Wat.Res.*, **26**, No 5, 585-591.

Terzic S., Ahel M., (1994). Input and behaviour of linear alkylbenzenesulphonates (LAS) in a stratified estuary., *Mar. Pollut. Bull.*, **28**, 735-740.

TGD, EEC 1996., Technical Guidance Document in support of Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and Commission Regulation (EC) No. 1488/94 on risk assessment for existing substances, EU Commission, Luxembourg.

Thurman E.M., Mills M.S., (1998). Solid phase extraction Principles and practice John Wiley and sons.

Tolls J., (1998). Bioconcentration of surfactants., Thesis, ISBN No.: 90-393-1676-1, Utrecht University.

Tolls J., Lehmann MP., Sijm D., (2000). Quantification of in vivo biotransformation of the anionic C12- 2-LAS in fathead minnows., *Environ. Tox. Chem.*, **19**, 2394-2400.

Toosi, R., and Novakov T., (1985). The Lifetime of Aerosols in Ambient Air: Consideration of the Effects of Surfactants and Chemical Reactions., *Atmos. Environ.*, **19**, 127.

Topping B.W., Waters J., (1982). The monitoring of cationic surfactants in sewage treatment plants., *Tenside Surfactant Deterg.*, **19**, 164-169.

Tørsløv J., Samsøe-Petersen L., Rasmussen JO., Kristensen P., (1997). Use of waste products in agriculture. Contamination level, environmental risk assessment and recommendations for quality criteria. Environmental Project Miljøprojekt No.328, Danish Environmental Protection Agency Miljøstyrel. sen Denmark: Ministry of Environment and Energy.

Traina SJ., McAvoy DC., Versteeg DJ., (1996). Association of LAS with dissolved humic substances and its effect on bioavailability., *Env. Sci. Technol*, **30**,1300-1309.

UNDP (1998 and 1999). Report for Human Development 1998 and 1999, published by United Nations Development Program, New York, Oxford University Press.

UNEP (2001). International activities related to chemicals, published by United Nations Environment Program, 3rd edition.

Utsunomiya ., Mori Y., Hasegawa K.,(1998). Adsorption of linear alkylbenzenesulfonates and their complexes with cationic surfactants on river sediment, and their biodegradation in river water., *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health*, **44**, 264-276.

Valtorta L., Radici P., Calcinai D., Cavalli L., (2000). Recent development of LAB/LAS., *Riv. It. SostanzeGrasse LXXVII*, 73-76.

Van den Berg M., Meent D., Peijnenburg W.J.G.M., Sijm D.T.H.M., Struijs J and Tas J.W., (1995). Transport, Accumulation and Transformation Processes, In: Risk Assessment of Chemicals, C.J. van Leeuwen and J.L.M. Hermans (eds) Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.

Verge C. and Moreno., (1996). Toxicity of anionic surfactants to the bacterial population of a waste water treatment plant, Cadiz/Spain.

Waters J. and Feijtel T C J., (1995). AIS/CESIO Environmental surfactant monitoring programme: Outcome of five national pilot studies on linear alkylbenzene sulphonate (LAS)., *Chemosphere*, **30**, No10, 1939-1956.

Wesely M. L., (1988). Improved parametrisations for surface resistance to gaseous dry deposition in regional scale numerical models, U.S. DOE.

Whitby K.T and Cantrell.B., (1978). Fine Particles, in conference on Environmental Sensing and Assesment, Las Vegas, NV, *Institute of Electrical and electronic Engineers*.

Whitby K.T and Sverdrup G.M., (1980). California, Aerosols: Their physical and chemical characteristics., *Adv.Environ.Sci.Technol.*, **10**, 477.

Willeke K., (1975). Performance of the slotted impactor., *Am.Ind.Hyg.Assoc.J*, **36**, 683-691.

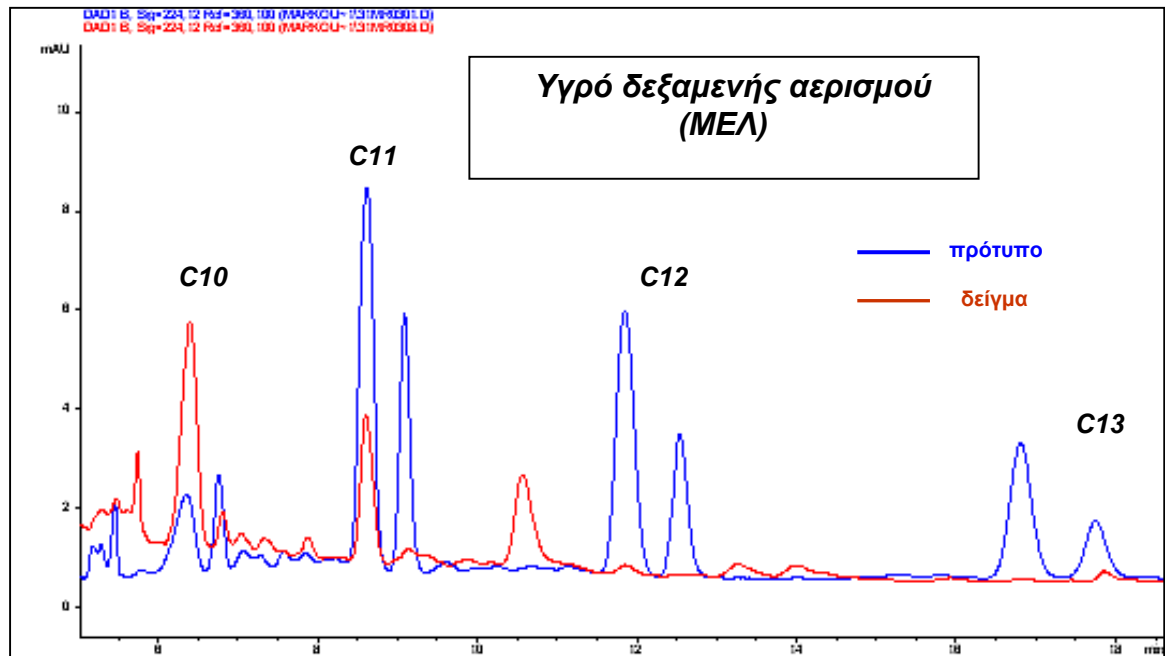
Williams, R.M., (1982). A model for the dry deposition of particles to natural water surfaces., *Atmospheric Environment*, **16**, 1933-1938.

Woolf. D.K., Bowyer.P.A., Monahan E.C.J., (1987): *Geophys. Res*, **92**, 5142-5150.

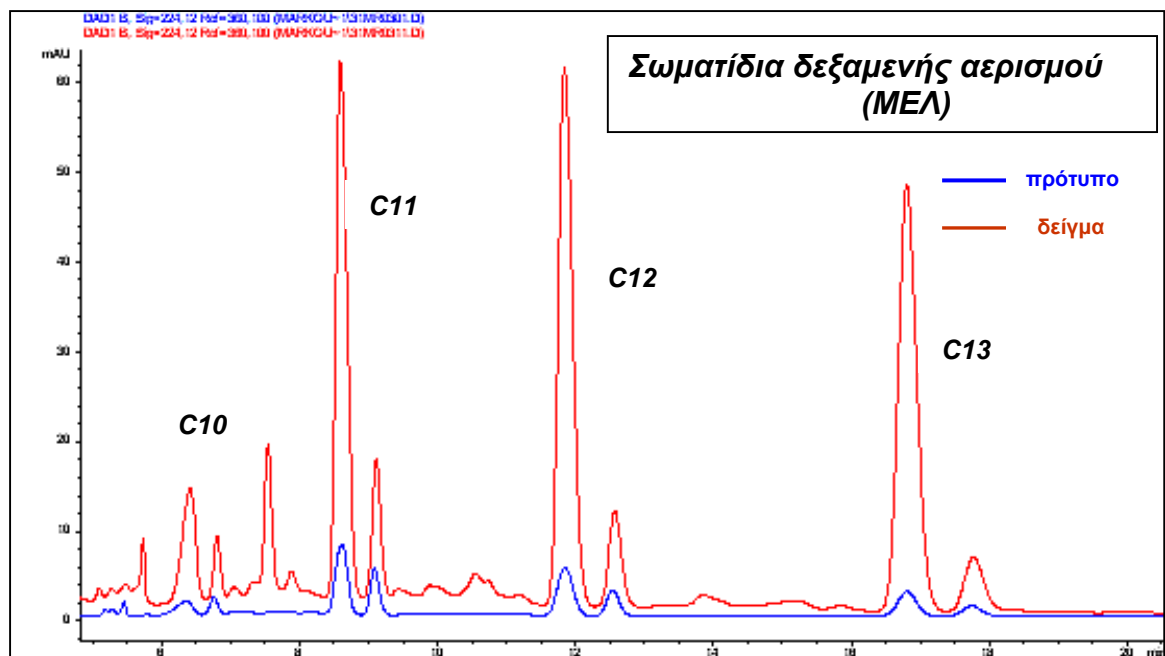
Zhang and Basaran O.A., (1997). Dynamic surface tension effects in impact of a drop with a solid surface., *J. Colloid Interf. Sci*, **187**, 166–178.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

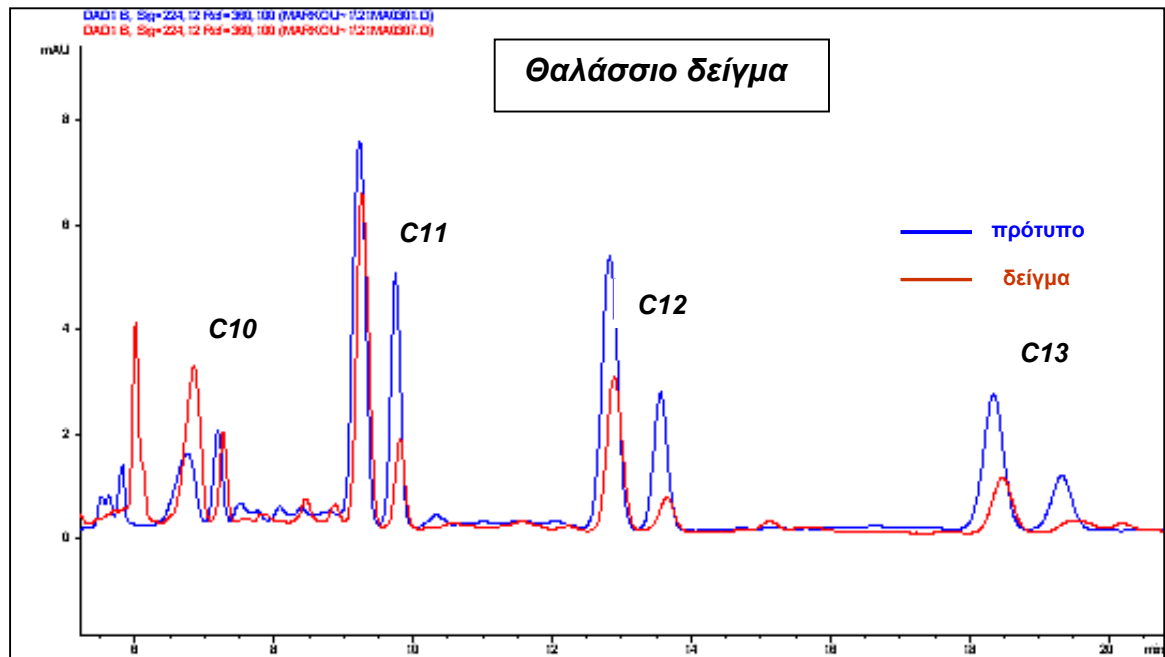
Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζεται ένα τυπικό χρωματογράφημα των αναλύσεων που έγιναν από κάθε είδος δείγματος.



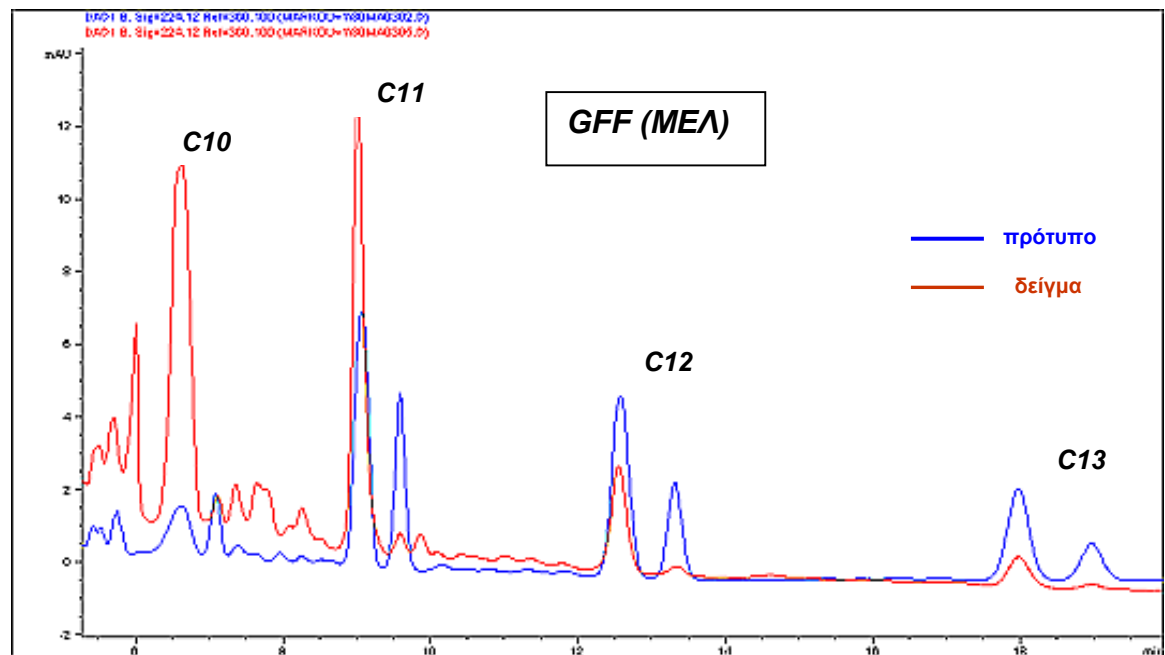
Σχήμα 1. Χρωματογράφημα δείγματος υγρού από την δεξαμενή αερισμού της Μονάδας Επεξεργασίας Λυμάτων Ηρακλείου.



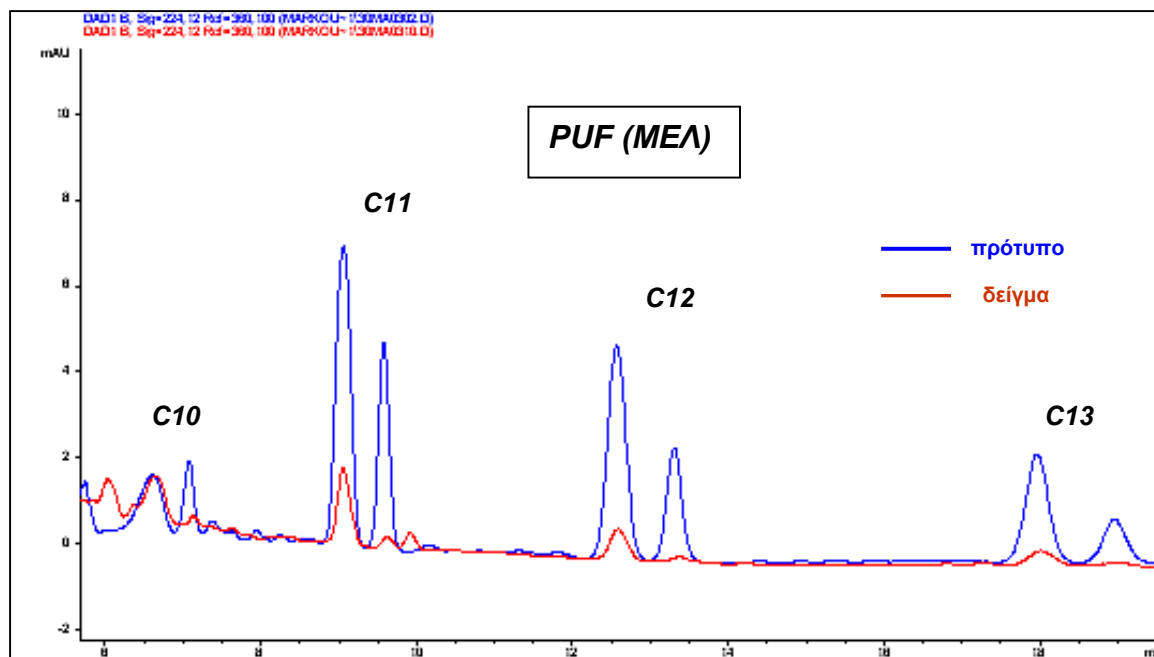
Σχήμα 2. Χρωματογράφημα δείγματος σωματιδίων από το υγρό της δεξαμενής αερισμού της Μονάδας Επεξεργασίας Λυμάτων Ηρακλείου.



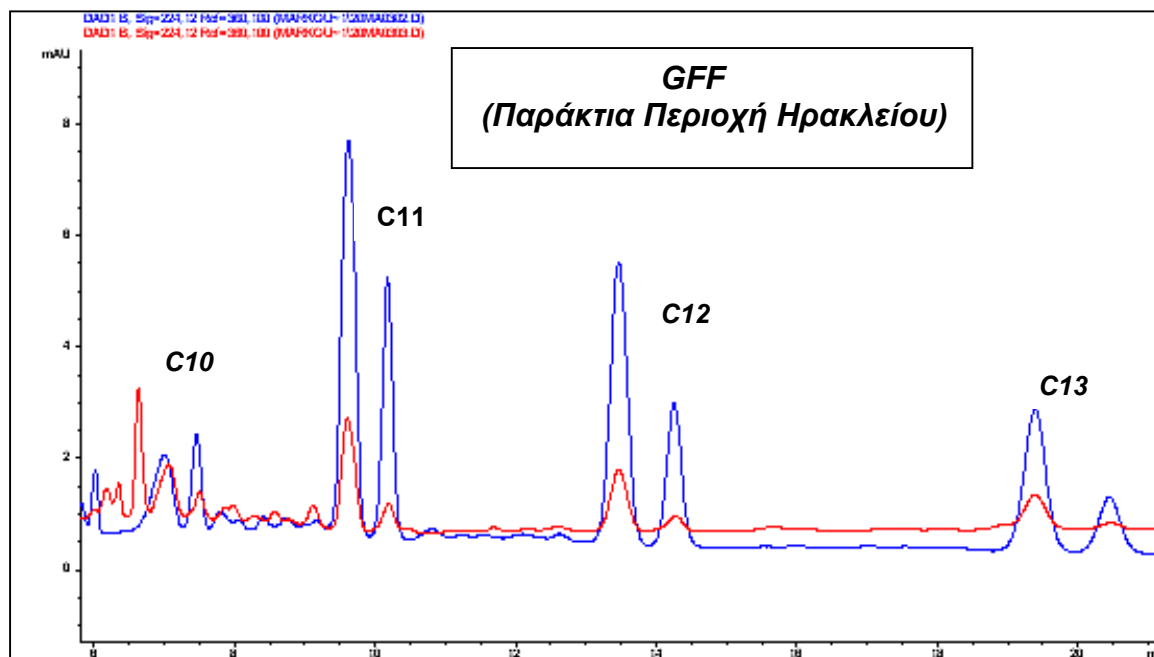
Σχήμα 3. Χρωματογράφημα δείγματος από τον θαλάσσιο χώρο στα Βόρεια παράλια του Ηρακλείου.



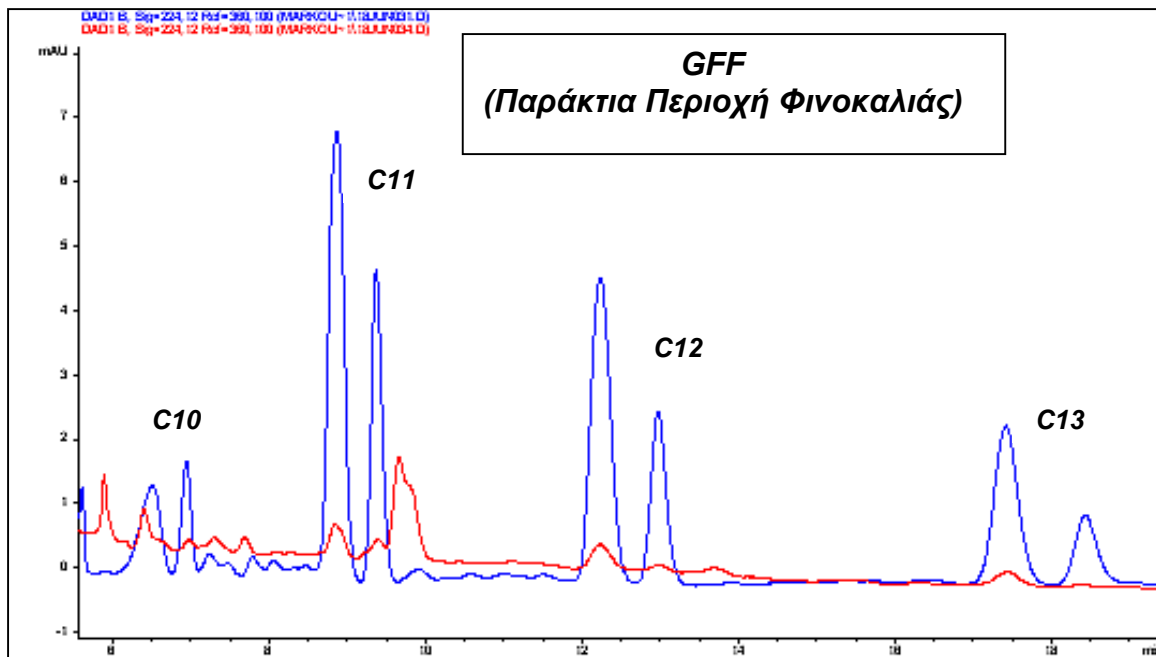
Σχήμα 4. Χρωματογράφημα δείγματος GFF από την δεξαμενή αερισμού της Μονάδας Επεξεργασίας Λυμάτων.



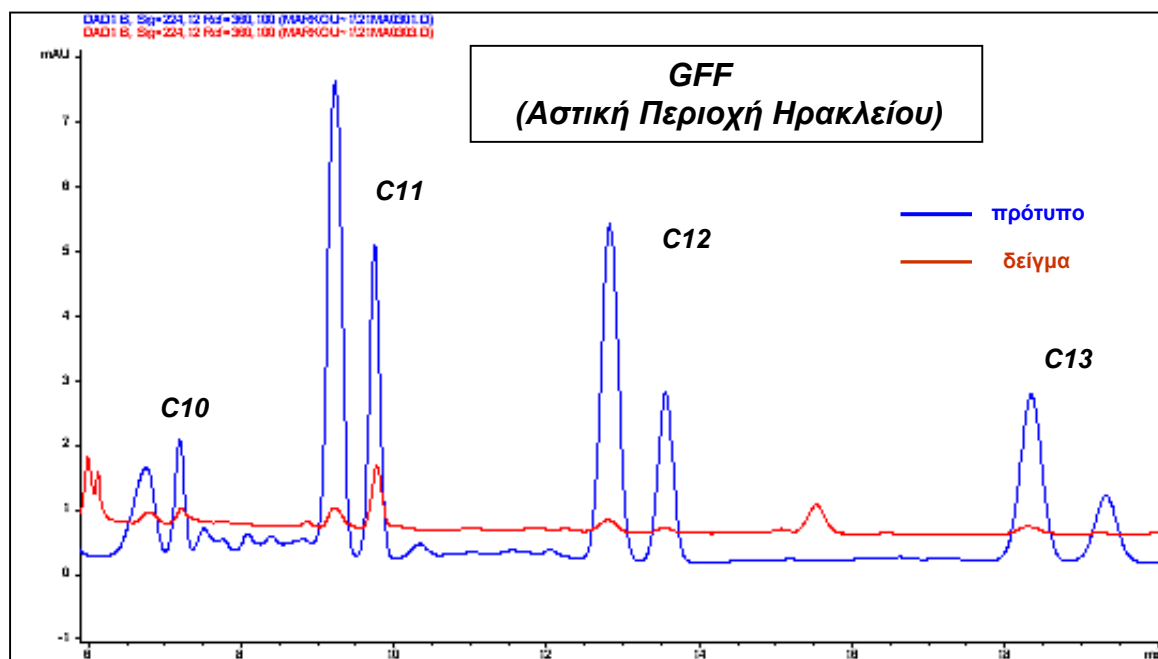
Σχήμα 5. Χρωματογράφημα δείγματος PUF από την δεξαμενή αερισμού της Μονάδας Επεξεργασίας Λυμάτων του Ηρακλείου



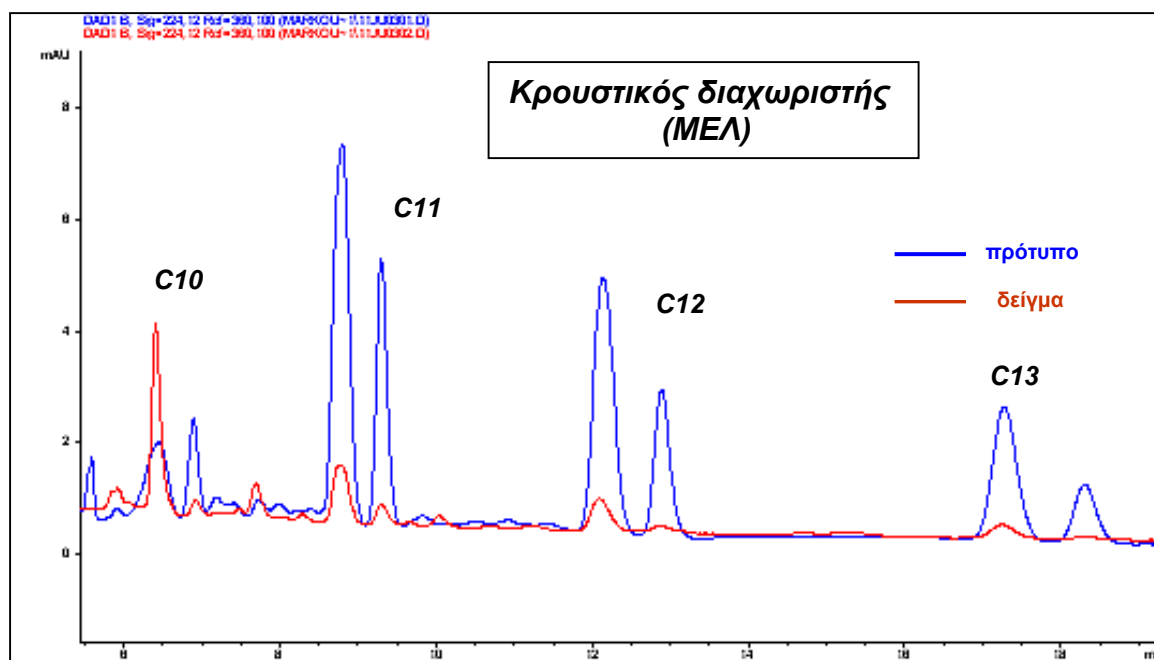
Σχήμα 6. Χρωματογράφημα δείγματος GFF από την Παράκτια περιοχή στα Βόρεια παράλια του Ηρακλείου.



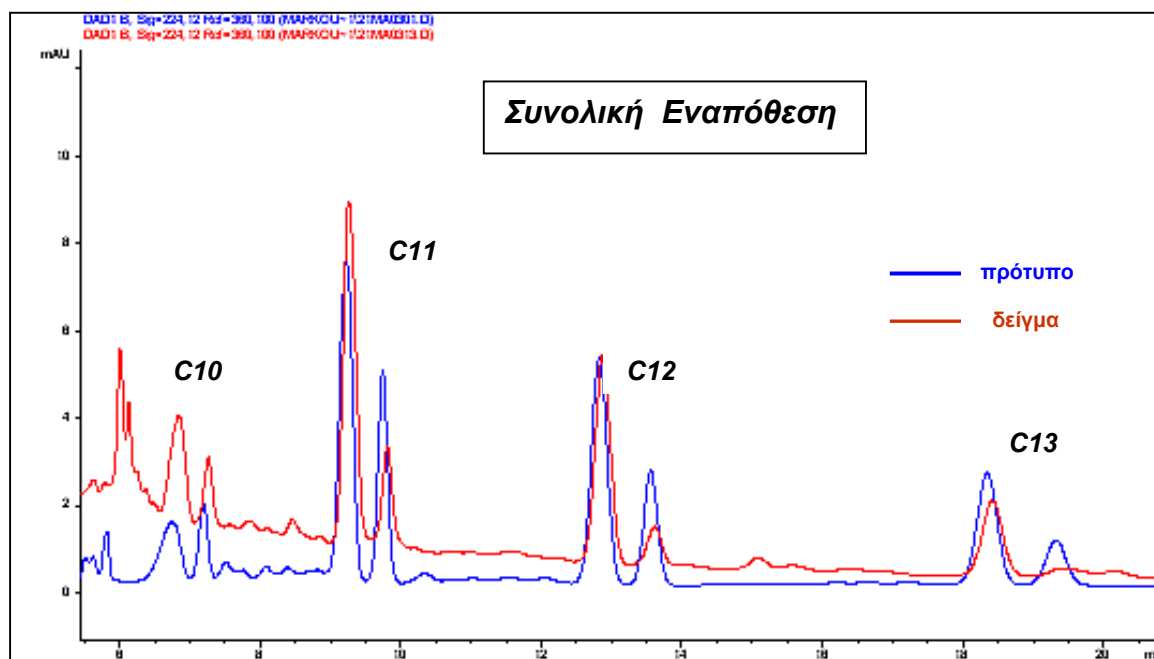
Σχήμα 7. Χρωματογράφημα GFF από την Παράκτια Περιοχή Φινοκαλιάς.



Σχήμα 8. Χρωματογράφημα δείγματος GFF από την Αστική Περιοχή Ηρακλείου.



Σχήμα 9. Χρωματογράφημα δείγματος του Κρουστικού διαχωριστή σωματιδίων από την Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων.



Σχήμα 10. Χρωματογράφημα δείγματος από την Συνολική ατμοσφαιρική εναπόθεση στην πόλη του Ηρακλείου.