

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΒΙΟΧΗΜΙΚΩΝ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ - ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ – Τ.Ε.Ι.
ΚΡΗΤΗΣ – ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΧΑΝΙΩΝ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΕ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ



ΜΙΧΑΛΗΣ Π. ΑΝΑΣΤΟΠΟΥΛΟΣ
ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : Ν. ΛΥΔΑΚΗΣ-ΣΗΜΑΝΤΗΡΗΣ

ΧΑΝΙΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2005

*Αφιερώνεται
στον καθηγητή και φίλο μου
Νίκο Λυδάκη-Σημαντήρη*

Πρόλογος

Αιώνες πριν, το νερό ήταν ένα αγαθό, το οποίο, παρότι απαραίτητο για την επιβίωση του ανθρώπου, θεωρούνταν ότι ήταν ανεξάντλητο και ήταν αυτονόητο ότι δεν θα χρειαζόταν ποτέ να ασχοληθεί η ανθρωπότητα περαιτέρω για την βελτίωση της ποιότητάς του και γενικότερα για την εξασφάλιση του ποιοτικού του επιπέδου.

Ωστόσο σήμερα ενώ παραμένει μια αστείρευτη πηγή, το νερό ως φυσικό αγαθό χρήζει μεγάλης προσοχής και προστασίας από τον άνθρωπο δεδομένου ότι, είναι ο κύριος καταναλωτής του, έχει την περιορισμένη δυνατότητα να επέμβει και ασφαλώς διότι είναι ο κύριος υπεύθυνος για την παρατηρούμενη ρύπανση και μόλυνσή του. Οι φυσικές ισορροπίες, που αφορούν στα γενικότερα χαρακτηριστικά του νερού, είναι εύκολο να διασαλευτούν όταν υπάρχει απερίσκεπτη επέμβαση του ανθρώπου στο φυσικό περιβάλλον, κάτι το οποίο δυστυχώς, συμβαίνει πολύ συχνά.

Μεταξύ των παραγόντων που ευθύνονται για την ανατροπή των φυσικών ισορροπιών που καθορίζουν την ποιότητα του νερού είναι και η είσοδος ρυπογόνων ουσιών στα νερά ποταμών, προερχόμενα από δραστηριότητες του ανθρώπου (βιομηχανικές, παραγωγικές, αγροτικές, αστικές κ.α.). Με μια τέτοια περίπτωση ασχολήθηκε και η παρούσα πτυχιακή εργασία που πραγματεύτηκε τον εντοπισμό τοξικών ουσιών, όπως είναι οι φαινόλες, σε δείγματα επιφανειακών νερών προερχόμενα από το ποταμό Κερίτη, για τον προσδιορισμό της καταλληλότητας των νερών του για ύδρευση και άρδευση.

Η κάλυψη του θέματος της πτυχιακής εργασίας αναπτύχθηκε σε οκτώ κεφάλαια. Το 1^ο αναφέρεται συνοπτικά στη χημεία της φαινόλης, στο 2^ο γίνεται μια αναφορά στην τοξικότητα της φαινόλης και πως αυτή επιδρά στην ανθρώπινη υγεία, το 3^ο κεφάλαιο πραγματεύεται τις επιπτώσεις της φαινόλης στο φυσικό περιβάλλον, στο 4^ο κεφάλαιο γίνεται μια σύντομη αναφορά στην ελαιουργία και στην παραγωγή του κατσίγαρου, στο 5^ο κεφαλαίο γίνεται μια περιγραφή της λεκάνης το Κερίτη όπως επίσης και μία προσέγγιση του προβλήματος της περιοχής μελέτης, το 6^ο και 7^ο έχουν αφιερωθεί αντίστοιχα στη παρουσίαση του πειραματικού μέρους και των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τις αναλύσεις των δειγμάτων, και στο 8^ο αναφέρονται τα τελικά συμπεράσματα της πτυχιακής εργασίας.

Ωστόσο, η εργασία αυτή δεν θα ολοκληρωνόταν χωρίς την συνεισφορά ανθρώπων που προσέφεραν ανιδιοτελώς την βοήθειά τους.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους :

Δρ. Νίκο Λυδάκη-Σημαντήρη, εισηγητή και επιβλέπων καθηγητή της πτυχιακής μου εργασίας, για την καθοδήγησή του, τις χρήσιμες συμβουλές του και την αμέριστη συμπαράστασή του κατά την διάρκεια εκπόνησης της εργασίας,

Δρ. Ευάγγελο Τερζή, για την αρχική του ιδέα, τις χρήσιμες προτάσεις και παρεμβάσεις του, σε θέματα που με απασχόλησαν κατά διάρκεια πραγματοποίησης της εργασίας,

Δρ, Ελευθερία Κατσίβελα, για τις προτάσεις, τις συμβουλές και την αμέριστη συμπαράστασή της,

Δρ. Παντελή Σουπιό, για την παροχή πληροφοριών και χαρτών που σχετίζονταν με την πτυχιακή μου εργασία,

Δρ. Νίκο Ξεκουκουλωτάκη, για τις συμβουλές του που σχετίζονταν με την πτυχιακή μου εργασία,

κ. Κωνσταντίνο Βοζινάκη, για την υπόδειξη των σημείων δειγματοληψίας,

Υποψήφια διδάκτωρ Ανδρονίκη Παπαφιλιππάκη, για τα βιβλία που μου έδωσε.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τους συμφοιτητές μου, Κατερίνα Μαραγκουδάκη, για την παροχή των βροχομετρικών δεδομένων του νομού Χανίων, Δημήτρη Κουτουλάκη για τις προτάσεις και την αμέριστη συμπαράστασή του και την Στέλλα Καρρά για την συμπαράστασή της.

ΜΙΧΑΛΗΣ Π. ΑΝΑΣΤΟΠΟΥΛΟΣ

Χανιά, Οκτώβριος 2005

Περίληψη: Η χρωματομετρική μέθοδος 4-αμινοαντιπυρίνη εφαρμόστηκε για πρώτη φορά στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Χημείας και Βιοχημικών Διεργασιών του Τμήματος Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος, στο ΤΕΙ Κρήτης, Παράρτημα Χανίων, για τον προσδιορισμό ολικών φαινολών στα νερά του ποταμού Κερίτη, ο οποίος βρίσκεται στον νομό Χανίων. Κατά μήκος των όχθων του ποταμού εδρεύουν αρκετά ελαιουργεία, μικρομεσαίας δυναμικότητας, τα οποία παράγουν κάθε χρόνο μεγάλο όγκο αποβλήτων. Τα απόβλητα (κατσίγαρος) είναι πλούσια σε φαινολικές ουσίες και κατά την μεταφορά τους και παραμονή τους στις εξατμισοδεξαμενές, οι οποίες δεν διαθέτουν οροφή, ελλοχεύει κίνδυνος διαρροής των αποβλήτων, άρα και των φαινολικών ενώσεων, στο περιβάλλον, ιδίως όταν οι δεξαμενές παρουσιάζουν περατότητα ή κατά την χειμερινή περίοδο λόγω έντονων βροχοπτώσεων. Στην παρούσα εργασία συλλέγονταν δείγματα από τον ποταμό Κερίτη ανά μήνα από τον Οκτώβριο 2004 έως τον Απρίλιο 2005 και η ανάλυσή τους με την μέθοδο 4-αμινοαντιπυρίνη έδειξε μια δυναμική φαινολικής ρύπανσης που διαμορφώνεται κατά τους μήνες Ιανουάριο έως Μάρτιο 2005, η οποία συμπίπτει με την μέγιστη παραγωγικότητα των ελαιουργείων. Ωστόσο σε γενικές γραμμές το νερό του ποταμού χαρακτηρίζεται ως απαλλαγμένο από φαινόλες αφού, με εξαίρεση μία ανάλυση οι υπόλοιπες κατέγραψαν τις συγκεντρώσεις της φαινόλης εντός των επιτρεπτών ορίων όπως αυτά προσδιορίζονται από την Ευρωπαϊκή και Εθνική νομοθεσία.

Abstract: The 4-aminoantipyrine colorimetric method was employed for the examination of the waters of Keritis River, which flows west of the city of Chania, Crete. Along the riverbed of Keritis there are several olive mills. Olive oil production wastes contain considerable amounts of phenols which constitute a potential threat for the environment, especially in the case that these wastes are not properly deposited. In this study water samples were collected from six sites of the river, most of them next to olive mills. The frequency of sampling was approximately once a month and the sampling period was from October 2004 to April 2005. Analyses of these samples for phenols showed a small increase of phenol concentration in samples collected from certain sites, mainly during the peak of olive harvest and, accordingly, olive oil production season. However, the levels of phenols concentration did not exceed the upper acceptable limits, set by European Union Directories for drinking water.

Περιεχόμενα

<i>Πρόλογος</i>	1
<i>Περίληψη</i>	3
<i>Abstract</i>	3
<i>Περιεχόμενα</i>	4
<i>Εισαγωγή</i>	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ, ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΑ ΤΗΣ ΦΑΙΝΟΛΗΣ	9
1.1 Ιδιότητες της Φαινόλης	9
1.2 Χαρακτηριστικά	10
1.3 Αντιδράσεις της Φαινόλης	12
1.3.1 Οξύτητα των φαινολών	12
1.3.2 Υποκατάσταση του υδρογόνου της ομάδας του υδροξυλίου	13
1.3.3 Ηλεκτρονιόφιλη Υποκατάσταση του Φαινολικού Δακτύλιου.....	13
1.3.4 Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις των φαινολών	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΦΑΙΝΟΛΗΣ ΚΑΙ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ	16
2.1 Απορρόφηση Φαινολών από τον Ανθρώπινο Οργανισμό	16
2.2 Επιπτώσεις στην Ανθρώπινη Υγεία	17
2.3 Καρκινογένεση	19
2.4 Κατανομή	22
2.5 Αποβολή	24
2.6 Μετριάσμος Επιπτώσεων	26
2.6.1 Μείωση της συνεχούς έκθεσης σε υψηλές συγκεντρώσεις	26
2.6.2 Μείωση του φαινολικού φορτίου από το σώμα.....	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	28
3.1 Εισαγωγή στο Περιβάλλον	28
3.1.1 Στην ατμόσφαιρα	28
3.1.2 Στα νερά	29
3.1.3 Στο έδαφος	30
3.2 Περιβαλλοντική Κατάληξη	30

3.2.1	Μεταφορά και διαχωρισμός.....	30
3.2.2	Αποικοδόμηση	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΕΛΑΙΟΥΡΓΕΙΑ-ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΤΣΙΓΑΡΟΥ36		
4.1	Η Ανάπτυξη της Ελαιοκαλλιέργειας.....	36
4.2	Ο Καρπός της Ελιάς	39
4.2.1.	Χημική σύσταση της ελιάς	39
4.2.2.	Τα φαινολικά συστατικά του καρπού της ελιάς	41
4.3	Επιπτώσεις των Αποβλήτων στο Περιβάλλον.....	44
4.4	Διάθεση του Κατσίγαρου στο Περιβάλλον	45
4.4.1	Γενικά.....	45
4.4.2	Παροχέτευση των υγρών αποβλήτων της ελαιουργίας σε επιφανειακά νερά και στη θάλασσα	46
4.4.3	Παροχέτευση των υγρών αποβλήτων της ελαιουργίας στο έδαφος	47
4.4.4	Προβλήματα των υγρών αποβλήτων στο περιβάλλον.....	47
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ - ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ – ΙΣΧΥΟΥΣΑ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ49		
5.1	Εξατμισοδεξαμενές	49
5.2	Μορφολογία του Εδάφους - Χαρακτηριστικά του Κερίτη	51
5.3	Ισχύουσα Νομοθεσία.....	52
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ - ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ54		
6.1	Μέθοδος Προσδιορισμού Ολικών Φαινολών	54
6.1.1	Εισαγωγή στην μέθοδο	54
6.1.2	Καθαρισμός των δειγμάτων με απόσταξη	56
6.1.3.	Μέθοδος Εκχύλισης με Χλωροφόρμιο	58
6.1.4	Άμεση φωτομετρική μέθοδος	63
6.1.5	Παρατηρήσεις σχετικά με την μεθοδολογία	65
6.2	Δειγματοληψία	66
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ – ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ – ΈΛΕΓΧΟΣ ΑΠΩΛΕΙΩΝ. 70		
7.1	Ανάλυση Δειγμάτων.....	70
7.2	Μέθοδος Student (Student’s test).....	79
7.3	Έλεγχος Απωλειών Φαινόλης	82
7.4	Συγκριτικά Αποτελέσματα.....	85
	Διαγράμματα χρονικής μεταβολής	85

Διαγράμματα χωρικής μεταβολής.....	86
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	88
Βιβλιογραφία	91
Παράρτημα I.....	103
Παράρτημα II.....	105
Παράρτημα III	106

Εισαγωγή

Είναι κοινά αποδεκτό ότι το νερό αποτελεί το πολυτιμότερο φυσικό αγαθό για τον άνθρωπο. Στην σύγχρονη εποχή οι έρευνες που σχετίζονται με το νερό έχουν στραφεί, εκτός από τις έρευνες που γίνονταν παλαιότερα με κύριο σκοπό την ανεύρεση νερού, και προς την κατεύθυνση της ποιοτικής ανάλυσης νερού. Αυτό συμβαίνει αφενός διότι υπάρχει ανάγκη για οικονομία λόγω της αύξησης του πληθυσμού, αφετέρου διότι η επέμβαση του ανθρώπου έχει επηρεάσει τα φυσικά χαρακτηριστικά του νερού. Βεβαίως, η αλλαγή των χαρακτηριστικών του νερού δεν οφείλεται μόνο στην άμεση επέμβαση του ανθρώπου στις φυσικές πηγές νερού αλλά και σε έμμεσες που περιλαμβάνουν και την μεταφορά ρυπογόνων ουσιών παραγόμενων από τον άνθρωπο προς τις πηγές του νερού, και τους υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες.

Μια τέτοια περίπτωση είναι και η μεταφορά, με φυσικό τρόπο, των υγρών αποβλήτων (π.χ. κασίγαρος) προς τα επιφανειακά ύδατα, όπως τα ποτάμια νερά. Ο κασίγαρος είναι ένα υδαρές μίγμα αποβλήτων που παράγεται από τα ελαιουργεία και είναι πλούσιο σε επικίνδυνες και τοξικές ουσίες, όπως οι φαινόλες. Οι φαινόλες χαρακτηρίζονται ως επικίνδυνες τοξικές ουσίες και η λήψη τους από τον άνθρωπο επιφέρει βλάβες στην υγεία και μάλιστα σε βαθμό που μπορεί να προκαλέσουν ακόμη και τον θάνατο.

Στα πλαίσια αυτής της πτυχιακής εργασίας εφαρμόσαμε με μερικές τροποποιήσεις μια μεθοδολογία προσδιορισμού ολικών φαινολών για την ανάλυση δειγμάτων νερού από τον ποταμό Κερίτη, που βρίσκεται στο νομό Χανίων. Τα νερά του ποταμού Κερίτη χρησιμοποιούνται τόσο για ύδρευση όσο και για άρδευση, και για τον λόγο αυτό αποκτά ιδιαίτερη σημασία να γνωρίζουμε εάν τα νερά του είναι ρυπασμένα από φαινολικές ενώσεις. Ο λόγος που ωθεί στην διερεύνηση της ύπαρξης ρύπανσης στον ποταμό Κερίτη είναι ότι κοντά στις όχθες του ποταμού λειτουργούν αρκετά ελαιουργεία, τα οποία μπορούν να λειτουργήσουν ως εν δυνάμει πηγές ρύπανσης των επιφανειακών υδάτων, σε περίπτωση που υπάρξουν διαρροές από τις εξατμισοδεξαμενές όπου μεταφέρονται και αποτίθενται τα απόβλητα.

Έτσι λοιπόν, σκοπός της παρούσας πτυχιακής εργασίας είναι αφ' ενός η προσαρμογή μιας διεθνώς κατοχυρωμένης μεθόδου προσδιορισμού φαινολών σε δείγματα νερού

στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Χημείας και Βιοχημικών Διεργασιών του Τμήματος Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος του Τ.Ε.Ι. Κρήτης στο Παράρτημα Χανίων, αφ'ετέρου δε η διερεύνηση της ύπαρξης ρύπανσης από φαινολικές ενώσεις σε δείγματα νερού που προέρχονται από τον ποταμό Κερίτη.

Κεφάλαιο 1

Χαρακτηριστικά, ιδιότητες και χημεία της φαινόλης

Το κεφάλαιο αυτό αναφέρεται στα χημικά και φυσικά χαρακτηριστικά, όπως επίσης και στις ιδιότητες, που παρουσιάζει η φαινόλη (C₆H₅OH) αλλά γενικότερα και στις πιο σύνθετες φαινολικές ενώσεις με διάφορους υποκαταστάτες.

1.1 Ιδιότητες της Φαινόλης

Η φαινόλη, ή αλλιώς φαινολική αλκοόλη, είναι μία μοριακή ένωση, άχρωμη προς ανοιχτό ροζ χρώμα, όταν βρίσκεται σε ανόθευτη μορφή, εντούτοις σε εμπορεύσιμη μορφή βρίσκεται σε υγρή κατάσταση ενώ εμπεριέχει και ποσότητα νερού. Η φαινόλη παρουσιάζει μια χαρακτηριστική και έντονη οσμή. Ο άνθρωπος μπορεί να αντιληφθεί με την οσμή την φαινόλη στην ατμόσφαιρα όταν βρίσκεται σε συγκεντρώσεις πάνω από 40 ppb, ενώ μπορεί να τη γευτεί στο νερό σε συγκεντρώσεις από 1 έως 8 ppm. Αυτά τα επίπεδα είναι χαμηλότερα από εκείνα που μπορούν να είναι βλαπτικά για την υγεία σύμφωνα με παρατηρήσεις που έχουν γίνει σε ζώα που κατανάλωσαν ή που εισέπνευσαν φαινόλη. Άλλα χαρακτηριστικά που εμφανίζει η φαινόλη είναι ότι είναι εύφλεκτη ουσία, αρκετά πτητική, ευδιάλυτη στο νερό, ενώ περιλαμβάνεται στις τοξικές ουσίες (βλέπε Κεφάλαιο 2).

Ο μοριακός τύπος της φαινόλης σε καθαρή μορφή είναι :

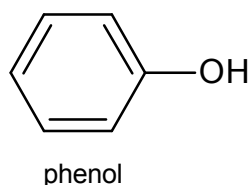


Η φαινόλη μπορεί να παραχθεί τόσο από ανθρώπινες δραστηριότητες όσο και από φυσικές διεργασίες. Στην φύση εμφανίζεται σε ορισμένες τροφές, στα ανθρώπινα και ζωικά απόβλητα και σε οργανικές ουσίες που βρίσκονται στην διαδικασία της αποσύνθεσης. Η συνηθέστερη απλή χρήση της φαινόλης είναι, όταν αυτή

χρησιμοποιείται ως ενδιάμεση ουσία στην παρασκευή φαινολικών ρητινών. Επιπλέον, χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη στη βιομηχανία παρασκευής νάιλον και συνθετικών πλαστικών.

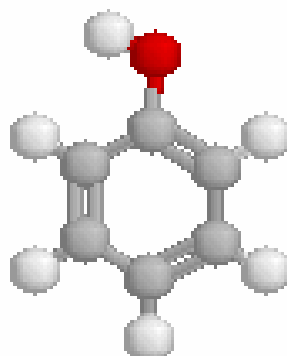
1.2 Χαρακτηριστικά

Η φαινόλη ανήκει στην κατηγορία των αρωματικών αλκοολών και το μόριο της μπορεί να περιγραφεί ως ένας βενζολικός δακτύλιος, στον οποίο έχει αντικατασταθεί το άτομο ενός υδρογόνου με την χαρακτηριστική ομάδα του υδροξυλίου (Σχήμα 1.1).



Σχήμα 1.1. Χημικός τύπος της φαινόλης

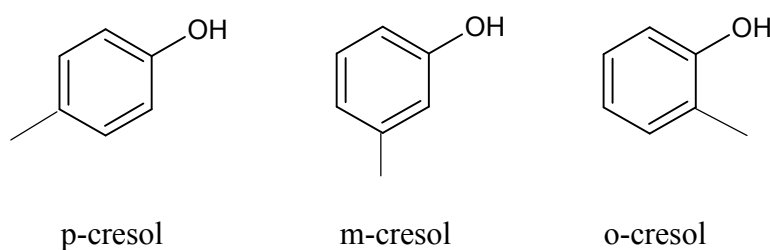
Όλα τα άτομα που απαρτίζουν το μόριο της φαινόλης, συμπεριλαμβανομένου και του υδρογόνου της ομάδας του υδροξυλίου, βρίσκονται στην ίδια επίπεδη επιφάνεια, ενώ το μοριακό της βάρος είναι $M_B=94,11$. Η απόσταση του ατόμου του οξυγόνου με αυτό του άνθρακα που ενώνεται είναι $1,36 \text{ \AA}$, μικρότερη από τις συνήθεις αποστάσεις των αλφατικών ενώσεων C-O που είναι περίπου $1,43 \text{ \AA}$.



Σχήμα 1.2. Στερεοχημικός τύπος της φαινόλης. Με γκρι χρώμα φαίνονται τα άτομα του άνθρακα, με άσπρο τα άτομα του υδρογόνου και με μαύρο το άτομο του οξυγόνου.

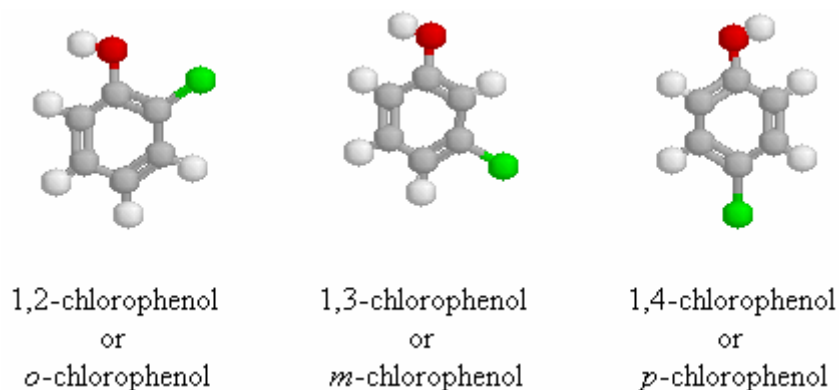
Το σημείο βρασμού της φαινόλης είναι $181,75^{\circ}\text{C}$ και το σημείο τήξεως είναι μεταξύ 42 και 43°C . (συγκεντρωτικοί πίνακες με τα φυσικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της φαινόλης εμπεριέχονται στο Παράρτημα I, Πίνακες 1 και 2) Η πολικότητα του δεσμού O-H στο μόριο της φαινόλης, οφειλόμενη στην διαφορά ηλεκτραρνητικότητας των ατόμων, έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό δεσμών υδρογόνου με άλλα μόρια φαινόλης ή και με διαφορετικά μόρια που διαθέτουν δεσμούς υδρογόνου, όπως για παράδειγμα με το νερό. Στην ύπαρξη αυτών των δεσμών οφείλεται το υψηλό σημείο βρασμού και το υψηλό σημείο τήξεως της φαινόλης, συγκρινόμενα βέβαια, με τα σημεία βρασμού και τήξεως ανάλογων μορίων. Επίσης, στους δεσμούς υδρογόνου οφείλεται και η διαλυτότητα της φαινόλης σε υδατικά μέσα. Εκτός από το νερό, ως διαλύτες για την φαινόλη, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ο αιθέρας, οι αλκοόλες και το βενζόλιο.

Οι φαινόλες των οποίων ένα άτομο υδρογόνου, από τον ανθρακικό δακτύλιο, έχει υποκατασταθεί από μία μεθυλομάδα, ονομάζονται κρεσόλες (Σχήμα 1.3). Αναλόγως της θέσης που βρίσκεται η μεθυλομάδα, σε σχέση με την ομάδα του υδροξυλίου, διακρίνουμε τις εξής τρεις διαφορετικές ονομασίες: όρθο-κρεσόλη (ο-κρεσόλη), μέτα-κρεσόλη (μ-κρεσόλη) και πάρα-κρεσόλη (π-κρεσόλη).



Σχήμα 1.3. Χημικοί τύποι των πάρα- μέτα- και όρθο- κρεσόλων.

Σε αντιστοιχία με αυτά που αναφέρθηκαν για την ονοματολογία στις κρεσόλες, ονομάζονται και οι φαινόλες με ένα υποκαταστάτη. Όταν δηλαδή ο άνθρακας με τον διαθέσιμο δεσμό ενωθεί με ένα στοιχείο ή ρίζα τότε έχει αντίστοιχα και την ονομασία όρθο- μέτα- ή πάρα - όνομα στοιχείου-φαινόλη (π.χ. π-χλωροφαινόλη) (Σχήμα 1.4).



Σχήμα 1.4. Όρθο- μέτα- και πάρα- χλωροφαινόλες. Με έντονο γκρι χρώμα διακρίνονται τα άτομα του άνθρακα, με άσπρο τα άτομα του υδρογόνου, με μαύρο το άτομο του οξυγόνου και με ανοιχτό γκρι το άτομο του χλωρίου.

Η παρουσία του ενδομοριακού δεσμού υδρογόνου στο μόριο της ένωσης πιστεύεται ότι είναι υπεύθυνη για την αισθητή μείωση του σημείου βρασμού συγκεκριμένων όρθο-υποκαταστατών φαινολών σε αντίθεση με τους μετα- και πάρα- υποκαταστάτες φαινολών. [1][2]

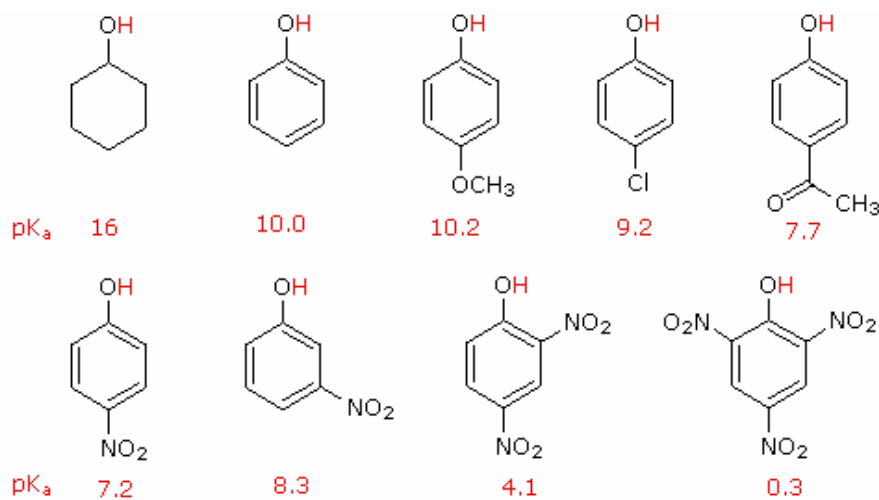
1.3 Αντιδράσεις της Φαινόλης

Αν και αλκοόλες, η χημική συμπεριφορά των φαινολών παρουσιάζει μια διαφορετικότητα σε σχέση με την αντίστοιχη των αλκοολών γι'αυτό και απαιτείται διαφορετική συμπεριφορά κατά τον χειρισμό τους.

1.3.1 Οξύτητα των φαινολών

Η υποκατάσταση του ατόμου του υδρογόνου, της ομάδας του υδροξυλίου, είναι σχετικά μια εύκολη διαδικασία για τις φαινόλες, οι οποίες είναι σχεδόν ένα εκατομμύριο φορές πιο όξινες από τις ισοδύναμες αλκοόλες. Η οξύτητα αυτή ενισχύεται πιο πολύ από την ηλεκτρονιακή αποχώρηση των όρθο- και πάρα-υποκαταστατών προς την ομάδα του υδροξυλίου όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.5. Η αλκοόλη κύκλοεξανόλη φαίνεται πάνω αριστερά στο Σχήμα 1.5 ως σημείο αναφοράς. Αξίζει να σημειωθεί ότι η επίδραση ενός νίτρο-υποκαταστάτη, στην οξύτητα, είναι δέκα φορές ισχυρότερη όταν βρίσκεται στην θέση πάρα- από ότι, όταν βρίσκεται στην μέτα- παρά το γεγονός ότι η μέτα- θέση είναι πιο κοντά στην ομάδα του

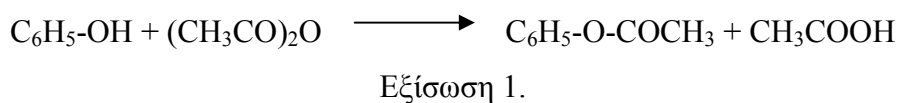
υδροξυλίου. Περισσότερες νίτρο-ομάδες έχουν αυξητική επίδραση στην οξύτητα, ιδίως όταν βρίσκονται στις θέσεις όρθο- και πάρα-.



Σχήμα 1.5. Χημικοί τύποι φαινολών με διάφορους υποκαταστάτες. Διακρίνεται η τιμή pK_a για κάθε μία ένωση ως μέτρο της οξύτητάς της.

1.3.2 Υποκατάσταση του υδρογόνου της ομάδας του υδροξυλίου

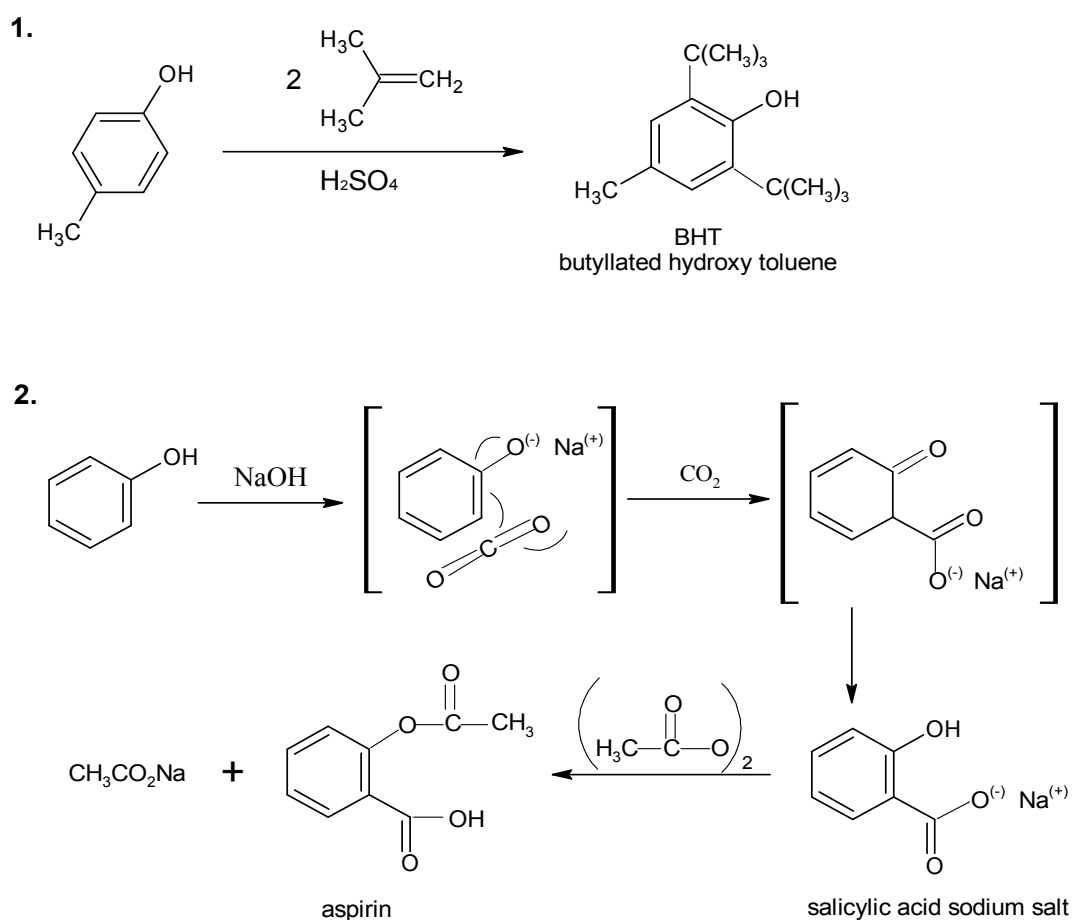
Όπως και με τις αλκοόλες έτσι και με τις φαινόλες το υδρογόνο της ομάδας του υδροξυλίου μπορεί να αντικατασταθεί αρκετά εύκολα από άλλους υποκαταστάτες. Για παράδειγμα η φαινόλη αντιδρά εύκολα με τον οξικό ανυδρίτη για να παράχθει οξικός φαινυλεστέρας (Εξίσωση 1) όπως επίσης και το φαινολικό νάτριο ως δραστήριο πυρηνόφιλο αντιδρά με το 1-βρωμοπροπάνιο (αντιδράσεις S_N2) για να δώσει αιθέρα και άλας (Εξίσωση 2).



1.3.3 Ηλεκτρονιόφιλη Υποκατάσταση του Φαινολικού Δακτύλιου

Είναι αξιοσημείωτη η ευχέρεια με την οποία ο αρωματικός δακτύλιος της φαινόλης και οι φαινολικοί αιθέρες υφίσταται ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση. Το πρώτο από τα επόμενα δύο παραδείγματα (Σχήμα 1.6.1) δείχνει μια αντίδραση Friedel-Crafts σύνθεσης του συντηρητικού τροφών BHT (Butylated Hydroxy Toluene) από πάρα-

κρεσόλη. Η δεύτερη αντίδραση (Σχήμα 1.6.2) έχει ενδιαφέρον γιατί καταδεικνύει τον απεντοπισμό του φορτίου που εμφανίζεται στο φαινολικό ανιόν. Το διοξείδιο του άνθρακα χαρακτηρίζεται ως αδύναμο ηλεκτρονιόφιλο και υπό κανονικές συνθήκες δεν αντιδρά με τις αρωματικές ενώσεις. Παρόλ'αυτά η συγκέντρωση αρνητικού φορτίου στον φαινολικό δακτύλιο μπορεί να δημιουργήσει αντίδραση παραγωγής καρβοξυλίου, η οποία και φαίνεται στη δεύτερη φάση. Το άλας του σαλικυλικού νατρίου είναι το κύριο προϊόν και η προτίμηση της αντίδρασης για υποκατάσταση στην θέση όρθο- αποδεικνύει την επίδραση που έχει το κατιόν του νατρίου. Αυτό ονομάζεται αντίδραση Kolbe-Schmidt και χρησιμοποιείται κατά την διαδικασία παρασκευής της ασπιρίνης.

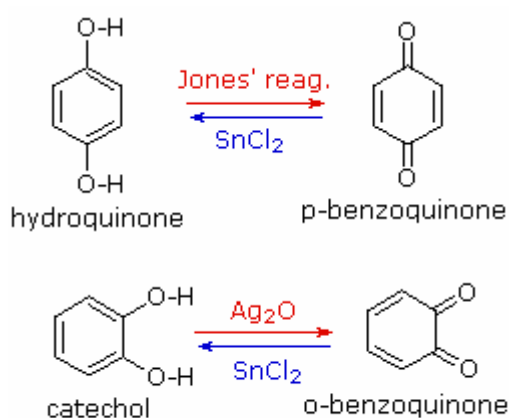


Σχήμα 1.6. Η αντίδραση 1 είναι η Friedel-Crafts και η αντίδραση 2 η Kolbe-Schmidt

1.3.4 Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις των φαινολών

Οι φαινόλες οξειδώνονται εύκολα παρά την απουσία ατόμου του υδρογόνου στον άνθρακα που κάνει δεσμό με την ομάδα του υδροξυλίου. Μεταξύ των προϊόντων της

οξειδωσης της φαινόλης από το χρωμικό οξύ είναι και η ένωση με ονομασία πάρα-βενζοκινόνη (para-benzoquinone) ή απλά κινόνη. Αυτή η ένωση είναι ασταθής και μπορεί εύκολα να αναχθεί σε διυδροξυ-βενζόλιο (υδροκινόνη) γι' αυτό και συνήθως οι κινόνες παρασκευάζονται από τέτοιες ενώσεις. Επίσης είναι γνωστές και ενώσεις όπως η όρθο-βενζοκινόνη αλλά οι ενώσεις που δεν υπάρχουν είναι οι μέτα-βενζοκινόνες. Η οξειδοαναγωγική ισορροπία βρίσκεται μεταξύ της διυδροξυ-βενζόλικης υδροκινόνης και της κατεχόλης και η επίτευξη της οξειδωσης της κινόνης είναι τόσο εύκολη που μπορούν να χρησιμοποιηθούν πιο ήπια οξειδωτικά από το χρωμικό οξύ, όπως π.χ. το αντιδραστήριο Jones.

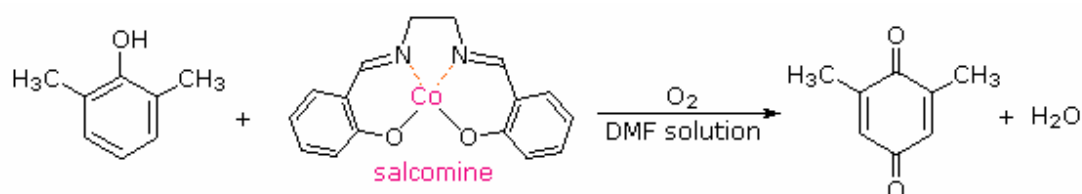


Fremy's Salt = (KSO₃)₂NO

Σχήμα 1.7. Πάνω η αντίδραση με το αντιδραστήριο Jones και κάτω η αντίδραση με το άλας Fremy.

Ένα ήπιο οξειδωτικό είναι επίσης και το άλας Fremy (Σχήμα 1.7). Αναγωγικά μέσα μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την αντίστροφη αντίδραση.

Παρότι η οξείδωση των φαινολών με χρωμικό οξύ αφήνει την θέση πάρα- χωρίς υποκαταστάτη, εντούτοις υπάρχει περίπτωση να παραχθούν μερικές π-κινόνες με αρκετά περίπλοκες αντιδράσεις, των οποίων μάλιστα η σύνθέσή τους δεν έχει ιδιαίτερη χρησιμότητα. Έχει βρεθεί ότι η σαλκομίνη, που είναι ένα σύμπλοκο του κοβαλτίου, καταλύει την οξείδωση αρκετών φαινολών με υποκαταστάτες στις αντίστοιχες π-κινόνες. Η δομή της σαλκομίνης όπως επίσης και ένα παράδειγμα της αντίδρασής της φαίνεται στο Σχήμα 1.8. Ο διαλύτης που συνήθως επιλέγεται γι' αυτές τις οξειδώσεις είναι η μεθανόλη και η διμεθυλοφορμαμίδη (dimethylformamide DMF). [2][3]



Σχήμα 1.8.

Κεφάλαιο 2

Τοξικότητα της Φαινόλης και ανθρώπινη υγεία

Οι φαινόλες ανήκουν στις χημικές εκείνες ουσίες που χαρακτηρίζονται ως τοξικές για τον άνθρωπο και για τα ζώα. Αποτελεί λοιπόν, αναγκαιότητα να γνωρίζουμε ποιες ακριβώς είναι οι επιπλοκές που προκαλεί στην υγεία, κάτω από ποιες συνθήκες επηρεάζουν τον άνθρωπο, και πως μπορούμε να προφυλαχτούμε και να αποφύγουμε την έκθεσή μας σε τοξικές ουσίες, όπως οι φαινόλες. Το Κεφάλαιο 2 αναφέρεται σε αυτά ακριβώς τα θέματα παρουσιάζοντας μελέτες και έρευνες, που πραγματοποιήθηκαν σε ζωντανούς οργανισμούς για την εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων, όπως επίσης και εκθέσεις που αναφέρονται στην επικινδυνότητα των φαινολών.

2.1 Απορρόφηση Φαινολών από τον Ανθρώπινο Οργανισμό

Οι φαινόλες μπορούν να εισέλθουν στον ανθρώπινο οργανισμό ποικιλοτρόπως. Οι συνηθέστεροι τρόποι είναι από την λήψη ρυπασμένου νερού (ή και άλλων ποτών όπως τσάι και καφές) ή τροφής, όπως επίσης και από την επαφή του δέρματος με μολυσμένες με φαινολικές ουσίες επιφάνειες. Οι φαινόλες μπορούν πολύ εύκολα να διαπεράσουν την επιφάνεια του δέρματος κατά την επαφή, και να απορροφηθούν από τον οργανισμό. Επίσης, οι φαινόλες μπορούν να εισέλθουν στον οργανισμό με την διαδικασία της αναπνοής, όταν η ατμόσφαιρα εμπεριέχει συγκεντρώσεις φαινολών, αλλά ακόμη και από το κάπνισμα όταν περιέχονται στο καπνό.

Το συνολικό ποσό της φαινόλης που θα εισέλθει στο οργανισμό από επιδερμική επαφή είναι ανάλογο της συγκέντρωσης της φαινόλης στο ρυπασμένο νερό (ή στην τροφή), της χρονικής διάρκειας και της επιφάνειας επαφής με το δέρμα. Έχει

παρατηρηθεί ότι μεγαλύτερα ποσά φαινόλης απορροφούνται από τον οργανισμό όταν μεγάλες επιφάνειες του δέρματος έρθουν σε επαφή με σχετικά αραιά φαινολικά διαλύματα από ότι όταν μικρή επιφάνεια δέρματος έρθει σε επαφή με φαινολικά διαλύματα μεγαλύτερης συγκέντρωσης.

Εάν κάποιος εκτεθεί σε ρυπασμένο περιβάλλον, έχει διαπιστωθεί ότι συγκεντρώσεις φαινόλης θα εισέλθουν στον οργανισμό του, τόσο από τους πνεύμονες, κατά την διαδικασία της αναπνοής, όσο και από την επιδερμίδα. Έχει υπολογιστεί ότι το ποσό της φαινόλης που θα απορροφηθεί από το δέρμα είναι σχεδόν το μισό από αυτό που θα απορροφηθεί από τους πνεύμονες κατά την εισπνοή.

Ωστόσο, παρότι υπάρχει μικρή πιθανότητα κάποιος να εκτεθεί σε ρυπασμένη ατμόσφαιρα, η φαινόλη συνήθως παραμένει στο νερό και στο έδαφος και δεν εξατμίζεται προς στην ατμόσφαιρα.

Μελέτες σε ανθρώπους και ζώα έδειξαν ότι οι φαινόλες που εισέρχονται στον οργανισμό είτε από επιδερμική επαφή ή από επαφή με ρυπασμένο αέρα είτε από κατανάλωση ρυπασμένων τροφών και ποτών ή από χρήση προϊόντων που εμπεριέχουν φαινόλες, αποβάλλονται από τον οργανισμό με τα ούρα εντός των επόμενων εικοσιτεσσάρων ωρών.

Είναι επίσης γνωστό ότι ο ίδιος ο οργανισμός παράγει φαινόλη, η οποία στην συνέχεια αποβάλλεται. Το φυσιολογικό ποσό της φαινόλης που υπάρχει στα ούρα, μη εκτεθειμένων ατόμων, είναι από 0,5 έως 80 χιλιογραμμάρια ανά λίτρο ούρων. [4]

2.2 Επιπτώσεις στην Ανθρώπινη Υγεία

Δεν υπάρχει πλήρης και αποσαφηνισμένη κατανόηση του μηχανισμού με τον οποίο δρα η φαινόλη στο ανθρώπινο σώμα. Το μόνο που παραμένει εμπειριστατωμένα τεκμηριωμένο είναι η πρόκληση καρδιακών αρρυθμιών ύστερα από έκθεση στη φαινόλη [5][6][7][8]. Πλήθος επιπτώσεων από την εισπνοή φαινόλης έχει αναφερθεί όσον αφορά στους ανθρώπους. Στις επιπτώσεις μικρής χρονικής διάρκειας που έχουν αναφερθεί, περιλαμβάνονται αναπνευστικές ενοχλήσεις, πονοκέφαλοι και κάψιμο στα μάτια. Χρόνιες επιπτώσεις από την έκθεση στην φαινόλη μπορεί να περιλαμβάνουν συμπτώματα όπως αδυναμία, μυϊκούς πόνους, ανορεξία, απώλεια βάρους και κόπωση ενώ χρόνιες επιπτώσεις από συνεχή έκθεση του οργανισμού σε φαινολικές ενώσεις περιλαμβάνουν συμπτώματα όπως καρδιοπάθειες και επιπτώσεις στο ανοσοποιητικό

σύστημα και μερικές φορές και καρκίνο των πνευμόνων. Στην πραγματικότητα τα συμπτώματα που προαναφέραμε μπορεί να προέρχονται και από άλλες επικίνδυνες ουσίες όταν ο οργανισμός εκτίθεται παράλληλα και σε αυτές, γι' αυτό και είναι πολύ δύσκολο να καθοριστεί εάν οφείλονται αποκλειστικά και μόνο στις φαινόλες ή ευθύνονται και οι υπόλοιπες ουσίες ή οι διάφορες μίξεις μεταξύ των ουσιών.

Στα ζώα η έκθεση σε μεγάλες συγκεντρώσεις φαινόλης στον αέρα για μικρό διάστημα προκαλεί ενοχλήσεις στους πνεύμονες, ενώ η συνεχής έκθεση για μερικές ημέρες προκαλεί μυϊκούς σπασμούς και απώλεια επικοινωνίας με το περιβάλλον. Η έκθεση σε μεγάλες συγκεντρώσεις για αρκετές εβδομάδες έχει ως αποτέλεσμα συμπτώματα παραλυσίας, πολλαπλές βλάβες στην καρδιά, στα νεφρά, στο συκώτι και στους πνεύμονες έως και πρόκληση θανάτου σε μερικές περιπτώσεις.

Όταν η έκθεση στην φαινόλη περιλαμβάνει και επιδερμική επαφή με την ουσία τότε οι παραπάνω επιπτώσεις μπορεί να διογκωθούν.

Η σοβαρότητα των επιπτώσεων μιας επικίνδυνης ουσίας αναμένεται να αυξάνεται όσο αυξάνονται τα επίπεδα των συγκεντρώσεων αυτής της ουσίας και η χρονική διάρκεια της έκθεσης. Στους ανθρώπους, επαναλαμβανόμενη έκθεση σε χαμηλά επίπεδα φαινόλης, όταν αυτή λαμβάνεται από το νερό (πόση), έχει συσχετιστεί με συμπτώματα διάρροιας και πληγές στην στοματική κοιλότητα. Η λήψη φαινόλης σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις έχει ως αποτέλεσμα την πρόκληση θανάτου. Στα ζώα η κατανάλωση νερού με φαινόλη υψηλής συγκέντρωσης έχει προκαλέσει μυϊκούς σπασμούς και απώλεια επικοινωνίας με το περιβάλλον.

Οι επιπτώσεις που αναφέρονται στον ανθρώπινο οργανισμό ως αποτέλεσμα επιδερμικής επαφής με την φαινόλη περιλαμβάνουν βλάβες στο συκώτι, διάρροια, αίμα στα ούρα, και καταστροφή των ερυθρών αιμοσφαιρίων. Εκτιμάται ότι επαφή της επιδερμίδας, ακόμη και με μικρές συγκεντρώσεις φαινόλης, μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα μέχρι και τον θάνατο. Μικρές ποσότητες φαινόλης που χορηγούνταν στα ζώα επιδερμικά για σύντομες χρονικές περιόδους προκάλεσαν την εμφάνιση κυστών (φουσκάλες) και εγκαυμάτων στην εκτιθέμενη επιφάνεια, ενώ η επάλειψη μεγάλης επιφάνειας του σώματος (έως και το 25%) με φαινολικό διάλυμα μπορεί να επιφέρει ακόμη και τον θάνατο.

Παραμένει ακόμα άγνωστο αν η φαινόλη είναι ουσία που μπορεί να προκαλέσει καρκίνο στους ανθρώπους (βλέπε §1.3). Πάρ' αυτά, καρκινικοί όγκοι, έχουν εμφανιστεί σε ποντίκια όταν αρκετές φορές την εβδομάδα φαινόλη έρχονταν σε επαφή με την επιδερμίδα τους, καθ' όλη την διάρκεια της ζωής τους. Όταν η φαινόλη

παρεχόταν σε συνδυασμό με άλλες ουσίες, γνωστές για την πρόκληση καρκίνου, τότε παρατηρούνταν μεγαλύτερο εύρος καρκινικών συμπτωμάτων, σε σύγκριση με τα καρκινικά συμπτώματα που προκαλούνταν με την παροχή αμιγώς και γνωστών καρκινογόνων ουσιών. Η φαινόλη δεν προκάλεσε καρκίνο στα ποντίκια όταν συνεχώς κατανάλωναν νερό που περιείχε φαινόλες, για χρονική διάρκεια δύο ετών.

Η φαινόλη μπορεί να έχει και ωφέλιμες επιπτώσεις όταν χρησιμοποιείται για φαρμακευτικούς λόγους. Έχει αντισηπτική δράση όταν χορηγείται επιδερμικά σε πολύ μικρές ποσότητες και όταν χρησιμοποιείται ως απολυμαντικό για πλύσεις στόματος. Είναι αναισθητικό και είναι μία από τις ουσίες που συνθέτουν τα σπρέι για το λαιμό και τα υγρά διαλύματα που χρησιμοποιούνται για στοματικές πλύσεις. Μικρές ποσότητες φαινόλης που έχουν ανιχνευτεί στο νερό έχουν εντοπιστεί και στον νευρικό ιστό και βοηθούν στην μείωση των πόνων (παυσίπονη δράση) σε συγκεκριμένες νευρολογικές διαταραχές. Παρότι η φαινόλη καταστρέφει τις εξωτερικές επιφάνειες του δέρματος εάν παραμείνει για αρκετή ώρα σε επαφή με το δέρμα, μερικές φορές φαινολικά διαλύματα μικρής συγκέντρωσης επαλείφονται στο δέρμα για να απομακρυνθούν εκφύματα και για να θεραπευτούν διάφορες άλλες παθήσεις και δερματολογικές διαταραχές. [4][9]

Αξίζει να αναφέρουμε και την σημαντική αντιοξειδωτική δράση που έχουν τα φαινολικά συστατικά του ελαιολάδου, κυρίως η υδροξυτυροσόλη, και ο γλυκοζίτης της ελευροπαΐνης. Τα φαινολικά αυτά συστατικά εμφανίζουν σημαντική αντιοξειδωτική δράση *in vitro*, η οποία αφορά τόσο την αναστολή της οξείδωσης της LDL (low-density lipoprotein) όσο και τη μείωση του οξειδωτικού στρες δρώντας ως εκκαθαριστές των ελευθέρων ριζών. Επίσης αναστέλλουν την "αναπνευστική έκρηξη" στα ουδετερόφιλα καθώς και την παραγωγή του ανιόντος του υπεροξειδίου. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι οι αντιοξειδωτικές δράσεις των φαινολικών συστατικών του ελαιολάδου διατηρούνται και *in vivo*, όπως αποδεικνύεται από την αύξηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας του πλάσματος και από τη μείωση της έκκρισης στα ούρα του ισοπροστανίου 8- iso - PGF 2α, ο οποίος είναι ένας πολύ καλός δείκτης του οξειδωτικού στρες *in vivo* [10].

2.3 Καρκινογένεση

Μακροχρόνιες βιολογικές αναλύσεις της δραστηριότητας της φαινόλης σε πόσιμο νερό έχουν πραγματοποιηθεί σε ποντίκια και αρουραίους από το National Cancer

Institution (NCI) [11]. Σε αυτές τις μελέτες, το NCI κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η φαινόλη είναι "μη καρκινογόνος ουσία" είτε πρόκειται για αρσενικούς είτε για θηλυκούς αρουραίους F344 ή ποντίκια B6C3F1. Εντούτοις, η έκθεση ανέφερε επίσης ότι, στατιστικώς, οι ασθένειες λευχαιμία και λέμφωμα ήταν σημαντικά αυξανόμενες στους αρσενικούς αρουραίους που χορηγήθηκαν χαμηλές δόσεις, ωστόσο, δεν παρατηρήθηκε σημαντική αυξητική τάση σε αυτούς που χορηγήθηκε υψηλή δόση. Η αύξηση της εμφάνισης λευχαιμίας είναι μεγάλου ενδιαφέροντος, αν λάβουμε υπόψη και τα λευχαιμογενετικά αποτελέσματα του βενζόλιου (το οποίο παρουσιάζει ομοιότητες με τη φαινόλη) στον άνθρωπο. Στα πειραματόζωα πάντως, δεν έχει παρατηρηθεί ότι το βενζόλιο προκαλεί λευχαιμία, αν και έχουν παρατηρηθεί αυξήσεις στο λέμφωμα [12].

Η μέγιστη ανεκτή δόση επιτεύχθηκε στη μελέτη με τους αρουραίους [11]. Λόγω του μειωμένου σωματικού βάρους των αρουραίων τα επίπεδα της δόσης μπορούν να συγκριθούν με αυτή που χρησιμοποιήθηκε σε ελέγχους στην ιστοπαθολογία των νεφρών. Αν και το μόνο σημάδι τοξικότητας, κατά την μελέτη των ποντικών, ήταν η μείωση του σωματικού βάρους (συγκρινόμενο με πειραματόζωα αναφοράς) και κατά δεύτερο λόγο η μειωμένη επιθυμία για κατανάλωση νερού, δεν θα μπορούσαν να έχουν εξεταστεί υψηλότερες δόσεις, λόγω της μειωμένης κατανάλωσης νερού. Υψηλότερη τοξικότητα θα μπορούσε πιθανώς να έχει επιτευχθεί σε μια μελέτη εισαγωγής της φαινόλης μέσω σωλήνα σε ποντικούς με χαμηλότερες χορηγούμενες δόσεις. Αυτές οι εκτιμήσεις δείχνουν ότι τελικά η μέγιστη ανεκτή ποσότητα επιτεύχθηκε στους ποντικούς, αν και είναι ακόμη δύσκολο να επιβεβαιωθεί ως οριστικό συμπέρασμα.

Δυστυχώς, καμία άλλη μακροχρόνια μελέτη καρκινογένεσης με λήψη φαινόλης από το στόμα δεν είναι διαθέσιμη. Επίσης, καμία μελέτη δεν ήταν ικανοποιητικής διάρκειας για να αξιολογηθεί η καρκινογένεση από την έκθεση σε φαινόλη κατά τη διαδικασία της αναπνοής. Η μόνη μακροπρόθεσμη μελέτη που έδειξε ότι η φαινόλη μπορεί να προκαλεί καρκίνο, σε περίπτωση που υπάρχει επιδερμική επαφή, είναι αυτή που πραγματοποιήθηκε από τους Boutwell και Bosch [13], η οποία έδειξε ότι προκλήθηκε αύξηση στα εκφυλήματα όταν χορηγήθηκε δόση που προκάλεσε επίσης και έλκος.

Σε αντίθεση με τα αρνητικά αποτελέσματα για την καρκινογένεση, όταν η φαινόλη λαμβάνεται από το στόμα, έχει παρατηρηθεί ότι η επιδερμικά χορηγούμενη φαινόλη την ευνοεί. Διάφοροι ερευνητές [13][14][15] παρατήρησαν ότι η επιδερμική

χορήγηση φαινόλης ευνόησε την δημιουργία δερματικών όγκων. Γενικά, πάντως, αυτές οι μελέτες έχουν αναδείξει την πρόκληση σημαντικών δερματικών πληγών σε όλες τις δόσεις φαινόλης που δοκιμάστηκαν. Εξαιρέση αποτελούν οι Wynder και Hoffman [15], οι οποίοι στην έκθεσή τους ανέφεραν ότι φαινόλη 5% ευνοούσε την δημιουργία όγκων στα ποντίκια ελλείψει οποιωνδήποτε άλλων τοξικών αντιδράσεων. Όταν η ίδια δόση φαινόλης χορηγήθηκε σε διαφορετικές ποσότητες, η δραστηριότητα, όσον αφορά την εύνοια για την δημιουργία όγκων, ήταν ανάλογη με την συγκέντρωση της φαινόλης, η οποία δημιούργησε επίσης δερματικό έλκος. Αυτό δείχνει ότι η δραστηριότητα της φαινόλης συνδέεται με τη άμεση κυτταροδιαίρεση κατά την διαδικασία επούλωσης των επιδερμικών πληγών [14]. Εύνοια καρκινογένεσης με επιδερμικές χορηγήσεις δόσεων βενζοπυρενίου παρατηρήθηκε επίσης και από τους Wynder και Hoffmann [15]. Επειδή το βενζοπυρένιο χορηγήθηκε μαζί με φαινόλη, αυτή η δοκιμή δεν μπόρεσε να ταξινομηθεί ως πραγματική δοκιμή με σαφή αποτελέσματα που να συσχετίζουν την καρκινογένεση με την φαινόλη. Δημιουργία εκφυμάτων όταν η φαινόλη χορηγούταν επιδερμικά (απουσία άλλης γνωστής καρκινογόνου ουσίας) παρατηρήθηκε μόνο σε μια περίπτωση όταν η συγκέντρωση της δόσης ήταν επάνω από την μέγιστη ανεκτή ποσότητα και προκάλεσε έλκος.

Οι μελέτες για την γενετοξικότητα έχουν αποδείξει ότι η φαινόλη τείνει να μην είναι μεταλλαξιογόνος ουσία στα βακτήρια [16][17][18] παρότι θετικά ή διφορούμενα αποτελέσματα εξήχθησαν σε δοκιμές μεταλλαγής γονιδίων στα κύτταρα θηλαστικών (mammalian cells) [19][20][21]. Η φαινόλη παρουσιάζει την τάση να επιφέρει σμίκρυνση στους κυτταρικούς πυρήνες των ποντικών όταν χορηγήθηκε ενδοπεριτοναϊκά [22][23][24], δεν παρατηρήθηκε το ίδιο αποτελέσματα (ή παρατηρήθηκε μόνο σε πολύ υψηλές δόσεις) όταν χορηγήθηκε από το στόμα [24][25]. Αυτή η διαφορά οφείλεται πιθανώς στην αδρανοποίηση της χορηγούμενης, από το στόμα, φαινόλης. Η φαινόλη ήταν επίσης «θετική» σε δοκιμές, εντός δοκιμαστικών σωλήνων, μικροπυρήνων με ανθρώπινα λεμφοκύτταρα [26] και κύτταρα CHO (Chinese Hamster Ovary) [27], και παρουσία ενεργοποιημένου S9 προκλήθηκαν παρεκκλίσεις χρωμοσωμάτων στα κύτταρα CHO [28]. Έχει παρατηρηθεί ότι η φαινόλη δρα σε συνεργασία με την υδροκινόνη και προκαλεί γενετοξικές επιπτώσεις [22][23][29].

Τα στοιχεία επιδημιολογίας δεν προσφέρουν επιπλέον γνώση για την καρκινογόνο ιδιότητα της φαινόλης. Μερικοί ερευνητές [30][31] έχουν αναφέρει στις εκθέσεις

τους ότι υπάρχουν υψηλοί κίνδυνοι για τους εργαζόμενους που εκτίθενται σε φαινόλες, σε αντίθεση με άλλους εργαζόμενους που εργάζονται σε χώρους απαλλαγμένους από φαινόλη στους οποίους δεν παρατηρήθηκε καμία επίδραση [32]. Εντούτοις, η χρησιμότητα κάθε μιας από αυτές τις μελέτες, για την αξιολόγηση του κινδύνου, περιορίζεται (ανάλογα με τη μελέτη) από την έλλειψη τακτικών και μακροχρόνιων εκθέσεων στην φαινόλη.

Συμπερασματικά αν και η χορήγηση φαινόλης έδειξε αρνητικά αποτελέσματα στις βιολογικές αναλύσεις, με την εκ στόματος χορήγηση, που πραγματοποιήθηκαν σε αρουραίους και ποντικούς [11], παραμένουν ερωτηματικά σχετικά με την καρκινογόνο ιδιότητά της, λαμβάνοντας υπόψη τα θετικά αποτελέσματα στην συνεπικουρία ογκογένεσης (σε χορηγήσεις πάνω από τη μέγιστη ανεκτή δόση), τις αυξήσεις στη λευχαιμία στους αρσενικούς αρουραίους στην εκ στόματος μικρή δοσολογία, και τη παρατηρούμενη μετάλλαξη γονιδίων σε κύτταρα θυλαστικών (mammalian cells) όπως επίσης και την σμίκρυνση των κυτταρικών πυρήνων σε δοκιμές με ζωντανούς οργανισμούς ύστερα από χορήγηση της δόσης.

Δεν έχει πραγματοποιηθεί καμία μελέτη ικανοποιητικής χρονικής διάρκειας που να αξιολογεί τη προερχόμενη από φαινόλες καρκινογένεση με την λήψη μέσω της εισπνοής. Επίσης, δεν έχει ακόμη τεκμηριωθεί η άμεση δερματολογική καρκινογένεση ή η καρκινογένεση που ευνοείται από την φαινόλη όταν η έκθεση είναι κάτω από την ανώτερη ανεκτή δόση. Η δυναμική στην καρκινογόνο ικανότητα της φαινόλης, με την έκθεση μέσω της εισπνοής, δεν έχει αξιολογηθεί καθόλου.

Η φαινόλη δεν χαρακτηρίζεται ως καρκινογόνος ουσία, αν και τα στοιχεία από τα οποία προκύπτει αυτό το συμπέρασμα ύστερα από τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν τόσο στον άνθρωπο όσο και σε ζώα, είναι ανεπαρκή[4][9].

2.4 Κατανομή

Υπάρχουν αρκετές έρευνες που αφορούν στις συγκεντρώσεις της φαινόλης σε αρκετούς ιστούς [33]. Έρευνες στον ανθρώπινο οργανισμό και σε ζώα έδειξαν ότι οι φαινόλες κατανέμονται ευρέως σε όλο το σώμα ανεξαρτήτως του σημείου απορρόφησής τους. Γενικά οι φαινόλες κατανέμονται ευρέως στους ανθρώπινους ιστούς και έχουν παρατηρηθεί υψηλότερες συγκεντρώσεις σε διάφορους ιστούς

οργάνων, σε σχέση με το αίμα, κυρίως στο συκώτι και στα νεφρά, παρότι αυτή η διαπίστωση δεν απορρέει από όλες τις μελέτες.

Επειδή οι φαινόλες αποβάλλονται γρήγορα από τον οργανισμό οι μελέτες που αφορούσαν στην κατανομή της φαινόλης στους ιστούς απέδειξαν και αξιολόγησαν μόνο ένα μικρό ποσοστό της κατανομής της εισερχόμενης φαινόλης.

Ο Morrison και οι συνεργάτες του [34] αναφέρουν για την κινητική της φαινόλης, ότι όταν εισέλθει ενδομυϊκά σε ασθενείς εφηβικής ηλικίας με χορηγούμενες δόσεις που κυμαίνονταν από 6,7 έως 70 mg/kg και μετά από μετρήσεις στο αίμα ύστερα από 5, 15, 30, 60 και 120 λεπτά από την τελευταία χορήγηση, καταγράφηκαν μέγιστες τιμές συγκεντρώσεων ύστερα από 5 με 15 λεπτά μετά την χορήγηση είχαν γρήγορα πτώση από 3 έως 34 % τα επόμενα 120 λεπτά. Τα επίπεδα φαινόλης πριν την χορήγηση δόσεων στον οργανισμό κυμαίνονταν από 0,3 έως 0,8 µg/mL ενώ μετά την χορήγηση δόσεων από 2,5 έως 36 µg/mL.

Εργαστηριακές έρευνες σε ζώα ανέδειξαν επιπλέον στοιχεία για την αύξηση των φαινολικών συγκεντρώσεων στους πνεύμονες, στο συκώτι και στα νεφρά παρότι τα μεγέθη των ιστών μπορεί να διέφεραν κάθε φορά. Οι Liao και Oehme [35] εκτίμησαν την ποσότητα στο ύψος των 207 mg/kg της ¹⁴C-φαινόλης όταν αυτή χορηγούνταν στοματικά σε ποντικούς του είδους *Sprague-Dawley*. Η συνολική ραδιενέργεια έπεσε μέσα σε μισή ώρα από το μέγιστο της τιμής στο 28,4 % της χορηγούμενης δόσης, στο 16,6 % μετά από μία ώρα και στο 0,3 % ύστερα από 16 ώρες. Οι συγκεντρώσεις ραδιενέργειας στους ιστούς, ήταν εμφανώς μεγαλύτερες από αυτές στο πλάσμα του αίματος, στο συκώτι, στην σπλήνα, στα νεφρά και στα επινεφρίδια. Οι συγκεντρώσεις στους πνεύμονες και στον θυρεοειδή αδένα ήταν αμελητέες. Το συκώτι παρουσίασε το μέγιστο ποσό ραδιενέργειας, περίπου ίσο με 29-56 % της συνολικής ραδιενέργειας από τη μέτρηση όλων των ιστών σε όλες τις διενεργηθείσες μετρήσεις. Παρόλα αυτά, υπάρχουν ορισμένοι ενδοιασμοί σχετικά με αυτά τα αποτελέσματα διότι μετρήθηκε η ραδιενέργεια χωρίς επιπλέον ανάλυση. Μπορεί δηλαδή η μετρούμενη ραδιενέργεια να αντιπροσώπευε το σύνολο των φαινολών, μπορεί όμως να απεικόνιζε και τις μεταβολές του μορίου της.

Η εταιρία Dow Chemical Co. [36] συνέταξε μια έκθεση για την ¹⁴C-φαινόλη που χορηγήθηκε σε ποντικούς F344, είτε με δόσεις των 1,5, 15 και 150 mg/kg από το στόμα, είτε με έκθεση σε αέρα με συγκέντρωση 25 ppm για έξι ώρες. Τα επίπεδα της ραδιενέργειας μετρήθηκαν στα νεφρά, στο συκώτι, στους πνεύμονες, στους μύες, στο δέρμα, στην σπλήνα, στους όρχεις, στις ωοθήκες και στα οστά 24 ώρες μετά την

έκθεσή τους. Τα μόνα όργανα που έδειξαν μια στατιστικά αξιοπρόσεκτη αύξηση στα επίπεδα της ραδιενέργειας ήταν τα νεφρά και το συκώτι (5 με 10 % υψηλότερες τιμές από τα υπόλοιπα όργανα). Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονταν σε αναλογία με τις χορηγούμενες δοσολογίες.

Τα εργαστηριακά δεδομένα τόσο για τον άνθρωπο όσο και για τα ζώα δείχνουν, ότι η φαινόλη κατανέμεται ευρέως σε ολόκληρο το σώμα, αν και τα δεδομένα από τις μελέτες σε ανθρώπινους οργανισμούς δεν είναι πλήρεις όπως αυτές στα ζώα. Ιστοί όπως το συκώτι, τα νεφρά, αλλά και οι πνεύμονες σε μικρότερο βαθμό, έχουν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις φαινόλης σε σχέση με τα υπόλοιπα όργανα και με το αίμα.[9]

2.5 Αποβολή

Οι έρευνες στο σύνολό τους έχουν δείξει ότι η φαινόλη αποβάλλεται από τον οργανισμό σε σχετικά γοργούς ρυθμούς παρότι επισημαίνεται μια μικρή τάση για συσσώρευση. Η αποβολή γίνεται κυρίως μέσω των ούρων τόσο στον άνθρωπο όσο και στα ζώα, με μια μικρή συνεισφορά στη μείωσή της και από την χολή. Οι Ohtsujii και Ikeda [37] μελέτησαν δείγματα ούρων, με φαινόλες αλλά και χωρίς φαινόλες, σε μια ομάδα εργατών του εργοστασίου [®]Bakelite. Οι εργάτες ήταν εκτεθειμένοι σε ατμούς φαινόλης σε καθημερινή βάση. Παρόλο που υπάρχει η πιθανότητα να ήταν εκτεθειμένοι και σε επιδερμική επαφή με φαινόλη, αλλά η συνεισφορά από την επιδερμική έκθεση στην συνολική, δεν μπορούσε να μετρηθεί άμεσα. Οι αναλύσεις των επιπέδων της φαινόλης στα ούρα κατά την διάρκεια του ωραρίου εργασίας έδειξαν, ότι οι εργάτες που εκτίθετο σε συγκεντρώσεις της τάξεως των 7,8 με 9,6 mg/m³ είχαν αισθητή αύξηση των επιπέδων της φαινόλης στα ούρα από την αρχή μέχρι το τέλος της βάρδιάς τους, αλλά δεν υπήρχε η τάση για συσσώρευση των συγκεντρώσεων. Μια μικρή αύξηση παρατηρήθηκε στα πρωινά δείγματα στην έκτη διαδοχική ημέρα εργασίας, αλλά μετά από δύο ημέρες, τα δείγματα δεν περιείχαν πλέον φαινόλη.

Γρήγορη αποβολή από το αίμα των ανθρώπινων οργανισμών έχει παρατηρηθεί επίσης και από τους συγγραφείς Bentur et al. [38] που παρουσίασαν μια έκθεση για μια περίπτωση επιδερμικής δηλητηρίασης, στην οποία ένα διάλυμα φαινόλης 90% χύθηκε στο αριστερό πόδι (3% της επιφάνειας του σώματος). Ακόμη και σε αυτό το

υψηλό επίπεδο έκθεσης, η αποβολή από το αίμα ήταν γρήγορη, και τα επίπεδα φαινόλης στο αίμα μειώθηκαν από 21,6 σε 2,8 g/mL τις πρώτες 12 ώρες. Οι ερευνητές υπολόγισαν ότι ο χρόνος ημιζωής για την αποβολή της φαινόλης ήταν 13,86 ώρες, αλλά δεν περιέλαβαν την αρχική ταχεία πτώση στη συγκέντρωση των ούρων που ήταν προφανής μετά τις πρώτες 12 ώρες. Τόσο η απορρόφηση όσο και η απέκκριση (αποβολή) αναμένονταν να είναι ταχύτερες σε χαμηλότερα επίπεδα έκθεσης, καθώς τα υψηλά επίπεδα έκθεσης μπορούν να οδηγήσουν σε πρωτεϊνικές κινητικές αλλοίωσης και κορεσμού. Μελέτες σε πειραματόζωα έχουν τεκμηριώσει, κατ' επανάληψη, ότι η φαινόλη απεκκρίνεται γρήγορα. Ποντίκια που λάμβαναν δεδομένη στοματική δόση 300 mg/kg, που ήταν περίπου στο ίδιο επίπεδο με μία θανατηφόρα δόση των 340 mg/kg (LD₅₀) σε τρωκτικά [39], είχαν μέγιστες συγκεντρώσεις αίματος της τάξεως των 26 μg/mL στη πρώτη μέτρηση μετά από περίπου 10 λεπτά, και τα επίπεδα στο αίμα μειώθηκαν γρήγορα στις κανονικές συγκεντρώσεις μετά από 60 λεπτά [40]. Παρόμοια ήταν και τα αποτελέσματα που παρατηρήθηκαν από τους ίδιους ερευνητές σε σκύλους που τους χορηγούσαν δόσεις των 40 mg/kg. Σε αυτή την περίπτωση παρατηρήθηκε γρήγορη αύξηση στα μέγιστα επίπεδα (7,8 μg/mL) και πλήρης απέκκριση της φαινόλης μετά από 1 ώρα. Επίσης, χρόνος ημιζωής 12 λεπτών στο αίμα παρατηρήθηκε και σε ποντικούς που τους χορηγήθηκαν 150 mg/kg μέσω εισαγωγής με σωλήνα [36]. Οι συγγραφείς Legathe et al. [41] αναφέρθηκαν στις διφασικές κινητικές αποβολής από το αίμα, με τελικό χρόνο ημιζωής 22 λεπτών. Ομοίως, οι Cassidy και Houston [42] ανέφεραν διφασικές κινητικές με παρατηρούμενο χρόνο ημιζωής περίπου 5 λεπτά, όταν η χορηγούμενη δόση ήταν ενδοαρτηριακή.

Η κινητική της απέκκρισης σε αρκετούς ιστούς μελετήθηκε από τους Liao και Oehme [35]. Η συνολική ραδιενέργεια στους ιστούς παρουσίασε μέγιστη τιμή μετά από 30 λεπτά από τη χορήγηση της δόσης, και ήταν ίση με το 28,4% της χορηγούμενης δόσης. Τα επίπεδα στους ιστούς μειώθηκαν στο 16,6% της χορηγούμενης δόσης μετά από 2 ώρες, και σε 0,3% μετά από 16 ώρες. Αν και τα ανώτατα όρια παρουσίαζαν αρκετή ποικιλομορφία όσον αφορά στους ιστούς, δεν παρατηρήθηκε να υπάρχει διαφορά στο ποσοστό απέκκρισης ανάλογα με τον τύπο του ιστού. Πολυάριθμες μελέτες σε πειραματόζωα δείχνουν ότι η αποβολή από τα ούρα, μέσω του θειικού άλατος και του γλυκουρονικού οξέος, είναι υπεύθυνη για το μεγαλύτερο μέρος των απεκκρίσεων, που κυμαίνεται μεταξύ 70% και 90% της χορηγηθείσας δόσης εντός 24

ωρών, εκτιμώντας ότι η απέκκριση από τα περιττώματα αντιπροσωπεύει μόνο ένα μικρό μέρος της χορηγηθείσας δόσης (περίπου 1-3%) [36][43][44].

2.6 Μετριάσμος Επιπτώσεων

Σε αυτή την παράγραφο αναφέρονται μέθοδοι μείωσης των επιπτώσεων στον ανθρώπινο οργανισμό όταν αυτός έχει εκτεθεί σε φαινόλες. Πρέπει να επισημάνουμε ότι οι μέθοδοι αυτοί βρίσκονται ακόμη σε ερευνητικό επίπεδο και έτσι τελικά ίσως να μην αποτελέσουν ενδεδειγμένες πρακτικές μετριάσμου των κινδύνων.

2.6.1 Μείωση της συνεχούς έκθεσης σε υψηλές συγκεντρώσεις

Όπως ήδη αναφέρθηκε, η έκθεση του ανθρώπου στην φαινόλη μπορεί να συμβεί μέσω της αναπνοής, της λήψης τροφών και ποτών και της επιδερμικής επαφής, αλλά οι μέθοδοι παρεμπόδισης του μηχανισμού δράσης της φαινόλης παραμένουν ακόμη και σήμερα υπό έρευνα. [9] Οι μέθοδοι μείωσης των κινδύνων, που απορρέουν από την έκθεση σε φαινόλη, συνιστούν πρωταρχικά τον διαχωρισμό και την απομάκρυνση της φαινόλης από την τροφή ή τα προϊόντα. Στις επιδερμικές επιφάνειες η φαινόλη μπορεί να δημιουργήσει ερεθισμούς, ενώ όταν εισέλθει κάτω από την επιδερμίδα προκαλεί δερματίτιδα και αφύσικη μελαγχρωμία [45]. Επιδερμική επαφή με φαινόλη σχετικά χαμηλής συγκέντρωσης (5-6 %) μπορεί να επιφέρει ακόμη και το θάνατο, γι' αυτό τον λόγο απαιτείται άμεση απομάκρυνση της φαινόλης από το δέρμα [45]. Επειδή οι έρευνες έχουν αποδείξει ότι η αραιωμένη φαινόλη σε υδατικά διαλύματα απορροφάται πιο εύκολα διαμέσου της επιδερμίδας [46], είναι προτιμητέο να χρησιμοποιείται πολυαιθυλένιο για την επιδερμική απομάκρυνσή της. Δεδομένου ότι το νερό είναι διαθέσιμο σχεδόν παντού, υπάρχει η εσφαλμένη αντίληψη ότι είναι καταλληλότερο να χρησιμοποιηθεί ως μέσο έκπλυσης για την απομάκρυνση της φαινόλης από το δέρμα [9][47]

2.6.2 Μείωση του φαινολικού φορτίου από το σώμα.

Η απέκκριση της φαινόλης πραγματοποιείται από την εκπνοή, τα περιττώματα αλλά κυρίως από τα ούρα. Χρήσιμες πρακτικές για τον μετριασμό της επικινδυνότητας βασίζονται στην αύξηση του ποσοστού ούρησης, έτσι ώστε συνακολούθως, να υπάρχει και περισσότερη απομάκρυνση φαινολών από το αίμα. Μία μέθοδος για να επιτευχθεί αυτό είναι η αύξηση των υγρών στον οργανισμό έτσι ώστε να προκαλείται το φαινόμενο της συχνής διούρησης. Οι πληροφορίες σχετικά με την αύξηση της κατανομής της φαινόλης στον οργανισμό, ώστε να μην υπάρχει σημειακή συσσώρευση, είναι περιορισμένες, και παρέχουν λίγα στοιχεία για τον τρόπο με τον οποίο μπορεί να επιτευχθεί.[9]

Κεφάλαιο 3

Επιπτώσεις στο περιβάλλον

Συγκεντρώσεις φαινόλης έχουν ανιχνευτεί στο φυσικό περιβάλλον, στην ατμόσφαιρα, στο έδαφος και στα νερά. Η φαινόλη απελευθερώνεται αρχικά στην ατμόσφαιρα και στο νερό κυρίως ως αποτέλεσμα βιομηχανικών επεξεργασιών, εντούτοις εξαφανίζεται γρήγορα από τον αέρα ενώ στο νερό μπορεί να παραμείνει για μεγαλύτερο διάστημα. Στο έδαφος βιοδιασπάται από μικροοργανισμούς με γοργούς ρυθμούς παρότι η βιοδιάσπαση τόσο στο έδαφος όσο και στο νερό μπορεί να επιβραδυνθεί ή να ανασταλεί, είτε λόγω των υψηλών τοξικών φαινολικών συγκεντρώσεων αλλά και άλλων χημικών ουσιών, είτε από άλλους παράγοντες όπως την ανικανότητα των υπάρχοντων μικροοργανισμών να την διασπάσουν. Ωστόσο η φαινόλη μπορεί να παραμείνει στην ατμόσφαιρα, στο έδαφος και στα νερά για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα, αν υπάρχει συνεχής και συστηματική απελευθέρωση φαινολών από κάποια εστία ρύπανσης σε μία συγκεκριμένη περιοχή.

3.1 Εισαγωγή στο Περιβάλλον

3.1.1 Στην ατμόσφαιρα

Κατά την διάρκεια διαφόρων βιομηχανικών επεξεργασιών η φαινόλη απελευθερώνεται αρχικά στην ατμόσφαιρα είτε λόγω διαφυγής της από τους κύριους αποθηκευτικούς της χώρους, οι οποίοι μπορεί να είναι ανοιχτές ή κατεστραμμένες δεξαμενές, είτε κατά την μεταφορά της [48]. Άλλες σημαντικές πηγές εκπομπής φαινολών στην ατμόσφαιρα είναι η καύση ξύλων κυρίως σε μικροαστικές περιοχές και τα καυσαέρια από στατικές ή κινητές (αυτοκίνητα κ.α.) μηχανές εσωτερικής καύσης [49]. Έχει παρατηρηθεί ότι η εξάτμιση της φαινόλης από το έδαφος και τα νερά προς τον αέρα είναι μια αργή διαδικασία και γι'αυτό δεν θεωρείται ως

ουσιαστική πηγή εκπομπής φαινολών προς την ατμόσφαιρα. Φαινόλη έχει ανιχνευτεί σε συγκεντρώσεις της τάξεως των 0,36 ppb σε εκπομπές από αποτεφρωτήρες που λειτουργούν στην Γερμανία [50]. Επίσης, φαινόλη έχει εντοπιστεί και στον καπνό του τσιγάρου όπως και στα πλαστικά [4], αλλά δυστυχώς δεν υπάρχουν διαθέσιμα και αξιόπιστα δεδομένα για να προσδιοριστεί ο όγκος των εκπεμπόμενων φαινολών από αυτές τις πηγές.

3.1.2 Στα νερά

Οι κύριες ανθρωπογενείς αιτίες που ευθύνονται για την απελευθέρωση φαινολών στα φυσικά νερά περιλαμβάνουν την διοχέτευση υγρών αποβλήτων από βιομηχανίες επεξεργασίας πετρελαίου και παραγώγων του [51], απόβλητα από βιομηχανικές μονάδες επεξεργασίας και παραγωγής προϊόντων όπως ρητίνες, πλαστικά, νήματα, κολλητικές ταινίες, ατσάλι και σίδηρο, αλουμίνιο, δέρματα, συνθετικό καουτσούκ και υγρά απόβλητα που προέρχονται από παρασκευή συνθετικών προϊόντων και καυσίμων [52]. Φαινόλες, επίσης, απελευθερώνονται στα νερά και από βιομηχανίες παραγωγής χαρτικών ειδών [53], όπως και από μονάδες επεξεργασίας ξύλου (μονάδες επιπλοποιείας) [54]. Οι υπόλοιπες πηγές απελευθέρωσης φαινολών στα νερά, περιλαμβάνουν την εμπορική χρήση της φαινόλης και των προϊόντων που εμπεριέχουν φαινόλη, συμπεριλαμβανομένων και των απολυμαντικών ουσιών, εντομοκτόνων, καθαριστικών [55][56], και επίσης φαρμακευτικών προϊόντων υπό μορφή αλοιφών, σταγόνων, απολυμαντικών για πληγές, στοματικών διαλυμάτων, παυσίπονων χαπιών, αναλγητικών εμπλάστρων [57], καραμελών για το λαιμό και αντισηπτικών σιροπιών [58]. Έχει υπολογιστεί, ότι στο κόλπο του Newark του New Jersey απελευθερώνονται περίπου 3,8 kg φαινόλης την ημέρα από την επεξεργασία των απορριμμάτων της χωματερής. Δύο ακόμα φυσικές πηγές απελευθέρωσης της φαινόλης στα νερά και γενικότερα σε υδατικούς αποδέκτες είναι τα απορρίμματα των ζώων και η διαδικασία αποσύνθεσης οργανικών αποβλήτων. Ωστόσο, δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα για να αξιολογηθεί ο όγκος των εκπομπών φαινόλης από αυτές τις πηγές.

Μεταξύ των αποβλήτων που φέρουν φαινολικό φορτίο και απελευθερώνονται στο περιβάλλον είναι και ο κατσίγαρος. Ο κατσίγαρος είναι τυπικό απόβλητο της βιομηχανίας παραγωγής ελαιόλαδου χωρίς εμπορική αξία που όμως είναι πλούσιο σε οργανικές ουσίες και κυρίως σε φαινολικές ενώσεις. Τα απόβλητα των ελαιουργείων

αποτελούν μία εν δυνάμει πηγή φαινολικής ρύπανσης τόσο για τα επιφανειακά ύδατα όσο και για τα υπόγεια. Στα επιφανειακά ύδατα μπορεί να καταλήξει είτε άμεσα, με την διοχέτευση και απόθεση υγρών αποβλήτων σε ποταμούς ή λίμνες, είτε έμμεσα αν παρασυρθεί από τα νερά της βροχής. Στους υπόγειους υδροφορείς μπορεί να καταλήξει μέσω του μηχανισμού της κατείσδυσης.

3.1.3 Στο έδαφος

Η φαινόλη απελευθερώνεται κυρίως στο έδαφος από τις βιομηχανικές επεξεργασίες που υπόκειται, κατά την μεταφορά της όταν υπάρχουν διαρροές, και στα βαθύτερα στρώματα όταν υπάρχει κατείσδυση από επιφανειακά ρυπασμένα στρώματα [59]. Γενικότερα πάντως υπάρχει έλλειψη δεδομένων που αφορούν σε συγκεντρώσεις φαινόλης στο έδαφος σε περιοχές που δεν έχουν παρατηρηθεί ανθρωπογενείς φαινολικές ρυπάνσεις. Αυτό μπορεί να οφείλεται εν μέρει και στην άμεση αποσύνθεση ή την γρήγορη κατείσδυση. Αυτό που είναι αναμενόμενο είναι ο εντοπισμός, σε εδάφη τα οποία δέχονται συνεχείς και σταθερές ποσότητες από κάποια πηγή ρύπανσης. Η φαινόλη που κατεισδύει στα υπόγεια νερά φιλοξενείται για αρκετό διάστημα στο υπέδαφος πριν φτάσει στον υδροφόρο ορίζοντα. Πάντως, η φαινόλη εντοπίζεται συνήθως σε υπόγεια ύδατα που βρίσκονται σε κοντινή απόσταση με περιοχές που έχουν ρυπασμένη επιφάνεια [4].

3.2 Περιβαλλοντική Κατάληξη

3.2.1 Μεταφορά και διαχωρισμός

Η φαινόλη απελευθερώνεται στον αέρα και καταλήγει στο νερό είτε οι ποσότητές της προέρχονται από την παρασκευή της είτε από την χρήση της. Δεδομένου της υψηλής της διαλυτότητας στο νερό, αλλά και από το γεγονός ότι έχει ανιχνευθεί φαινόλη στα νερά κατακρήμνισης, υπάρχει η εκτίμηση ότι η φαινόλη μπορεί να εκπλένεται από τα μετεωρικά ύδατα της ατμόσφαιρας εντούτοις, είναι πιθανό τελικά, ότι μόνο μερικές περιορισμένες ποσότητες εκπλένονται λόγω του μικρού χρόνου ημιζωής που παρουσιάζει η φαινόλη στην ατμόσφαιρα. Κατά τη διάρκεια της ημέρας, όταν

παράγονται στην ατμόσφαιρα φωτοχημικά ρίζες υδροξυλίου υψηλής συγκέντρωσης, είναι δύσκολο να συμβεί μεταφορά της φαινόλης προς τον αέρα.

Ούτε η αεριοποίηση ούτε η προσρόφηση στα ιζήματα δεν αναμένεται να είναι σημαντικός μηχανισμός μεταφοράς της φαινόλης από το νερό. Με την χρήση της σταθεράς του νόμου του Henry, υπολογίστηκε ο χρόνος ημιζωής λόγω εξάτμισης από επιφανειακά νερά, που ήταν 88 ημέρες (σε μοντέλο ποταμού με βάθος 1 m, ταχύτητα ροής 1m/s και ταχύτητα αέρα 3 m/s) [60]. Η βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων που περιέχουν φαινόλη, έχει δείξει ότι λιγότερο από 1% της φαινόλης απομακρύνεται με αναδιάλυση [61][62].

Η φαινόλη που έχει εντοπιστεί σε ιζήματα έχει συγκέντρωση μέχρι και 608 ppm επί ξηρού βάρους, εντούτοις, δεν είναι γνωστό εάν η θέση της περιοχής όπου μετρήθηκε αυτή η συγκέντρωση είναι ακριβώς εκεί που βρίσκεται η πηγή ή απλά κοντά στο σημείο απελευθέρωσής της, όπως για παράδειγμα κάποιος χώρος εναπόθεσης σκουπιδιών. Η μέση συγκέντρωση στα ιζήματα (6,1 ppb επί ξηρού βάρους) που περιλαμβάνεται στη βάση δεδομένων STORET και η συγκέντρωση που μετρήθηκε στον Ειρηνικό Ωκεανό κοντά στο Los Angeles (10 ppb επί ξηρού βάρους) είναι πιθανώς και η περισσότερο αντιπροσωπευτική τιμή της περιβαλλοντικής συγκέντρωσης της φαινόλης στα ιζήματα. Ο συντελεστής εδαφολογικής προσρόφησης (1,21 - 1,96) δείχνει ότι η προσρόφηση στα ιζήματα δεν αποτελεί σημαντική διαδικασία μεταφοράς της φαινόλης. Ακόμη, υπάρχει πολύ μικρή προσρόφηση φαινόλης από τα υλικά υδροφόρων στρωμάτων [63], κάτι που επίσης αποδεικνύει ότι η φαινόλη μπορεί να προσροφηθεί ελάχιστα από τα ιζήματα. Με βάση το συντελεστή εδαφολογικής προσρόφησης, η φαινόλη που απελευθερώνεται στο έδαφος αναμένεται να κατεισδύσει στα υπόγεια νερά, όμως τελικά, επειδή το ποσοστό βιοδιάσπασης των φαινολών στο έδαφος μπορεί να είναι μεγάλο, (με εξαίρεση περιπτώσεις που απελευθερώνονται μεγάλες ποσότητες φαινόλης), η πιθανότητα να ρυπανθεί το νερό των υδροφορέων παραμένει πολύ μικρή [63]. Πάντως, φαινόλη έχει ανιχνευθεί στα υπόγεια νερά ως αποτέλεσμα της κατείσδυσης μέσω των εδαφικών στρωμάτων, σε περιπτώσεις που είχαμε απευθείας απόρριψη φαινόλης στο έδαφος [64], σε περιοχές απόθεσης υλικών οδοποιίας [65], και σε περιοχές απόθεσης επικίνδυνων αποβλήτων [66]. Ο συντελεστής προσρόφησης για τη φαινόλη από τα εδάφη αυξάνεται σε ανάλογο ρυθμό με την ποσότητα της εδαφικής οργανικής ουσίας. Άρα, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η εδαφική οργανική ουσία μπορεί να είναι η κύρια αιτία προσρόφησης των φαινολών στο έδαφος [59].

Η φαινόλη δεν αναμένεται να παρουσιάσει σημαντικές συγκεντρώσεις στους υδρόβιους οργανισμούς. Ο συντελεστής βιοσυσώρευσης που έχουν αναφερθεί στα ψάρια για τη φαινόλη ήταν 0,28 για το χρυσόψαρο [67], και για το χρυσό κυπρίνο 1,3 [68]. Το υψηλότερο μέσο επίπεδο φαινόλης που έχει ανιχνευτεί σε ψάρια του βυθού στον κόλπο Commencement, στη περιοχή Tacoma, Δυτική Αμερική, ήταν 0,14 ppm [69].

Δεδομένου ότι η pK_a της φαινόλης είναι 9.686 στους 20°C συμπεραίνουμε ότι θα κατανέμεται μερικώς τόσο στο νερό όσο και το υγρό έδαφος. Επομένως, η μεταφορά της σε αυτά τα μέσα (έδαφος και νερό) θα επηρεαζόταν από το pH του μέσου.

Αν και έχει αποδειχθεί ότι φαινόλη προσροφάται εύκολα από τα φυτά [70], δεν παρατηρείται βιοσυσώρευση της λόγω του υψηλού ποσοστού της αναπνευστικής αποσύνθεσης της φαινόλης σε CO₂.

3.2.2 Αποικοδόμηση

3.2.2.1 Στην Ατμόσφαιρα

Επειδή η φαινόλη απορροφά το φως στην περιοχή φάσματος με μήκος κύματος από 290 έως 330 nm είναι δυνατό να φωτοδιασπαστεί άμεσα στην ατμόσφαιρα. Η αντίδραση της φαινόλης, σε αέρια φάση, με τις φωτοχημικά παραγόμενες ρίζες του υδροξυλίου, αποτελεί πιθανόν ένα αρκετά σημαντικό μηχανισμό απομάκρυνσης της φαινόλης από την ατμόσφαιρα. Μια κατ' εκτίμηση διάρκεια χρόνου ημιζωής για τη φαινόλη, όταν διασπάται σύμφωνα με την προηγούμενη διαδικασία, είναι 0,61 ημέρες [71].

Επίσης, η αντίδραση της φαινόλης με τις ρίζες των νιτρικών αλάτων κατά τη διάρκεια της νύχτας μπορεί και αυτή με την σειρά της να αποτελέσει μια σημαντική διαδικασία απομάκρυνσης της φαινόλης από την ατμόσφαιρα. Αυτή η αντίδραση συμβαίνει με ένα σταθερό ρυθμό που είναι 3.8×10^{12} cm³/μόριο και δευτερόλεπτο για αυτήν την αντίδραση, σε αντιστοιχία με τον χρόνο ημιζωής των 15 λεπτών μιας συγκέντρωσης νιτρικού άλατος 2×10^8 ρίζες/cm³ στην ατμόσφαιρα [72]. Η αντίδραση της φαινόλης με τις ρίζες των νιτρικών αλάτων που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα, κατά τη διάρκεια του φαινομένου της αιθαλομίχλης, μπορεί να μειώσει τον χρόνο ημιζωής της φαινόλης όταν η ατμόσφαιρα είναι ρυπασμένη. Τα παραπάνω στοιχεία δείχνουν ότι η

φαινόλη έχει σύντομο χρόνο ημιζωής στην ατμόσφαιρα, που είναι μικρότερος από 1 ημέρα.

3.2.2.2 Στο νερό

Στα επιφανειακά νερά, η φαινόλη απορροφά το φως στην περιοχή του φάσματος με μήκος κύματος από 290 έως 330 nm, έτσι φωτοδιασπάται άμεσα. Οι φαινόλες διασπώνται σχετικά γρήγορα στα φυσικά νερά, όταν υπάρχει έντονη ηλιοφάνεια, μέσω της αντίδρασής τους με φωτοχημικά παραγόμενες ρίζες υδροξυλίου και υπεροξειδίου. Η ημίσεια ζωή για το υδροξύλιο και τη ρίζα υπεροξειδίου, όταν αντιδρούν με έντονη φωτεινή ακτινοβολία, είναι της τάξεως των 100 και 19,2 ωρών, αντίστοιχα [73]. Η κατ' εκτίμηση διάρκεια του χρόνου ημιζωής για την αντίδραση της φαινόλης με το φωτοχημικά παραγόμενο ατομικό οξυγόνο, σε ηλιοφώτιστα επιφανειακά νερά που έχουν ρυπανθεί από χουμικές ενώσεις, είναι 83 ημέρες (υποθέτοντας ότι αναφερόμαστε στην καλοκαιρινή ηλιοφάνεια της Ελβετίας και ότι η συγκέντρωση του ατομικού οξυγόνου είναι $4 \times 10^{-14} M$) [74]. Η σταθερά της αντίδρασης της φαινόλης με το όζον στο νερό έχει υπολογιστεί ότι κυμαίνεται μεταξύ $1,5 \times 10^{-5}$ και $6 \times 10^{-5} \text{ msec}^{-1}$ [75].

Η φαινόλη βιοδιασπάται εύκολα από μικροοργανισμούς στο φυσικό νερό, υπό τον όρο ότι η συγκέντρωση δεν είναι αρκετά υψηλή ώστε να προκαλέσει σημαντική παρεμπόδιση. Πάντως, πλήρης διάσπαση σε λιγότερο από 1 ημέρα έχει παρατηρηθεί στα νερά τριών λιμνών. Τα ποσοστά διάσπασης της φαινόλης αυξάνονται ευθέως ανάλογα με τον ρυθμό αύξησης της συγκέντρωσης της φαινόλης και την αύξηση των τροφικών επιπέδων στο νερό, ενώ επηρεάζονται και από τη συγκέντρωση των οργανικών και ανόργανων θρεπτικών ουσιών [76]. Η πλήρης απομάκρυνση της φαινόλης στο νερό των ποταμών καταγράφηκε μετά από 2 ημέρες, όταν η θερμοκρασία ήταν στους 20 °C και μετά από 4 ημέρες όταν ήταν στους 4 °C [77]. Η διάσπαση της φαινόλης είναι κάπως πιο αργή στο νερό με αλάτι, και ο χρόνος ημιζωής έχει υπολογιστεί ότι είναι 9 ημέρες σε μετρήσεις που έγιναν στις εκβολές ενός ποταμού [78]. Άμεση διάσπαση της φαινόλης έχει επίσης αναφερθεί και σε διαδικασίες επεξεργασίας λυμάτων και επεξεργασίας νερού. Η απομάκρυνση της φαινόλης σε αερόβιους αντιδραστήρες ενεργής ιλύος είναι συχνά μεγαλύτερη από 90% μετά από χρόνο επώασης 8 ωρών [79]. Σε αερόβιους αντιδραστήρες που χρησιμοποιήθηκαν αστικά υγρά απόβλητα για τον εμβολισμό τους (μικροοργανισμοί

της ενεργούς ιλύος) και σε αντιδραστήρες που έγινε χρήση βιομηχανικών υγρών αποβλήτων με μίγμα μικροοργανισμών, διαπιστώθηκε ότι χαμηλές συγκεντρώσεις φαινόλης της τάξεως των 50 mg/L μειώνουν τα ποσοστά αναπνοής των μικροοργανισμών, αλλά δεν παρατηρήθηκε πλήρης παρεμπόδιση σε συγκεντρώσεις της τάξεως των 200 mg/ [80]. Επίσης, πολύ διαδεδομένη είναι και η χρήση των αναερόβιων αντιδραστήρων, αν και η διάσπαση των φαινολών μπορεί να διαρκέσει περίπου 2 εβδομάδες [81][82]. Μια άλλη μέθοδος διάσπασης της φαινόλης που πραγματοποιείται από τα βακτήρια *Pseudomonas sp. CF600*, κάνει χρήση ένος συνόλου από ένζυμα που κωδικοποιούνται από το πλασμίδιο *dmp operon* [83]. Η χρήση αντιδραστήρων ασυνεχούς λειτουργίας (Sequence Batch Reactors - SBR) κατά την επεξεργασία ιλύων ρυπασμένων με φαινολικές ενώσεις, έχει αποδειχθεί αρκετά αποτελεσματική στην βιολογική διάσπαση των ενώσεων αυτών χωρίς να παρατηρείται εξάτμιση της φαινόλης [84]. Υψηλές φαινολικές συγκεντρώσεις της τάξεως των 1,6 g/L μπορεί να διασπαστούν σε ποσοστά μέχρι και 75% κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία των υγρών αποβλήτων μετά από χρόνο παραμονής 1 ημέρας. Χαμηλότερες συγκεντρώσεις της τάξεως των 800 mg/L μπορούν να διασπαστούν σε συγκεντρώσεις μικρότερες από 0,5 mg/L με χρόνο παραμονής 1 ημέρα. Επίσης, έχει αποδειχθεί ότι και το βακτήριο *Ochromonas dunica* μπορεί να διασπάσει την φαινόλη [85]. Όταν καλλιεργείται στο σκοτάδι και εμπεριέχει φαινόλη σε συγκεντρώσεις από 0,1 έως 1 mM, η οποία δρα ως αποκλειστική πηγή παραγωγής άνθρακα, παρατηρήθηκε ότι απομακρύνθηκε εντός 3 ημερών. Λόγω της βιοδιάσπασης, τα υπόγεια νερά, γενικώς, χαρακτηρίζονται ως απαλλαγμένα από φαινόλες, ακόμα κι αν διαθέτουν υψηλή κινητικότητα στο υπέδαφος [86].

Ενώ τα στοιχεία που αναφέρθηκαν πριν, έτσι όπως παρουσιάζονται στην βιβλιογραφία [4][9], συνηγορούν στο γεγονός ότι η φαινόλη μπορεί να διασπάται ταχέως και πλήρως τόσο από τα φυσικά νερά, όσο και από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, στοιχεία που παρουσιάζονται στο κείμενο *Toxicological Profile For Phenol*, (U.S. Department of Health and Human Services, 1998 December, σελ. 144-148) έδειξαν ότι η φαινόλη, παρά την προφανή ικανότητα βιοδιάσπασης της από πολλούς μικροοργανισμούς, ένα μέρος παραμένει ακόμη μέσα στο περιβάλλον. Αυτό παραπέμπει στην εκδοχή ότι οι ακριβείς συνθήκες, κάτω από τις οποίες η φαινόλη μπορεί και βιοδιασπάται γρήγορα, δεν λαμβάνουν χώρα σε όλες τις περιπτώσεις. Σε μερικές περιπτώσεις, η συγκέντρωση της φαινόλης μπορεί να είναι πάρα πολύ υψηλή ή οι πληθυσμοί των μικροοργανισμών που έχουν ικανότητα

βιοδιάσπασης της φαινόλης να μην βρίσκονται σε ικανοποιητικές συγκεντρώσεις για να πραγματοποιηθεί κάποιο σημαντικό ποσοστό βιοδιάσπασης.

3.2.2.3 Στο έδαφος και στα ιζήματα

Από τα διαθέσιμα στοιχεία που υπάρχουν, φαίνεται ότι η φαινόλη βιοδιασπάται στο έδαφος τόσο παρουσία αερόβιων, όσο και αναερόβιων εδαφολογικών συνθηκών. Η διάρκεια του χρόνου ημιζωής της φαινόλης στο έδαφος είναι, γενικά, μικρότερη από 5 ημέρες [87]. Όμως, σε όξινα εδάφη, όπως και σε μερικά επιφανειακά πετρώματα, μπορεί να έχει χρόνο ημιζωής μεταξύ 20 και 25 ημερών [86]. Η παρατηρούμενη ορυκτοποίηση μέσα σε ένα αλκαλικό, καστανού χρώματος, έδαφος υπό αερόβιες συνθήκες ήταν 45,5, 48, και 65% ύστερα από παραμονή 3, 7 και 70 ημερών, αντίστοιχα [88]. Ο χρόνος ημιζωής για την διάσπαση φαινολών μικρών συγκεντρώσεων, σε δύο διαφορετικά ιλυοπηλώδη εδάφη, ήταν 2,7 και 3,51 ώρες [89]. Ενώ η διάσπαση είναι πιο αργή υπό αναερόβιες συνθήκες, τα στοιχεία που παρουσιάζονται στη βιβλιογραφία δείχνουν ότι η φαινόλη μπορεί πλήρως και γρήγορα να διασπαστεί στο έδαφος τόσο υπό αερόβιες όσο και από αναερόβιες συνθήκες [90].

Κεφάλαιο 4

Ελαιουργεία-Παραγωγή κατσίγαρου

Σήμερα η κύρια περιβαλλοντική επιβάρυνση που προκύπτει από την λειτουργία των ελαιουργείων κατά την διάρκεια της ελαιοπαραγωγικής περιόδου (Οκτώβριος-Μάρτιος) σχετίζεται με την διαχείριση (επεξεργασία, τελική διάθεση) του παραγόμενου κατσίγαρου. Ως κατσίγαρος ορίζεται το υδαρές απόβλητο που προέρχεται από την επεξεργασία του καρπού της ελιάς και διαθέτει υψηλό οργανικό φορτίο. Ο κατσίγαρος παρουσιάζει ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις οργανικού φορτίου, αιωρούμενων στερεών και ελαίων. Η ρυπαντική παράμετρος, η οποία ευθύνεται κυρίως για τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την τελική διάθεση του κατσίγαρου σε φυσικούς αποδέκτες, είναι οι φαινόλες. Οι φαινόλες, στις ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις που συνήθως βρίσκονται στα ελαιουργικά απόβλητα, δρουν βιοτοξικά ενώ αποτελούν σημαντικό ανασταλτικό παράγοντα των βιολογικών δράσεων που λαμβάνουν χώρα στις συμβατικές επεξεργασίες αποβλήτων [91].

4.1 Η Ανάπτυξη της Ελαιοκαλλιέργειας

Η παγκόσμια παραγωγή ελαιόλαδου για την ελαιοκομική περίοδο 1999/2000 έφτασε τα 2,5 εκατομμύρια τόνους, με ποσοστό 76,3% της παραγωγής να προέρχεται από την Ευρωπαϊκή Κοινότητα.

Στις χώρες της Μεσογείου είναι συγκεντρωμένο το 90% των ελαιόδεντρων της γης, αν και στα επόμενα χρόνια αναμένεται μείωση του ποσοστού αυτού, λόγω της ανάπτυξης της καλλιέργειας της ελιάς και σε άλλες χώρες, όπως η Αυστραλία και η Κίνα.

Η Ελλάδα είναι η τρίτη ελαιοπαραγωγός χώρα στον κόσμο, μετά την Ισπανία και την Ιταλία, και παράγει ετησίως γύρω στους 350.000 τόνους ελαιόλαδου από 130 εκατομμύρια δέντρα. Δεύτερη κατά σειρά, είναι η Ιταλία με περισσότερα από 1,1

εκατομμύρια εκτάρια με ελαιόδεντρα, που παράγουν ετησίως περισσότερους από 600.000 τόνους ελαιολάδου. Στον Πίνακα 4.1 φαίνεται η παγκόσμια κατανομή της παραγωγής ελαιόλαδου [92].

Πίνακας 4.1: Παραγωγή ελαιολάδου, παγκόσμια και στην Ε.Ε. για τη δεκαετία του 1990. Πηγή: Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου (C.O.I.)

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ ΣΤΗ ΔΕΚΑΕΤΙΑ 1990 (σε χιλιάδες τόνους)							
	90/91	91/92	95/96	96/97	97/98	98/99 (provisional)	99/00 (Provisional)
Ελλάδα	170	385	400	435	375	473	377
Ισπανία	639	593	337,6	947,3	1.077	792	650
Ιταλία	163	675	620	370	620	403,5	645,5
Ε.Ε	994	1.719	1.403,5	1.754,5	2.116,5	1.707	1.744
Παγκόσμια	1.453	2.206	1.735,5	2.595	2.465,5	2.400,5	2.248

Οι ανάγκες έκθλιψης του ελαιόκαρπου για την παραγωγή λαδιού, στη χώρα μας καλύπτονται από περίπου 2.300 συνεταιριστικά και ιδιωτικά ελαιοτριβεία, αν και τα προηγούμενα χρόνια ο αριθμός αυτός ήταν κατά πολύ μεγαλύτερος. Όμως η ανάπτυξη της τεχνολογίας ανάγκασαν πολλά από αυτά να κλείσουν μη μπορώντας να ανταπεξέλθουν στους νέους ανταγωνιστικούς όρους της αγοράς. Η χωροταξική κατανομή και ο τύπος τους φαίνεται στον επόμενο πίνακα 4.2.

Πίνακας 4.2: Χωροταξική κατανομή των ελαιοτριβείων της χώρας μας. Πηγή: Οργανισμός Ελέγχου Επιδότησεων Ελαιολάδου

ΝΟΜΟΣ	ΛΕΙΤΟΥΡΓΟΥΝΤΑ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΑ		
	ΣΥΝΟΛΟ	ΚΛΑΣΣΙΚΑ	ΦΥΤΟΚΕΝΤΡΙΚΑ
ΑΤΤΙΚΗΣ-ΠΕΙΡΑΙΩΣ	46	8	38
ΑΡΓΟΛΙΔΑΣ	72	6	66
ΑΡΚΑΔΙΑΣ	37	10	27
ΑΧΑΪΑΣ	120	42	78
ΒΟΙΩΤΙΑΣ	43	0	43
ΔΩΔΕΚΑΝΗΣΟΥ	37	7	30
ΕΥΒΟΙΑΣ	71	16	55
ΕΥΡΥΤΑΝΙΑΣ	2	1	1
ΖΑΚΥΝΘΟΥ	46	0	46
ΚΕΦΑΛΛΗΝΙΑΣ	16	5	11

ΚΟΡΙΝΘΙΑΣ	82	3	79
ΚΥΚΛΑΔΩΝ	25	6	19
ΣΑΜΟΥ	25	8	17
ΦΩΚΙΔΑΣ	18	4	14
ΗΡΑΚΛΕΙΟΥ	248	5	243
ΛΑΣΙΘΙΟΥ	74	1	73
ΡΕΘΥΜΝΟΥ	93	3	90
ΧΑΝΙΩΝ	135	8	127
ΕΒΡΟΥ	4	0	4
ΛΑΡΙΣΑΣ	21	0	21
ΜΑΓΝΗΣΙΑΣ	49	5	44
ΘΕΣ/ΝΙΚΗΣ	5	0	5
ΠΙΕΡΙΑΣ	5	0	5
ΚΑΒΑΛΑΣ	19	7	12
ΣΕΡΡΩΝ	12	1	11
ΔΡΑΜΑΣ	2	0	2
ΤΡΙΚΑΛΩΝ	5	0	5
ΦΘΙΩΤΙΔΑΣ	56	2	54
ΧΑΛΚΙΔΙΚΗΣ	40	1	39
ΞΑΝΘΗΣ	2	0	2
ΗΛΕΙΑΣ	153	20	133
ΜΕΣΣΗΝΙΑΣ	263	27	236
ΛΑΚΩΝΙΑΣ	132	38	94
ΛΕΣΒΟΥ	63	1	62
ΧΙΟΥ	13	4	9
ΑΙΤΩΛ/ΝΙΑΣ	85	7	78
ΑΡΤΑΣ	7	0	7
ΘΕΣΠΡΩΤΙΑΣ	25	6	19
ΚΕΡΚΥΡΑΣ	109	21	88
ΛΕΥΚΑΔΑΣ	19	9	10
ΠΡΕΒΕΖΑΣ	31	0	31
ΣΥΝΟΛΟ	2310	282	2028

Από τα 130 εκατομμύρια ελαιόδεντρα της χώρας μας παράγονται γύρω στους 1.800 εκατομμύρια τόνους ελαιόκαρπου κάθε χρόνο.

Όμως, αντίστοιχα μεγάλες με τις ποσότητες του ελαιόκαρπου που οδηγείται για ελαιοποίηση, είναι και οι ποσότητες των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων που παράγονται κατά την διαδικασία της έκθλιψης. Πιο συγκεκριμένα και με δεδομένη την αυξομείωση που παρουσιάζει η ελαιοπαραγωγή από χρονιά σε χρονιά, υπολογίζεται, ότι κατά μέσο όρο στην Ελλάδα παράγονται 1,5 εκατομμύρια τόνοι υγρών αποβλήτων και 400.000 τόνοι στερεών υπολειμμάτων-παραπροϊόντων ετησίως. Από όλα τα παραπάνω συμπεραίνει κανείς ότι υπάρχει έντονη ανάγκη για εξεύρεση λύσεων ασφαλούς διάθεσης αυτών των αποβλήτων ώστε να μη ρυπαίνουν το περιβάλλον [92].

4.2 Ο Καρπός της Ελιάς

4.2.1. Χημική σύσταση της ελιάς

Πριν αναφερθούμε με λεπτομέρειες στα χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων των ελαιουργείων, θα αναφερθούμε στη χημική σύσταση του καρπού της ελιάς. Τα κυριότερα συστατικά της σάρκας του ελαιόκαρπου είναι το νερό, τα λιπίδια, οι υδατάνθρακες, οι πρωτεΐνες, οι βιταμίνες, τα ανόργανα συστατικά, τα οργανικά οξέα, οι χρωστικές ουσίες και τα φαινολικά συστατικά, τα οποία θα συζητηθούν σε χωριστή παράγραφο.

Νερό

Το νερό είναι το κύριο συστατικό της ελιάς (65-72%). Εντοπίζεται κατά κύριο λόγο στα χυμοτόπια των κυττάρων του μεσοκαρπίου, στο οποίο είναι διαλυμένα όλα τα υδατοδιαλυτά συστατικά. Η περιεκτικότητα του ελαιόκαρπου σε νερό είναι η μεγαλύτερη δυνατή στο στάδιο της συλλογής του, ειδικά αν το ελαιόδεντρο έχει ποτιστεί πριν γίνει η συγκομιδή [92].

Λιπίδια

Τα κύρια λιπίδια της ελιάς είναι τα τριγλυκερίδια κυρίως του ελαϊκού οξέος, ωστόσο περιέχει σε μικρή αναλογία και άλλα σαπωνοποιημένα συστατικά όπως ελευθέρω λιπαρά οξέα και φωσφατίδια, και ασαπωνοποίητα συστατικά όπως υδρογονάνθρακες και λιπαρές αλκοόλες. Το έλαιο απαντάται με τη μορφή διακριτών σταγονιδίων στο χυμό του κενοτοπίου αλλά και στο κυτταρόπλασμα με τη μορφή κυρίως σύνθετων λιπιδίων (φωσφολιπίδια, γλυκολιπίδια, λιποπρωτεΐνες κτλ) που είναι δομικά συστατικά των κυτταρικών μεμβρανών [92].

Υδατάνθρακες

Στις ελιές απαντώνται μονό-, ολίγο- και πολύ-σακχαρίτες, καθώς και παράγωγα μονοσακχαριτών (π.χ. μαννιτόλη). Τα απλά σάκχαρα (μονό- και ολίγο-σακχαρίτες) απαντώνται στην ελαιόμαζα σε συγκέντρωση από 2,5 έως 6% [92].

Πρωτεΐνες

Ο ελαιόκαρπος έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες που στην ελαιόμαζα κυμαίνεται μεταξύ 1,5 και 2,0%. Οι πρωτεΐνες της ελιάς είναι όμως σχετικά υψηλής βιολογικής αξίας [92].

Βιταμίνες

Γενικά ο καρπός της ελιάς δεν θεωρείται σημαντική πηγή βιταμινών για τον άνθρωπο. Οι κύριες βιταμίνες που απαντούν στις ελιές είναι η βιταμίνη B12 ή θειαμίνη (0,54-11 mg/100 g σάρκας), η βιταμίνη C (12,9-19,1 mg/100 g σάρκας) και τα καροτένια (0,15-0,23 mg/100 g σάρκας). Επιπλέον αυτών, οι ελιές περιέχουν και α-τοκοφερόλη (βιταμίνη E) που αναλόγως της περιεκτικότητας τους σε έλαιο κυμαίνεται από 2 μέχρι 7,5 mg/100 g σάρκας [92].

Ανόργανα συστατικά

Από τα ανόργανα στοιχεία που έχουν βρεθεί στη σάρκα της ελιάς, το συνηθέστερο είναι το κάλιο, όπως και στους άλλους φυτικούς ιστούς, και ακολουθούν το χλώριο, το ασβέστιο, ο φωσφόρος, το μαγνήσιο και το νάτριο. Στη σάρκα της ελιάς απαντώνται επίσης και άλλα απαραίτητα για τον άνθρωπο ιχνοστοιχεία, όπως ο σίδηρος, ο ψευδάργυρος και το μαγγάνιο [92].

Οργανικά οξέα

Στην ελαιόμαζα έχει διαπιστωθεί η παρουσία τριών οργανικών οξέων, του οξαλικού, του μηλικού και του κιτρικού σε συγκεντρώσεις από 0,1 έως 0,2% [92].

Χρωστικές ουσίες

Οι χρωστικές ουσίες του ελαιοκάρπου κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες, ανάλογα με την πολικότητά τους:

- i) στις λιποδιαλυτές χρωστικές ενώσεις, που είναι οι πράσινου χρώματος χλωροφύλλες (α και β) και ορισμένα καροτενοειδή
- ii) στις υδατοδιαλυτές χρωστικές ενώσεις, που είναι οι ανθοκυάνες.

Οι χλωροφύλλες συντίθενται στα πρώτα στάδια της εξέλιξης του καρπού και σταδιακά υποχωρούν καθώς ο καρπός ωριμάζει για να πάρουν τη θέση τους τα καροτενοειδή (χρωστικές κίτρινου χρώματος) και τελικά οι ανθοκυάνες στο στάδιο

της μερικής ή πλήρους ωρίμανσης (χρωστικές ρόδιου, ιώδους, μελανοϊώδους ή μελανού χρώματος) [92].

4.2.2. Τα φαινολικά συστατικά του καρπού της ελιάς

Ο καρπός της ελιάς είναι πλούσιος σε φαινολικά συστατικά, ο ρόλος των οποίων είναι από τεχνολογική άποψη πολυδιάστατος. Ορισμένα έχουν μικροβιοκτόνες ή μικροβιοστατικές ιδιότητες. Η πικρή γεύση της νωπής ελιάς οφείλεται στην παρουσία διαφόρων φαινολικών συστατικών, μεταξύ των οποίων πολύ σημαντική θέση κατέχει η ελαιοευρωπαΐνη.

Η περιεκτικότητα της σάρκας της ελιάς σε φαινολικά συστατικά διαφοροποιείται ανάλογα με την ποικιλία. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται περιεκτικότητα σε φαινολικά συστατικά μέχρι 7% επί ξηρού βάρους στις πράσινες ελιές (περιεκτικότητα σε νερό της νωπής σάρκας 70-72%). Η περιεκτικότητα στη νωπή ελαιόμαζα κυμαίνεται από 1,96 μέχρι 2% στην περίπτωση των πράσινων ελιών και από 0,98 μέχρι 1% στην περίπτωση των ώριμων ελιών [92].

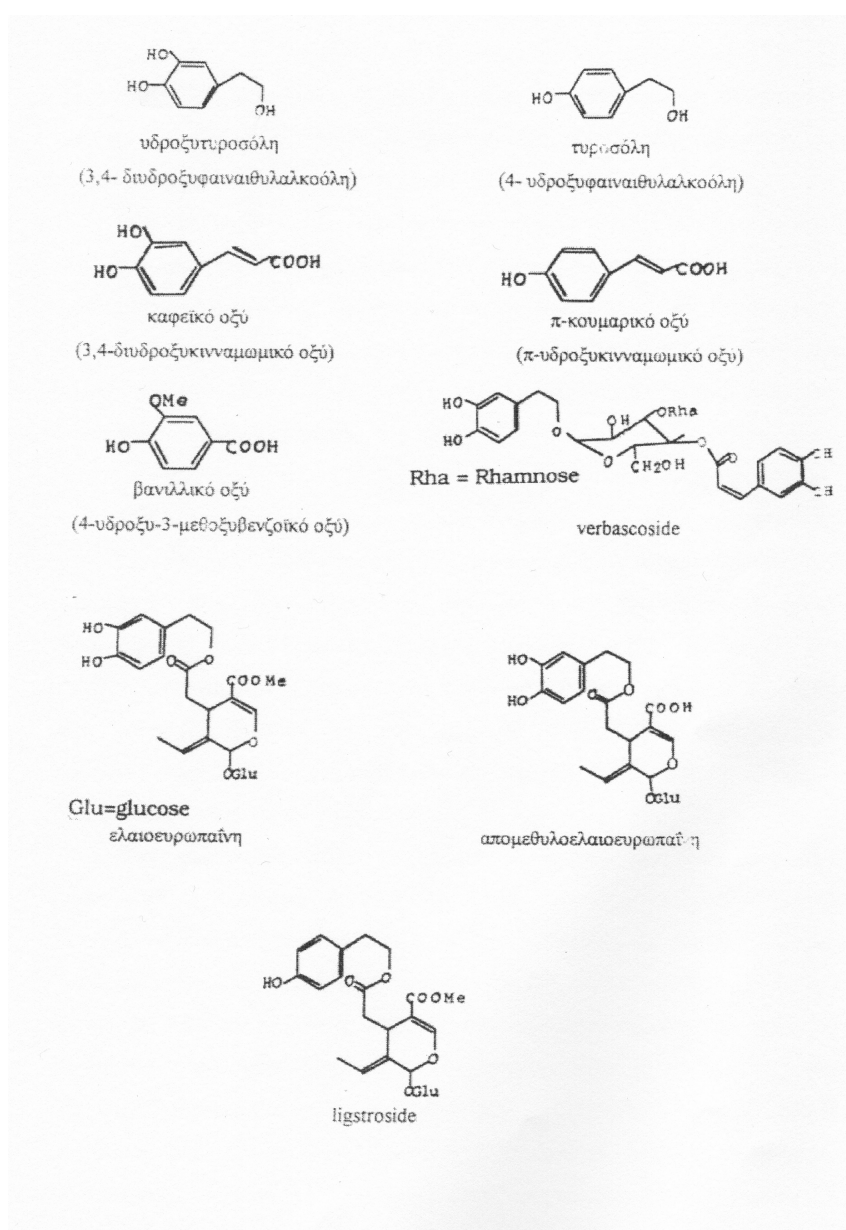
Στον Πίνακα 4.3 φαίνονται οι τάξεις των κυριότερων φαινολικών συστατικών της ελιάς και κάποια παραδείγματα τους.

Πίνακας 4.3. Κύριες τάξεις φαινολικών συστατικών στις ελιές (Ryan D.,Robards K., 1998). Η δομή των τάξεων αυτών φαίνεται στο Σχήμα 4.1.

Αριθμός ατόμων C	Βασικός σκελετός	Τάξη	Παράδειγμα
7	C ₆ -C ₁	υδροξυπαράγωγα του βενζοϊκού οξέος,	ρ-υδροξυβενζοϊκό οξύ, βανιλικό οξύ, πρωτοκατεχικό οξύ
8	C ₆ -C ₂	υδροξυπαράγωγα της 2-φαινυλοαιθανόλης και της φαινυλογλυκόλης	τυροσόλη, υδροξυτυροσόλη, ligstroside, ελαιοευρωπαΐνη, απομεθυλοελαιοευρωπαΐνη. nozhenide
9	C ₆ -C ₃	υδροξυκινναμωμικά οξέα	καφεϊκό οξύ, verbascoside

15	C ₆ -C ₃ -C ₆	γλυκοζίτες ανθοκυανιδινών, φλαβονολών και φλαβονών	κυανιδίνη, ρουτίνη, 7-O-γλυκοζίτες της λουτεολίνης και της απιγενίνης
----	--	---	--

Το κύριο φαινολικό συστατικό του καρπού της ελιάς είναι η ελαιοευρωπαϊνή (oleuropein), ένας εστέρας του 7-O-γλυκοζίτη του ελενολικού οξέος (elenolic acid) με την υδροξυτυροσόλη ή 2-(3,4-διυδροξυφαιθυλ)αιθανόλη. Στο Σχήμα 4.1 φαίνεται η δομή των κύριων φαινολικών συστατικών του καρπού της ελιάς [93].



Σχήμα 4.1. Δομή των κύριων φαινολικών συστατικών του καρπού της ελιάς (Tsimidou, M., 1998).

Στην ελιά έχουν βρεθεί флаβόνες (7-O-γλυκοζίτης της λουτεολίνης, 7-O-γλυκοζίτης της απιγενίνης και 5-O-γλυκοζίτης της λουτεολίνης) και флаβονόλες (π.χ. 3-O-ρουτινοζίτης της κερκετίνης).

Οι πράσινες ελιές εμφανίζουν υψηλή περιεκτικότητα σε ολικά φαινολικά συστατικά (μεγαλύτερη από 1000 mg/kg εκφρασμένες ως καφεϊκό οξύ).

Η μελέτη της τύχης των φαινολικών συστατικών στην ελιά κατά την ανάπτυξη και την ωρίμανση της, έχει δώσει πολύ χρήσιμες πληροφορίες σχετικές με τις μεταβολές στα επίπεδα της ελαιοευρωπαΐνης. Το περιεχόμενο σε ελαιοευρωπαΐνη μπορεί να φτάσει και το 14% επί ξηρού βάρους στον πρώιμο καρπό, ενώ παραμένει σε αρκετά υψηλά επίπεδα στις ποικιλίες που οι καρποί τους συλλέγονται όταν είναι ακόμα πράσινοι. [93]

Ρόλος και ιδιότητες των φαινολικών συστατικών που απαντώνται στις ελιές.

Τα προϊόντα οξείδωσης της ελαιοευρωπαΐνης και άλλων φαινολικών συστατικών είναι υπεύθυνα για τον σχηματισμό του χαρακτηριστικού μαύρου χρώματος στις ώριμες ελιές. [94] Αντιθέτως, η ενζυμική οξείδωση των ο-διφαινολών προς ο-κινόνες, οι οποίες στη συνέχεια μπορούν να πολυμεριστούν προς σκουρόχρωμα προϊόντα (πολυφαινόλες), έχουν ως αποτέλεσμα τον αποχρωματισμό και τη μείωση της συνεκτικότητας των καρπών της ελιάς.

Όλα σχεδόν τα πολικά φαινολικά συστατικά της ελιάς εμφανίζουν αντιοξειδωτικές ιδιότητες, όπως ικανότητα δέσμευσης ενεργών μορφών οξυγόνου, ικανότητα να σχηματίζουν σύμπλοκα με διάφορα μεταλλικά ιόντα και ικανότητα τροποποίησης της ενεργότητας διαφόρων κυτταρικών ενζύμων. Η δράση τους έχει συχνά σχέση με τον πρωτογενή μεταβολισμό του φυτού. Κάποια παίζουν ρόλο στην ανάπτυξη του φυτού της ελιάς και άλλα προστατεύουν τα πιο ευαίσθητα συστατικά των κυττάρων (π.χ. κατά την οξείδωση από την υπερϊώδη ακτινοβολία παρουσία φωτοευαισθητοποιητών). Πολλά έχουν ακόμη αντιμικροβιακή δράση και παρέχουν στο φυτό προστασία έναντι της προσβολής από το δάκο, και άλλα έντομα ή παράσιτα [92].

4.3 Επιπτώσεις των Αποβλήτων στο Περιβάλλον

Τα απόβλητα των ελαιουργείων θεωρούνται μαζί με τα απόβλητα των οινοποιείων ως τα κατεξοχήν βεβαρημένα από άποψη ρυπαντικού οργανικού φορτίου. Ενδεικτικά σημειώνεται, ότι τα υγρά απόβλητα ενός ελαιουργείου μέσης δυναμικότητας, συνολικού όγκου 50 m³ την ημέρα, με BOD₅ 40 g O₂/L ισοδυναμούν με τα βοθρολύματα ενός οικισμού 300.000 κατοίκων σε ότι αφορά τη ρυπογόνο δύναμη [95]. Επίσης το ολικό ποσό του COD του κατσίγαρου που παράγεται στην Ιταλία μπορεί να εκτιμηθεί γύρω στους 200 χιλιάδες τόνοι O₂/έτος (δηλ. 2 εκατομμύρια m³/έτος αποβλήτων με COD 100 kg O₂/m³ κατά μέσο όρο), το οποίο ισοδυναμεί με απόβλητα τριών μηνών από μια πόλη με 20 εκατομμύρια κατοίκους, οι οποίοι παράγουν 40 Kg COD/έτος/κάτοικο. Επιπλέον ο λόγος BOD₅/COD είναι περίπου ίσος με 0,25-0,30, κατάσταση που δεν συναντάται στα απόβλητα καμίας άλλης γεωργικής βιομηχανίας [92]. Η περιεκτικότητα του κατσίγαρου σε φαινολικές ουσίες είναι αυξημένη και βρέθηκε ίση με 4,4 g/L σε 300 δείγματα που αναλύθηκαν.

Τα συστατικά του οργανικού κλάσματος των υγρών αποβλήτων μπορούν να διαχωριστούν σε τρεις κατηγορίες:

- ενώσεις άμεσα διασπώμενες (π.χ. σάκχαρα, οργανικά οξέα, αμινοξέα)
- βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή (π.χ. πρωτεΐνες, ημικυτταρίνες, πηκτίνες)
- και δύσκολα διασπώμενα συστατικά όπως μεγαλομοριακές λιπαρές ουσίες, ταννίνες και φαινολικές ενώσεις.

Η τελευταία ομάδα οργανικών ουσιών, ενώ περιέχεται σε μικρό ποσοστό συγκριτικά με τις άλλες δύο, προσδίδει ιδιαίτερες ιδιότητες στα υγρά απόβλητα και ουσιαστικά ευθύνεται για τις δυσχέρειες στη διαχείρισή τους. Ειδικότερα, οι φαινολικές ενώσεις που στην ευρύτερή τους έννοια περιλαμβάνουν και τις ταννίνες, είναι ουσίες αντιοξειδωτικές και με την παρουσία τους παρεμποδίζουν την διάσπαση των λιπαρών οξέων, ορισμένα από τα οποία και ειδικότερα αυτά με μικρό μοριακό βάρος είναι τοξικά για τα κατώτερα έμβια όντα. Παράλληλα ορισμένες φαινολικές ενώσεις (ιδιαίτερα σε συνδυασμό μεταξύ τους ή με άλλες οργανικές ενώσεις) είναι τοξικές σε φυτά που βρίσκονται στο στάδιο της βλαστικής ανάπτυξης, καθώς και σε υδρόβιους ζωντανούς οργανισμούς. Όμως δεν μπορούμε να παραγνωρίσουμε και το γεγονός, ότι η παρουσία των φαινολικών ενώσεων στο ελαιόλαδο αυξάνει τις αντιοξειδωτικές του ιδιότητες [96].

Ενδιαφέροντα είναι τα παρατιθέμενα στη βιβλιογραφία στοιχεία σχετικά με την αντοχή των υδροβίων ζώων στις διάφορες συγκεντρώσεις των φαινολικών ενώσεων [97]. Ειδικότερα αναφέρεται, ότι ελάχιστα μόνον είδη εντόμων και καρκινοειδών επέζησαν, σύμφωνα με αποτελέσματα ερευνών, για περιορισμένο χρόνο (96 ώρες) μέσα σε γλυκά νερά, που είχαν ρυπανθεί με απόβλητα ελαιουργείων και περιείχαν 780 mg/L φαινολικών ουσιών. Οι προνύμφες και νύμφες των υδροβίων εντόμων εμφάνισαν μεγαλύτερη ευαισθησία και ανέχονταν 70-450 mg/L φαινολικών ενώσεων. Ανθεκτικότερα των εντόμων ήσαν τα δακτυλιοειδή και τα μαλάκια, ενώ τα καρκινοειδή και τα ψάρια, αποδείχτηκαν τα περισσότερο ευαίσθητα και άντεξαν συγκέντρωση μόνο 20-240 mg/L τα πρώτα και 25-100 mg/L τα δεύτερα.

Σε ότι αφορά τα βακτήρια, είναι γνωστή η φονική ενέργεια των φαινολικών ενώσεων, έναντι των περισσότερων γενών και ειδών. Διαπιστωμένη πειραματικά είναι η βακτηριοκτόνος δράση των πολυφαινολών, έναντι των γαλακτοβακτηρίων, αλλά και πολλών άλλων κατηγοριών βακτηρίων. Εξάλλου, τα έγχρωμα οινογλεύκη ζυμώνονται πολύ πιο δύσκολα, από ότι τα λευκά, γεγονός που τεκμηριώνει την παρεμποδιστική δράση των ανθοκυανών και των άλλων φαινολικών ενώσεων έναντι των ζυμών.

4.4 Διάθεση του Κατσίγαρου στο Περιβάλλον

4.4.1 Γενικά

Η διάθεση των αποβλήτων αυτών είναι ένα σημαντικό πρόβλημα που αντιμετωπίζουν όλα τα ελαιοτριβεία, όχι μόνον της χώρας μας αλλά και όλων των ελαιοπαραγωγικών χωρών. Το κόστος της επεξεργασίας τους με κάποια μέθοδο είναι πολλές φορές απαγορευτικό για τις μικρές αυτές αγροτικές επιχειρήσεις. Από την άλλη μεριά η έλλειψη ενός αυστηρού νομοθετικού πλαισίου από πλευράς κράτους ή Ε.Ε. οξύνει το πρόβλημα. Έτσι δεν είναι λίγες οι περιπτώσεις απόρριψης των αποβλήτων αυτών χωρίς καμία προηγούμενη επεξεργασία στο περιβάλλον, δημιουργώντας τεράστιο προβλήματα ρύπανσης.

4.4.2 Παροχέτευση των υγρών αποβλήτων της ελαιουργίας σε επιφανειακά νερά και στη θάλασσα

Η παροχέτευση των υγρών αποβλήτων σε επιφανειακά νερά, δηλαδή σε λίμνες, ποτάμια, χείμαρρους και στη θάλασσα εφαρμόστηκε από τα πανάρχαια χρόνια και εξακολουθεί να εφαρμόζεται ακόμα και σήμερα. Είναι μια λύση εύκολη και ανέξοδη αλλά με βαρύτερες επιπτώσεις στα υδάτινα οικοσυστήματα.

Η διατάραξη των υδάτινων οικοσυστημάτων οφείλεται κυρίως σε έλλειψη οξυγόνου στον όγκο του νερού, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ασφυκτικές συνθήκες για την επιβίωση των υδρόβιων οργανισμών. Αυτή η έλλειψη οξυγόνου οφείλεται στις παρακάτω αιτίες ή σε συνδυασμό αυτών:

- Στο αυξημένο φορτίο οργανικών ουσιών των υγρών αποβλήτων, που για να αποδομηθεί καταναλώνει μεγάλες ποσότητες οξυγόνου. Η παρουσία φωσφόρου και αζώτου στα υγρά απόβλητα διευκολύνει επίσης τον ευτροφισμό.
- Στο γαλάκτωμα που επιπλέει στην επιφάνεια του νερού και που συντίθεται από συστατικά μαλακών ιστών, πούλπας, πηκτινών, κολλοειδών ουσιών γενικά κ.τ.λ. Το τελευταίο εκτός των άλλων παρεμποδίζει τη διάχυση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου στο νερό.
- Στα συσσωματώματα των γαλακτωμάτων, που καθιζάνουν στον πυθμένα της κοίτης ποταμών, λιμνών ή παράλιων χώρων και μαζί με τα θρύμματα των πυρήνων των ελαιοτριβείων, δημιουργούν ασφυκτικό κάλυμμα και έλλειψη οξυγόνου στα βαθύτερα στρώματα του νερού.
- Στην εναπόθεση των γαλακτωμάτων και συσσωματωμάτων στα αναπνευστικά νημάτια των ασπόνδυλων οργανισμών, αλλά και στα βράγχια των ιχθύων, δημιουργώντας έτσι ασφυκτικές συνθήκες [97].

Στην περίπτωση που θα συντρέξουν κάποιες από τις παραπάνω συνθήκες τα έμβια όντα των υδάτινων οικοσυστημάτων εκβράζονται νεκρά στις όχθες. Για την αποφυγή τέτοιων καταστάσεων, έχουν θεσμοθετηθεί αυστηρές προδιαγραφές με στόχο την μείωση του ρυπαντικού φορτίου των υγρών αποβλήτων και κατά συνέπεια των αποβλήτων των ελαιουργείων ώστε να μπορούν να παροχετευτούν σε ποτάμια, λίμνες, χείμαρρους και θάλασσες. Συχνά όμως οι διατάξεις αυτές δεν τηρούνται από τους ιδιοκτήτες των ελαιουργείων, δημιουργώντας έτσι τεράστιο πρόβλημα στο υδάτινο περιβάλλον [92].

4.4.3 Παροχέτευση των υγρών αποβλήτων της ελαιουργίας στο έδαφος

Ο κατσίγαρος όπως έχει αναφερθεί είναι προϊόν φυσικής επεξεργασίας, χωρίς προσθήκη ή υπολείμματα χημικών ουσιών γι' αυτό τα τελευταία χρόνια εφαρμόζεται η διασπορά του στο έδαφος για άρδευση και λίπανση (υδρολίπανση). Η βιβλιογραφία περιλαμβάνει έρευνες οι οποίες συστήνουν τη χρήση του κατσίγαρου στις καλλιέργειες, εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητας σε φώσφορο και οργανική ουσία. Έτσι η άρδευση ενός εκταρίου γης με 400 m³ υγρών αποβλήτων θεωρείται σαν οργανική λίπανση, η οποία εξασφαλίζει 400kg αζώτου ανά εκτάριο ανά έτος και οργανική ουσία συνολικού φορτίου BOD₅ 500 kg O₂ και COD όχι περισσότερο από 1000 kg O₂. Επίσης τα υγρά απόβλητα περιέχουν αυξημένες συγκεντρώσεις οξειδίου του καλίου (K₂O) και ανυδρίτη του φωσφορικού οξέως δηλαδή πολύτιμα λιπαντικά στοιχεία. Ο κατσίγαρος χρησιμοποιείται σε καλλιεργούμενα εδάφη και ιδιαίτερα σε ελαιώνες, αφού όμως προηγηθεί ασβέστωση για αύξηση του pH του [92].

Τα προβλήματα που παρατηρούνται συχνά από την ρίψη του κατσίγαρου στο έδαφος είναι η ακινητοποίηση του αζώτου, η υψηλή περιεκτικότητα σε φαινολικά και πτητικά συστατικά, τα ανώμαλα επίπεδα αλατότητας και η μείωση του εδαφικού pH. Επίσης παρατηρείται φυτοτοξικότητα και ειδικότερα στα ποώδη φυτά καθώς και παρεμπόδιση στο φύτευμα των σπόρων και στην κανονική ανάπτυξη των δένδρων.

Τα φαινολικά και τα πτητικά οξέα στον κατσίγαρο είναι δύο μεγάλες ομάδες συστατικών που πιθανώς να ευθύνονται για τα τοξικά φαινόμενα και τον περιορισμό της βιολογικής δραστηριότητας στην περιοχή της ρίζας των φυτών. Τα υδατοδιαλυτά φαινολικά συστατικά αυξάνονται σημαντικά μόνο τις πρώτες μέρες μετά την προσθήκη στο έδαφος και για μεγάλες δόσεις κατσίγαρου ενώ κατόπιν παρατηρείται γρήγορη μείωση τους. Τα πτητικά οξέα, τα οποία επίσης αναστέλλουν την ανάπτυξη των φυτών, αυξάνονται κατά την παραμονή τους στο έδαφος λόγω της υδρόλυσης των λιπών, των πρωτεϊνών και των σακχάρων.

Η προσθήκη του κατσίγαρου στο έδαφος εκτός από φυτοτοξικότητα προκαλεί και ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων λόγω κατείσδυσης [92].

4.4.4 Προβλήματα των υγρών αποβλήτων στο περιβάλλον

Για να διατεθούν τα λιόζουμα (κατσίγαρος) στο περιβάλλον (σε υδάτινους ή χερσαίους αποδέκτες) πρέπει να αντιμετωπιστούν τρία βασικά προβλήματα:

α) Ο ελαιοκάρπος έχει υψηλή περιεκτικότητα σε φαινολικές ενώσεις που μεταξύ άλλων τον προστατεύουν αποτελεσματικά από παθογόνους μικροοργανισμούς. Οι ουσίες αυτές είναι κατά κύριο λόγο υδατοδιαλυτές και έτσι μεταφέρονται στον κατσίγαρο μετά την έκθλιψη του ελαιοκάρπου. Όπως προαναφέραμε ευθύνονται για φαινόμενα ρύπανσης του περιβάλλοντος, φυτοτοξικότητας στα νεαρά στάδια ανάπτυξης των φυτών, αλλά και για παρεμπόδιση της διάσπασης κάποιων λιπαρών οξέων. Στα φαινολικά, αλλά και σε ορισμένα λιπαρά οξέα μικρού μοριακού βάρους αποδίδονται οι αντιμικροβιακές ιδιότητες που εμφανίζουν τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων.

β) Ο κατσίγαρος έχει ένα πολύ υψηλό οργανικό φορτίο ($COD= 40-130 \text{ g O}_2/L$, $BOD_5= 14-110 \text{ g O}_2/L$) που χρειάζεται οξυγόνο για να αποδομηθεί. Οι τιμές αυτές είναι πολύ υψηλότερες από τις αντίστοιχες των αστικών αποβλήτων. Αυτό σημαίνει πως αν διοχετευτούν ανεπεξέργαστα απόβλητα σε υδάτινους αποδέκτες δημιουργούνται εύκολα συνθήκες έλλειψης οξυγόνου, οι οποίες είναι καταστροφικές για τους περισσότερους οργανισμούς. Τα θρεπτικά στοιχεία, που συγχρόνως περιέχονται στον κατσίγαρο, εντείνουν ακόμα περισσότερο το πρόβλημα αυτό λόγω της ταυτόχρονης ανάπτυξης φαινομένων ευτροφισμού.

γ) Το τρίτο πρόβλημα αφορά την ποσότητα και τον χρόνο παραγωγής των αποβλήτων αυτών μιας και ο όγκος τους είναι τεράστιος και παράγεται κατά την διάρκεια 3-4 μηνών το πολύ. Επομένως το κόστος συγκέντρωσης, αποθήκευσης και μεταφοράς είναι υψηλό. Η εύκολη αλλοίωσή τους δεν επιτρέπει μακροχρόνια αποθήκευση και η εφαρμογή τους σε χερσαίους αποδέκτες παρουσιάζει προβλήματα πρόσβασης και απορρόφησης στα χωράφια κατά τη διάρκεια του χειμώνα [92].

Κεφάλαιο 5

Περιοχή μελέτης - Προσέγγιση του προβλήματος – Ισχύουσα νομοθεσία

Η περιοχή μελέτης αφορούσε τον ποταμό Κερίτη, ο οποίος βρίσκεται στον νομό Χανίων και πιο συγκεκριμένα Νότιο-Δυτικά της πόλης των Χανίων. Κατά μήκος του ποταμού εδρεύουν αρκετά ελαιουργεία μικρομεσαίας δυναμικότητας, τα οποία διαθέτουν εξατμισοδεξαμενές πλησίον του ποταμού. Τα παραγόμενα απόβλητα μεταφέρονται στις εξατμισοδεξαμενές, οι οποίες είναι ανοιχτού τύπου ενώ ενδέχεται να είναι και αμφιβόλου στεγανότητας. Κατά την διάρκεια των βροχοπτώσεων υπάρχει πιθανότητα υπερχειλίσης των εξατμισοδεξαμενών και απελευθέρωσης των αποβλήτων στο φυσικό περιβάλλον. Επίσης, η πιθανή έλλειψη στεγανότητας των δεξαμενών συνεισφέρει στην εξάπλωση των αποβλήτων, τα οποία μπορεί να μεταφερθούν τελικά αρκετά εύκολα λόγω της εδαφικής κλίσης αλλά και των βροχοπτώσεων στην κοίτη του ποταμού. Τα ελαιουργικά απόβλητα διαθέτουν υψηλό φαινολικό φορτίο και έτσι ελλοχεύει κίνδυνος τοξικολογικής ρύπανσης του ποταμού.

5.1 Εξατμισοδεξαμενές

Ένας τρόπος χειρισμού των αποβλήτων των ελαιουργείων είναι να οδηγούνται με πλαστικούς αγωγούς σε ανοιχτές εξατμισοδεξαμενές, οι οποίες βρίσκονται κατά το δυνατόν πλησιέστερα στο ελαιουργείο. Τα απόβλητα μαζί με την βροχή που προστίθεται στις εξατμισοδεξαμενές εξατμίζονται με φυσική εξάτμιση από την ενέργεια του ήλιου. Όταν η εξάτμιση ολοκληρωθεί ένα στερεό υπόλειμμα παραμένει στον πυθμένα των δεξαμενών.

Αυτή η μέθοδος διάθεσης των αποβλήτων αν και δεν είναι ιδανική συνεχίζει προς το παρόν να αποτελεί μια πρακτική, οικονομική και τεχνικά εφαρμόσιμη μέθοδο. Η μέθοδος γρήγορα εξαπλώθηκε τις προηγούμενες δεκαετίες και σήμερα εφαρμόζεται

από τα περισσότερα ελαιοτριβεία στην Κρήτη, και ασφαλώς και στην περιοχή του νομού Χανίων.

Το πρόβλημα έγκειται κυρίως στην κατασκευή των εξατμισοδεξαμενών και πιο συγκεκριμένα στην έλλειψη οροφής των. Όπως ήδη αναφέραμε οι ανοιχτού τύπου εξατμισοδεξαμενές ευνοούν την εξάτμιση των αποβλήτων λόγω της άμεσης πρόσπτωσης της ηλιακής ακτινοβολίας στο υδαρές περιεχόμενό της, όμως οι συνεχείς βροχοπτώσεις μπορούν να ανεβάσουν την στάθμη των αποβλήτων ώσπου τελικά να παρατηρηθεί υπερχειλίση και διαφυγή των αποβλήτων προς το περιβάλλον. Αν συνεκτιμήσουμε, ότι τα κατακρημνίσματα ευνοούν εκτός από την υπερχειλίση και την επιφανειακή μεταφορά των αποβλήτων προς χαμηλότερες υψομετρικές στάθμες, δηλαδή προς την κοίτη του ποταμού, αντιλαμβάνεται κανείς την επικίνδυνη ρυπογόνο δυναμική που διαφαίνεται.

Ένας σημαντικός παράγοντας για να είναι λειτουργική αλλά και να διασφαλιστεί η παραμονή των αποβλήτων εντός της εξατμισοδεξαμενής είναι οι διαστάσεις της, και ειδικότερα η επιφάνεια εξάτμισης και το ύψος της, τα οποία πρέπει να υπολογίζονται με βάση και τα βροχομετρικά δεδομένα της περιοχής, έτσι ώστε να διασφαλιστεί η ολοκλήρωση της εξάτμισης πριν τα μέσα ή τέλη του επόμενου καλοκαιριού, χωρίς να εγκυμονούν κίνδυνοι διαφυγής των αποβλήτων. Δεδομένου μάλιστα, ότι η ευρύτερη περιοχή του νομού Χανίων δέχεται μεγάλο όγκο ετήσιων κατακρημνισμάτων, (Παράρτημα II, Πίνακας Π1), ιδίως μάλιστα την εποχή κατά την οποία τα ελαιουργεία λειτουργούν με τον μέγιστο ρυθμό παραγωγής, κρίνεται επιτακτική η ανάγκη κατασκευής καταλληλότερων εξατμισοδεξαμενών.

Ένας επιπλέον παράγοντας που λαμβάνεται υπ' όψιν, όσον αφορά στην διαφυγή αποβλήτων, είναι και οι πιθανές διαρροές από τα τοιχώματα της εξατμισοδεξαμενής. Πολλές από αυτές, πιθανόν, να μην έχουν κατασκευαστεί από κατάλληλα υλικά ή ακόμα και να μην συντηρούνται επαρκώς με αποτέλεσμα την παρουσίαση περατότητας και ακολούθως και την διαρροή των περιεχομένων αποβλήτων στο περιβάλλον. Αν και δεν υπάρχουν διαθέσιμα στοιχεία για να τεκμηριωθεί η παραπάνω άποψη, είναι ένα ενδεχόμενο που έστω και υποθετικά θα πρέπει να λάβουμε υπ' όψιν και να αναζητήσουμε την επαλήθευση ή όχι αυτής της πιθανότητας. Παρότι ο βασικός τρόπος διαφυγής των αποβλήτων είναι η υπερχειλίση λόγω βροχοπτώσεων, η περατότητα των δεξαμενών παραμένει η δεύτερη σημαντικότερη συνιστώσα που ευθύνεται για την ρύπανση του φυσικού περιβάλλοντος από τον κατσίγαρο.

5.2 Μορφολογία του Εδάφους - Χαρακτηριστικά του Κερίτη

Είναι σαφές ότι η μορφολογία του εδάφους στην λεκάνη απορροής του ποταμού Κερίτη παίζει ιδιαίτερο ρόλο στην εξάπλωση των αποβλήτων όταν διαρρεύσουν από τις εξατμισοδεξαμενές. Ο Χάρτης 6.1 (§ 6.2) περιγράφει το υδρογραφικό δίκτυο και την μορφολογία του εδάφους. Ο ποταμός ρέει στο χαμηλότερο υψομετρικό επίπεδο κάτι βέβαια που συμφωνεί και με την κοινή λογική.

Βάσει της μορφολογίας, το έδαφος φαίνεται να συγκλίνει προς την κοίτη του ποταμού, αν και η κλίση του διαφέρει από περιοχή σε περιοχή. Στην νότια περιοχή η κλίση είναι πιο έντονη (πυκνές ισοϋψείς γραμμές), ενώ στην βόρεια περιοχή είναι πιο ομαλή (αραιές ισοϋψείς γραμμές), κάτι που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα υδαρή απόβλητα θα κινηθούν ταχύτερα προς την κοίτη του ποταμού όταν διαφύγουν από ελαιουργεία κοντά στη πηγή, εν συγκρίσει με τα απόβλητα που θα διαφύγουν από τα ελαιουργεία που βρίσκονται κοντά στο σημείο απορροής του ποταμού. Βέβαια, η παρατήρηση αυτή είναι ήσσονος σημασίας, μιας και σχεδόν όλες οι εξατμισοδεξαμενές δεν απέχουν πολύ από τις όχθες του ποταμού, αλλά παρόλα αυτά είναι ένα στοιχείο που δεν πρέπει να παραλείψουμε να αναφέρουμε.

Όσον αφορά στα χαρακτηριστικά του ποταμού γνωρίζουμε ότι η πηγή του βρίσκεται σε υψόμετρο 214 μέτρων. Ο ποταμός εκβάλλει στο Κρητικό Πέλαγος ενώ η διεύθυνσή του είναι σχεδόν από το νότο προς το βορρά. Είναι μόνιμης και όχι εποχιακής ροής με σχετικά μικρή παροχή. Τα νερά του ποταμού χρησιμοποιούνται κυρίως για άρδευση αλλά περιορισμένες ποσότητες χρησιμοποιούνται και για ύδρευση.

Το τελευταίο στοιχείο αποτελεί σημαντική απόδειξη, που θα πρέπει να αναλογιστούμε όσον αφορά στην αποτροπή ρύπανσης του ποταμού, μιας και οι συνέπειες τόσο στην ανθρώπινη υγεία όσο και στις καλλιέργειες, είναι αρκετά σοβαρές.

Ένα στοιχείο ακόμη, που αξίζει να αναφερθούμε, είναι η γεωλογία της περιοχής. Οι γεωλογικοί σχηματισμοί παίζουν σημαντικό ρόλο για την εύνοια κατεΐσδυσης των αποβλήτων στα κατώτερα στρώματα. Είναι γνωστό ότι ο μηχανισμός της κατεΐσδυσης δρα ανταγωνιστικά με αυτόν της επιφανειακής απορροής. Βέβαια, αν και η κατεΐσδυση, πέραν των γεωλογικών χαρακτηριστικών, εξαρτάται και από την κλίση του εδάφους που όπως αναφέραμε είναι σχετικά έντονη, εντούτοις παραμένει ως παράγοντας που θα καθορίσει το ποσοστό των κατακρημνισμάτων (που θα απορρεύσει επιφανειακά) και τελικά και του φαινολικού φορτίου. Ωστόσο, στα

πλαίσια αυτής της πτυχιακής εργασίας, οι μετρήσεις που διενεργήθηκαν αφορούσαν μόνο στα νερά του ποταμού Κερίτη, αγνοώντας το ποσοστό των αποβλήτων που τελικά απόρρευσε στην κοίτη του ποταμού, και δεν ακολούθησαν την καθοδική τους πορεία προς τα βαθύτερα στρώματα, εφ'όσον το επέτρεπαν και οι γεωλογικοί σχηματισμοί.

5.3 Ισχύουσα Νομοθεσία

Το 1975 η Ευρωπαϊκή Οικονομική Κοινότητα θέσπισε την Οδηγία 75/440/Ε.Ο.Κ. [98] για την ποιότητα των επιφανειακών νερών που προορίζονται για πόσιμα. Η Οδηγία αυτή προέβλεπε μεταξύ άλλων και τα όρια διαφόρων παραμέτρων για επιφανειακά νερά που προορίζονται εκτός από ύδρευση (πόσιμα) και για κολύμβηση, διαβίωση ψαριών, καλλιέργεια και αλιεία οστρακοειδών. Τα νερά που προορίζονται για ύδρευση (πόσιμα) διακρίνονταν σε τρεις κατηγορίες (Α1, Α2, και Α3) ανάλογα με τον βαθμό επεξεργασίας που θα υποβάλλονταν πριν διατεθούν προς κατανάλωση. Η κατηγορία Α1 περιλαμβάνει τα νερά που προορίζονται για παραγωγή πόσιμου νερού ύστερα από απλή φυσική επεξεργασία και απολύμανση ιδίως με ταχεία δύλιση και απολύμανση. Η Α2 περιλαμβάνει τα νερά που προορίζονται για παραγωγή πόσιμου νερού ύστερα από κανονική, φυσική και χημική επεξεργασία και απολύμανση (ιδίως με προχλωρίωση, συσσωμάτωση, κροκύδωση, καθίζηση, δύλιση και απολύμανση), ενώ η κατηγορία Α3 περιλαμβάνει νερά που χρειάζονται εντατική φυσική και χημική επεξεργασία όπως επίσης και προχωρημένη απολύμανση. Τα νερά του ποταμού Κερίτη υπάγονται στην κατηγορία Α2. Στην κατηγορία αυτή τα όρια που θεσπίζονται για τις συγκεντρώσεις φαινολών είναι: 1 µg/L (1ppb) και αφορά το επιθυμητό όριο, και 5 µg/L (5ppb) όσον αφορά το ανώτατο επιτρεπτό όριο. Πέραν της συγκέντρωσης των 5 ppb το νερό κρίνεται ως ακατάλληλο προς πόση. Η Οδηγία 75/440/Ε.Ο.Κ. [98] εναρμονίστηκε με το εθνικό δίκαιο της Ελλάδος σύμφωνα με την υπουργική απόφαση 46399/1352 [99]. Η Υπουργική Απόφαση δημοσιεύτηκε στο Φύλλο Εφημερίδος της Κυβερνήσεως (Φ.Ε.Κ.) με αριθμό 438 στις 3 Ιουλίου 1988. Η ίδια αυτή Υπουργική Απόφαση προβλέπει επίσης και την μεθοδολογία που πρέπει κάποιος να ακολουθήσει για τον προσδιορισμό των φαινολών. Οι μεθοδολογίες που προτείνει είναι τέσσερις και μεταξύ αυτών βρίσκεται και η χρωματομετρική μέθοδος

προσδιορισμού φαινολών με 4-αμινοαντιπρίνη η οποία χρησιμοποιήθηκε, με μικρές μετατροπές που όμως δεν επηρέασαν την αξιοπιστία της, και στην παρούσα πτυχιακή εργασία.

Κεφάλαιο 6

Πειραματικό μέρος - Δειγματοληψία

Στο κείμενο που ακολουθεί θα αναφερθούμε στη ανάπτυξη της μεθόδου ανάλυσης των δειγμάτων και στα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυσή τους. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Χημείας και Βιοχημικών Διεργασιών του Τμήματος Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος του Τ.Ε.Ι. Κρήτης, Παράρτημα Χανίων. Υπογραμμίζουμε ότι η μέθοδος προσδιορισμού των φαινολών που χρησιμοποιήθηκε εφαρμόστηκε για πρώτη φορά στο εργαστήριο, και γι' αυτό το λόγο υπήρξε μεγάλη δυσκολία και καταναλώθηκε αρκετός χρόνος έως ότου προσαρμοστεί στην διαθέσιμη υλικοτεχνική υποδομή του εργαστηρίου.

6.1 Μέθοδος Προσδιορισμού Ολικών Φαινολών

Οι φαινόλες προσδιορίζονται ως παράγωγα υδροξειδίου του βενζολίου. Όπως έχει προαναφερθεί οι φαινόλες εμφανίζονται σε αστικά και βιομηχανικά υδατικά απόβλητα, σε επιφανειακά νερά και σε παροχές πόσιμου νερού. Η χλωρίωση τέτοιων νερών μπορεί να προκαλέσει δυσοσμία και το νερό να αποκτήσει δυσάρεστη γεύση λόγω ύπαρξης της χλωροφαινόλης. Η διαδικασία αφαίρεσης των φαινολών από το νερό περιλαμβάνει υπερχλωρίωση, χρήση διοξειδίου του χλωρίου ή χλωροαμίνων, προσθήκη όζοντος και προσρόφηση με ενεργό άνθρακα.

6.1.1 Εισαγωγή στην μέθοδο

1. Επιλογή της Μεθόδου

Οι αναλυτικές διαδικασίες, που αναφέρονται εδώ, χρησιμοποιούν την 4-αμινοαντιπυρίνη χρωματομετρική μέθοδο, η οποία μπορεί να προσδιορίσει τις όρθο- και μέτα- υποκατάστατες φαινόλες, και κάτω από κατάλληλες συνθήκες pH όλες

εκείνες τις πάρα-υποκατεστημένες φαινόλες, στις οποίες το μέρος του υποκαταστάτη είναι καρβοξύλιο, αλογόνο, μεθοξύλιο ή ομάδα σουλφονικού οξέος. Η μέθοδος με την 4-αμινοαντιπυρίνη δε προσδιορίζει τις πάρα-υποκατάστατες φαινόλες, των οποίων τα υποκατάστατα είναι αλκύλια, αρύλια, νιτρικά, βενζόλια, νιτροξο-ενώσεις, ή ομάδες αλδεϋδών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα της τελευταίας ομάδας αποτελούν οι παρα-κρεσόλες, οι οποίες μπορεί να βρίσκονται σε ορισμένα βιομηχανικά απόβλητα όπως και σε ρυπασμένα επιφανειακά νερά.

Η μέθοδος με την 4-αμινοαντιπυρίνη μπορεί να εφαρμοστεί με δύο τρόπους:

i) *Εκχύλιση με χλωροφόρμιο*. Η μέθοδος αυτή προσφέρει υψηλή ευαισθησία και εφαρμόζεται σε δείγματα νερού, τα οποία περιέχουν λιγότερο από 1mg φαινόλης/L και αναπτύσσει χρώμα σε μη-υδατικό διάλυμα.

ii) *Άμεση χρωματογραφία*. Η μέθοδος άμεσης χρωματογραφίας αναπτύσσει το χρώμα σε υδατικό διάλυμα. Επειδή οι σχετικές ποσότητες διαφόρων φαινολικών ενώσεων σε ένα υπό εξέταση δείγμα είναι απρόβλεπτες, δεν είναι δυνατόν να προσδιοριστεί ένα κοινώς αποδεκτό πρότυπο χρώμα που να παρέχεται από μίγμα φαινολικών ενώσεων. Για αυτόν τον λόγο η φαινόλη με μοριακό τύπο (C_6H_5OH) έχει επιλεγεί ως πρότυπο για τις χρωματομετρικές διαδικασίες, οπότε οποιοδήποτε άλλο χρώμα εμφανίζεται με την αντίδραση άλλων φαινολικών ενώσεων καταγράφεται ως φαινόλη. Επειδή ο υποκαταστάτης γενικά μειώνει την απόκριση, η τιμή αυτή αντιπροσωπεύει την ελάχιστη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων.

2. Παρεμποδίσεις

Παρεμποδίσεις όπως αυτές που παρατηρούνται από τα φαινολο-αποσυνθετικά βακτήρια, μπορεί να προκαλέσουν οξείδωση και μείωση των υποκαταστατών, όπως και αύξηση της αλκαλικότητας, και αντιμετωπίζονται με την προσθήκη οξέος (οξύνιση). Μερικά πολύ ρυπασμένα υδατικά απόβλητα απαιτούν ειδικές τεχνικές για την εξάλειψη των παρεμποδίσεων και την ανάκτηση της ποσότητας των φαινολικών ενώσεων.

Οξειδωτικοί παράγοντες όπως το χλώριο και άλλοι παρόμοιοι, ανιχνεύονται κατά την οξύνισή τους με την απελευθέρωση ιωδίου παρουσία ιωδιούχου καλίου (KI). Αν οι οξειδωτικοί παράγοντες δεν απομακρυνθούν, τότε οι φαινολικές ενώσεις θα οξειδώνονται σταδιακά.

Θεικές ενώσεις – Αυτές απομακρύνονται με οξύνιση του pH μέχρι την τιμή 4.0 με φωσφορικό οξύ (H_3PO_4) και γρήγορο αερισμό με ανάδευση. Έτσι εξαλείφονται παρεμποδίσσεις όπως το υδρόθειο (H_2S) και το διοξείδιο του θείου (SO_2).

Πίτσες και έλαια – Απομακρύνονται πραγματοποιώντας μια αλκαλική εκχύλιση ρυθμίζοντας το pH μεταξύ 12 και 12,5 με NaOH υπό μορφή δισκίων. Εκχυλίζουμε τις πίτσες και τα έλαια από υδατικό διάλυμα με 50 mL χλωροφόρμιο ($CHCl_3$). Απομακρύνουμε το στρώμα με την πίσσα και τα έλαια, όπως επίσης και την περίσσεια $CHCl_3$ προς ένα υδατικό στρώμα μέσω θέρμανσης και έπειτα προχωρούμε στην απόσταξη.

3. Προστασία και αποθήκευση των δειγμάτων

Οι φαινόλες σε υδατικά απόβλητα συνήθως γίνονται αντικείμενα βιολογικών και χημικών οξειδώσεων. Γι' αυτό τον λόγο και τα αποθηκεύουμε στη συνέχεια σε θερμοκρασία $4^{\circ}C$ εκτός και αν τα επεξεργαστούμε μέσα σε 4 ώρες από την ώρα που τα συλλέξαμε.

Οξυνίζουμε το δείγμα με 2,0 mL πυκνό H_2SO_4/L . Η οξύνιση των δειγμάτων είναι η διαδικασία που απαιτείται προκειμένου να διατηρηθεί η κατάσταση των δειγμάτων σε αυτή που ήταν κατά την δειγματοληψία. Αν ακολουθήσει οξύνιση των δειγμάτων τότε μπορούμε να επεξεργαστούμε τα αποθηκευμένα δείγματα εντός 28 ημερών από την ημέρα συλλογής τους.

6.1.2 Καθαρισμός των δειγμάτων με απόσταξη

1. Αρχή

Οι φαινόλες αποστάζονται από μη πτητικές ανόθευτες ουσίες. Επειδή η εξάτμιση των φαινολών γίνεται βαθμιαία, ο όγκος που αποστάζεται πρέπει τελικά να εξισωθεί με αυτόν του αρχικού δείγματος.

2. Συσκευές

a) *Συσκευή απόσταξης*, χρησιμοποιήθηκε μια γυάλινη borosilicate συσκευή απόσταξης 1 lit με ψυκτήρα τύπου Graham.

β) *Πεχάμετρο*

3. Αντιδραστήρια

Όλα τα αντιδραστήρια προετοιμάστηκαν χρησιμοποιώντας αποσταγμένο νερό που δεν περιείχε φαινόλες ή χλώριο.

a) *Διάλυμα φωσφορικού οξέος* H_3PO_4 1-9. Αραιώνουμε με νερό 10 mL 85% H_3PO_4 μέχρι τελικό όγκο 100 mL.

β) *Δείκτης πορτοκαλόχρωμο του μεθυλίου.*

γ) *Ειδικά αντιδραστήρια για θολές αποστάξεις:*

1) Θειικό οξύ, H_2SO_4 , 1N

2) Χλωριούχο νάτριο, NaCl.

3) Χλωροφόρμιο, $CHCl_3$ ή διχλωρομεθάνιο, CH_2Cl_2

4) Υδροξείδιο του νατρίου, NaOH 2,5N. Αραιώνουμε 41,7 mL 6N NaOH μέχρι τελικού όγκου 100 mL, ή διαλύουμε σε 100 mL νερό 10 g NaOH υπό μορφή δισκίων.

4. Διαδικασία

i. Αφού μετρήθηκαν 500 mL δείγματος σε γυάλινο ποτήρι ζέσεως και ρυθμίστηκε το pH στο 4,0 (κατά προσέγγιση) με διάλυμα H_3PO_4 χρησιμοποιώντας δείκτη πορτοκαλόχρωμο του μεθυλίου ή πεχάμετρο, μεταφέρθηκαν στην συσκευή απόσταξης. Αν το δείγμα ήταν από πριν αποθηκευμένο όπως περιγράφεται στην προηγούμενη παράγραφο παραλείπεται η προσθήκη H_3PO_4 , γιατί είχε ήδη οξυνιστεί, και ρυθμίζεται το pH στο 4,0 με NaOH 2,5N.

ii. Μετά την απόσταξη 450 mL, σταματάει η διαδικασία της απόσταξης, και όταν σταματήσει και ο βρασμός προστίθενται 50 mL ζεστό αποσταγμένο νερό στην φιάλη απόσταξης και στην συνέχεια επαναλαμβάνεται η διαδικασία απόσταξης ώσπου να συλλεχτούν συνολικά 500 mL.

iii. Μετά από μία απόσταξη θα πρέπει το δείγμα να είναι διαυγές (επαρκώς καθαρό). Εντούτοις, περιστασιακά το δείγμα μπορεί να παραμείνει θολό. Εάν συμβεί αυτό το δείγμα οξυνίζεται ξανά με διάλυμα H_3PO_4 και επαναλαμβάνεται η απόσταξη όπως περιγράφεται στην προηγούμενη παράγραφο. Εάν και μετά την δεύτερη φορά το δείγμα παραμένει θολό επαναλαμβάνεται η διαδικασία εκχύλισης (παρ 4.iv) πριν πραγματοποιηθεί μία επιπλέον απόσταξη του δείγματος.

iv. *Επεξεργασία θολού απεσταγμένου δείγματος.*

Εκχυλίζονται 500 mL του αρχικού δείγματος κατά τα ακόλουθα: Αρχικά Προστίθενται 4 σταγόνες πορτοκαλόχρωμο δείκτη του μεθυλίου και το δείγμα

οξυνίζεται με H_2SO_4 , 1N μέχρι το pH να αποκτήσει τιμή 4,0. Στη συνέχεια μεταφέρεται σε μία διαχωριστική χοάνη και προστίθενται 150 g NaCl. Ανακινείται με 5 διαδοχικές ποσότητες CHCl_3 εκ των οποίων η πρώτη να είναι 40 mL και οι υπόλοιπες τέσσερις από 25 mL η κάθε μία. Μεταφέρεται η στοιβάδα του CHCl_3 σε μία δεύτερη διαχωριστική χοάνη και ανακινείται με τρεις διαδοχικές ποσότητες διαλύματος NaOH 2,5N, εκ των οποίων η πρώτη να είναι 4,0 mL και οι υπόλοιπες δύο από 3,0 mL έκαστη. Στην συνέχεια ενώνονται τα αλκαλικά εκχυλίσματα και θερμαίνονται σε βραστήρα νερού έως ότου απομακρυνθεί το CHCl_3 , ψύχονται και αραιώνονται με αποσταγμένο νερό μέχρι τελικού όγκου 500 mL.

Εναλλακτικά αντί του CHCl_3 μπορεί να χρησιμοποιηθεί και CH_2Cl_2 ιδίως αν σχηματίζονται γαλακτώματα κατά την εκχύλιση του CHCl_3 με NaOH.

6.1.3. Μέθοδος Εκχύλισης με Χλωροφόρμιο

1. Γενικές Πληροφορίες

α) *Αρχή:* Οι φαινόλες που έχουν αποσταχθεί αντιδρούν με τη 4-αμινοαντιπυρίνη σε pH $7,9 \pm 0,1$ παρουσία σιδηροκυανιούχου καλίου για να σχηματιστεί η απόχρωση της αντιπυρίνης. Αυτή η απόχρωση οφείλεται στην εκχύλιση από υδατικό διάλυμα CHCl_3 και η απορροφητικότητα μετρείται σε μήκος κύματος 460 nm. Αυτή η μέθοδος εφαρμόζεται για φαινόλες σε εύρος συγκέντρωσης από 1 $\mu\text{g/L}$ έως και πάνω από 250 $\mu\text{g/l}$ με ευαισθησία 1 $\mu\text{g/L}$.

β) *Παρεμποδίσσεις:* Όλες οι παρεμποδίσσεις εξαλείφονται πλήρως ή μειώνονται στο ελάχιστο εάν το δείγμα οξυνιστεί, αποθηκευτεί και αποσταχτεί σύμφωνα με τις προαναφερθείσες οδηγίες.

γ) *Ελάχιστη ανιχνεύσιμη ποσότητα:* Η ελάχιστη ανιχνεύσιμη ποσότητα φαινόλης σε καθαρά δείγματα, που δεν περιέχουν παρεμποδιστικές ουσίες, είναι 0,5 μg όταν πραγματοποιείται εκχύλιση 25mL CHCl_3 με χρήση κυψελίδας 5cm ή όταν πραγματοποιείται εκχύλιση 50mL CHCl_3 με χρήση κυψελίδας 10 cm κατά την διαδικασία της φωτομετρικής μέτρησης. Αυτή η ποσότητα αντιστοιχεί σε 1 μg φαινόλης/L σε 500 mL απόσταξης.

2. Εξοπλισμός-Όργανα

- α) *Φωτομετρικός Εξοπλισμός:* Ένα φασματοφωτόμετρο για χρήση σε μήκος κύματος 460 nm εξοπλισμένο με ειδικές κυψελίδες απορρόφησης που να παρέχουν διαδρομές φωτός από 1 cm έως 10 cm, ανάλογα με την απορρόφηση του χρώματος των διαλυμάτων και τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του φασματοφωτόμετρου. Για τις μετρήσεις του πειράματος χρησιμοποιήσαμε φασματοφωτόμετρο SHIMADZU UV-VIS mini 1240 με χρήση υάλινης κυψελίδας 1-cm διαδρομής φωτός .
- β) *Φιλτροχοάνη:* Τύπου Buchner.
- γ) *Χαρτί διήθησης:* Εναλλακτικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί κατάλληλο διηθητικό χαρτί 11-cm για την διήθηση των εκχυλισμάτων CHCl_3 αντί της χοάνης Buchner και του άνυδρου Na_2SO_4 .
- δ) *Πεχάμετρο.*
- ε) *Χοάνη διαχωρισμού:* Όγκου 1000 mL, με γυάλινους φραγμούς στο κάτω μέρος και στρόφιγγες κατασκευασμένες από τεφλόν (TFE). Απαιτούνται τουλάχιστον οκτώ χοάνες.

3. Πρότυπα Διαλύματα και Αντιδραστήρια

Όλα τα διαλύματα προετοιμάζονται με αποσταγμένο νερό που δεν περιέχει ίχνη από φαινόλες και χλώριο.

- α) *Μητρικό διάλυμα φαινόλης:* Διαλύονται 100 mg φαινόλης σε φρέσκο απεσταγμένο νερό (που έχει βράσει και στην συνέχεια ψυχθεί), και αραιώνονται μέχρι τελικού όγκου 100 mL. Συνήθως αυτή η άμεση ζύγιση αποδίδει ένα πρότυπο διάλυμα. Εάν απαιτείται μεγαλύτερη ακρίβεια μπορεί να πραγματοποιηθεί βαθμονόμηση με τον ακόλουθο τρόπο:

- 1) Σε κωνική γυάλινη φιάλη των 500 mL μεταφέρονται 100 mL νερό και προστίθενται 50,0 mL μητρικού διαλύματος φαινόλης συγκέντρωσης και 10,0 mL διαλύματος βρωμικού-βρωμίου (bromate-bromide). Αμέσως μετά προστίθενται 5 mL πυκνού HCl και γίνεται χαλαρή ανάδευση. Εάν το καφέ χρώμα του ελεύθερου βρωμίου που παράγεται δεν παραμένει σταθερό, τότε προστίθεται σε δόσεις των 10,0 mL bromate-bromide μέχρι αυτό να συμβεί. Αφήνεται το περιεχόμενο της φιάλης να ηρεμήσει για περίπου 10 λεπτά και προστίθεται κατά προσέγγιση 1 g KI. Συνήθως απαιτούνται τέσσερις δόσεις διαλύματος bromate-bromide, αν το φαινολικό διάλυμα εμπεριέχει 1000 mg φαινόλης/L.

- 2) Το πρότυπο διάλυμα αναφοράς (blank) ετοιμάζεται με τον ίδιο ακριβώς τρόπο, δηλαδή χρησιμοποιώντας 150 mL απεσταγμένο νερό και 10,0 mL διαλύματος bromate-bromide. Ογκομετρούνται τόσο το πρότυπο αναφοράς (blank) όσο και το μητρικό διάλυμα με θειοθειικό νάτριο 0,025M χρησιμοποιώντας και δείκτη αμυλούχου διαλύματος.
- 3) Η συγκέντρωση του μητρικού διαλύματος της φαινόλης υπολογίζεται όπως ακολουθεί:

$$\text{mg φαινόλης/L} = 7,842 [(A \times B) - \Gamma]$$

όπου:

A = Ο όγκος σε mL του θειοθειικού νατρίου που χρησιμοποιήθηκαν στο πρότυπο διάλυμα αναφοράς (blank)

B = Ο όγκος σε mL του διαλύματος bromate-bromide που χρησιμοποιήθηκε στο μητρικό διάλυμα φαινόλης διαιρούμενος δια του 10

Γ = Ο όγκος σε mL του θειοθειικού νατρίου που χρησιμοποιήθηκε στο μητρικό διάλυμα φαινόλης

β) *Ενδιάμεσο διάλυμα φαινόλης:* Αραιώνεται 1,00 mL διαλύματος μητρικού διαλύματος φαινόλης σε φρέσκο αποσταγμένο νερό που έχει βράσει και στην συνέχεια ψυχθεί, και αραιώνεται μέχρι τελικού όγκου 100 mL. 1 mL = 10,0 μg φαινόλη. Το διάλυμα αυτό ετοιμάζεται αυθημερόν.

γ) *Πρότυπο διάλυμα φαινόλης:* Αραιώνονται 50,0 mL ενδιάμεσου διαλύματος φαινόλης σε 500 mL με φρέσκο αποσταγμένο νερό που έχει βράσει και στην συνέχεια ψυχθεί. 1 ml = 1,0 μg φαινόλη. Το διάλυμα ετοιμάζεται εντός 2 ωρών πριν από την χρήση.

δ) *Διάλυμα bromate-bromide:* Διαλύονται 2,784 g άνυδρου KBrO₃ σε απεσταγμένο νερό, προστίθεται 10,0 g κρυσταλλικού KBr, διαλύονται και αραιώνονται μέχρι τελικού όγκου 1000 mL.

ε) *Υδροχλωρικό οξύ:* HCl πυκνό

στ) *Πρότυπο θειοθειικό νάτριο για ογκομέτρηση:* 0,025M.

ζ) *Αμυλούχο διάλυμα*

η) *Υδροξείδιο του αμμωνίου, NH₄OH, 0,5N:* Αραιώνονται 35 mL φρέσκου και πυκνού NH₄OH μέχρι τελικού όγκου 1 L με απεσταγμένο νερό.

- θ) *Ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικού άλατος*: Διαλύονται 104,5 g K_2HPO_4 και 72,3 g KH_2PO_4 σε απεσταγμένο νερό και αραιώνονται μέχρι τελικού όγκου 1 L. Το pH πρέπει να είναι 6,8.
- ι) *Διάλυμα 4-αμινοαντιπυρίνης*: Διαλύονται 2,0 g 4-αμινοαντιπυρίνη σε απεσταγμένο νερό και αραιώνονται μέχρι τελικού όγκου 100 mL. Το διάλυμα αυτό προετοιμάζεται αυθημερόν.
- κ) *Διάλυμα σιδηροκυανιούχου καλίου*: Διαλύουμε 8,0 g $K_3Fe(CN)_6$ σε νερό και αραιώνουμε μέχρι τελικού όγκου 100 mL. Το διάλυμα διηθείται και αποθηκεύεται σε γυάλινο δοχείο καφέ χρώματος. Το διάλυμα αυτό προετοιμάζεται εβδομαδιαίως.
- λ) *Χλωροφόρμιο*: $CHCl_3$.
- μ) *Θεικό νάτριο*: Άνυδρο Na_2SO_4 σε κόκκους.
- ν) *Ιωδιούχο κάλιο*: KI σε κρυστάλλους.

4. Διαδικασία

Συνήθως χρησιμοποιείται η διαδικασία ακόλουθη α, εντούτοις, σε σποραδικές περιπτώσεις χρησιμοποιείται και η διαδικασία β.

α) Τοποθετούνται 500 mL απεσταγμένου δείγματος ή πρότυπου διαλύματος αναφοράς ή η κατάλληλη δόση που δεν θα περιέχει περισσότερο από 50 μ g φαινόλης αραιωμένα σε 500 mL, σε ποτήρι ζέσεως 1 L. Ετοιμάζονται 500 mL πρότυπου διαλύματος αναφοράς (blank) απεσταγμένου νερού και μια σειρά από 500 mL πρότυπων διαλυμάτων φαινόλης που να περιέχουν 5, 10, 20, 30, 40 και 50 μ g φαινόλης έκαστο, με συγκεντρώσεις 10, 20, 40, 60, 80 και 100 ppb αντίστοιχα.

Η επεξεργασία του δείγματος, του πρότυπου διαλύματος αναφοράς (blank) και των πρότυπων διαλυμάτων πραγματοποιείται κατά τον ακόλουθο τρόπο: Προστίθενται 12,0 mL NH_4OH 0,5N και αμέσως ρυθμίζεται το pH στο $7,9 \pm 0,1$ με ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικού άλατος. Υπό ορισμένες συνθήκες μπορεί να απαιτείται υψηλότερη τιμή για το pH. Χρειάζεται περίπου 10 mL ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικού άλατος. Το διάλυμα μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη και προστίθενται 3,0 mL διαλύματος 4-αμινοαντιπυρίνη, αναδεύεται καλά και προστίθενται 3,0 mL διαλύματος $K_3Fe(CN)_6$ αναδεύεται καλά και το μίγμα αφήνεται 15 min για να εμφανιστεί το χρώμα. Το διάλυμα πρέπει να είναι διαυγές με ανοιχτό κίτρινο χρώμα.

Εκχυλίζεται αμέσως με CHCl_3 χρησιμοποιώντας 25 mL για κυψελίδα οπτικής διαδρομής 1 έως 5 cm και 50 mL για κυψελίδα οπτικής διαδρομής 10 cm. Ανακινείται η διαχωριστική χοάνη τουλάχιστον 10 φορές και αφού αφηθεί το CHCl_3 να καθιζάνει, ανακινείται άλλες 10 φορές και το μίγμα αφήνεται να καθιζάνει πάλι. Διηθείται κάθε εκχύλισμα CHCl_3 με χαρτί διήθησης ή με φιλτροχοάνη που περιέχει 5g στρώματος άνυδρου Na_2SO_4 . Τα ξηρά εκχυλίσματα συλλέγονται σε καθαρές κυψελίδες για τις μετρήσεις της απορρόφησης. (δεν προστίθεται περισσότερο CHCl_3 και δεν ξεπλένονται ούτε το διηθητικό χαρτί ούτε οι φιλτροχοάνες με CHCl_3).

Αρχικά το φασματοφωτόμετρο μηδενίζεται στον αέρα σε μήκος κύματος 460 nm, κατόπιν διαβάζεται η απορρόφηση του δείγματος, των πρότυπων και του προτύπου αναφοράς (blank) στα 460 nm. Στη συνέχεια χαράζεται η γραφική παράσταση της απορρόφησης συναρτήσει της συγκέντρωσης της φαινόλης σε μικρογραμμάρια. Κατασκευάζεται μια ξεχωριστή καμπύλη βαθμονόμησης σε κάθε νέα φωτομέτρηση και ελέγχεται κάθε καμπύλη περιοδικά για την επιβεβαίωση της επαναληψιμότητας. Από την κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης υπολογίζεται η συγκέντρωση της φαινόλης στο δείγματος.

β) Σε μη τακτικές αναλύσεις προετοιμάζεται μόνο ένα πρότυπο διάλυμα φαινόλης. Ετοιμάζονται 500 mL πρότυπου διαλύματος φαινόλης έτσι ώστε να προσεγγίζεται η φαινόλη που περιέχεται στην ποσότητα του πραγματικού δείγματος που χρησιμοποιείται για την τελική ανάλυση. Επίσης ετοιμάζεται πρότυπο διάλυμα αναφοράς (blank) 500 mL απεσταγμένου νερού.

Η διαδικασία συνεχίζεται όπως περιγράφεται στην προηγούμενη παράγραφο 4.α.

5. Υπολογισμοί

α) Για την διαδικασία α :

$$\mu\text{g φαινόλης/L} = A/B \times 1000$$

όπου: A = Η μάζα της φαινόλης σε μg στο δείγμα, από την καμπύλη βαθμονόμησης και

B = Ο όγκος σε mL του πραγματικού δείγματος.

β) Για την διαδικασία β, υπολογίζεται η περιεχόμενη φαινόλη του πραγματικού δείγματος ως εξής :

$$\mu\text{g φαινόλης/L} = (\Gamma \times \Delta \times 1000) / (E \times Z)$$

όπου: Γ = Η μάζα σε μg του πρότυπου διαλύματος φαινόλης,

Δ = Η καταγραφόμενη απορροφητικότητα του δείγματος,

E = Η καταγραφόμενη απορροφητικότητα του πρότυπου διαλύματος φαινόλης

Z = Ο όγκος σε mL του πραγματικού δείγματος.

6. Ακρίβεια και Εγκυρότητα

Δεδομένου ότι η τιμή της «φαινόλης» βασίζεται στην $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, αυτή η μέθοδος αποδίδει μόνο κατά προσέγγιση και έτσι καταγράφεται η ελάχιστη ποσότητα φαινόλης. Αυτό συμβαίνει διότι οι διάφορες φαινόλες που μπορεί να περιέχονται στο δείγμα αντιδρούν διαφορετικά με την 4-αμινοαντιπυρίνη, σύμφωνα κάθε φορά, με τον τύπο της παρούσας φαινόλης.

Σε μια έρευνα 40 απεσταγμένων υδατικών αποβλήτων που αναλύθηκαν εις διπλούν υπήρχαν συγκεντρώσεις από 0,02 έως και 6,4 mg/L με μέση σχετική τυπική απόκλιση ± 12 %. Τα αποτελέσματα δεν είναι μεγάλης ακρίβειας σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις.

6.1.4 Άμεση φωτομετρική μέθοδος

1. Αρχή

α) Αρχή: Τα αποσταγμένα δείγματα φαινολικών ενώσεων αντιδρούν με την 4-αμινοαντιπυρίνη σε pH $7,9 \pm 0,1$ παρουσία σιδηροκυανιούχου καλίου για να σχηματιστεί η απόχρωση της αντιπυρίνης. Αυτή η απόχρωση παραμένει σε υδατικό διάλυμα και η απορρόφηση μετριέται στα 500 nm.

β) Παρεμποδίσεις: Οι παρεμποδίσεις εξαλείφονται πλήρως ή μειώνονται στο ελάχιστο χρησιμοποιώντας το απόσταγμα από την πρωταρχική διαδικασία απόσταξης.

γ) Ελάχιστη ανιχνεύσιμη ποσότητα: Αυτή η μέθοδος έχει μικρότερη ευαισθησία από την μέθοδο εκχύλισης με χλωροφόρμιο. Η ελάχιστη ανιχνεύσιμη ποσότητα, όταν χρησιμοποιηθεί κυψελίδα οπτικής διαδρομής 5 cm, είναι 10,0 μg φαινόλης σε 100 mL αποστάγματος.

2. Εξοπλισμός-Όργανα

- α) *Φωτομετρικός εξοπλισμός*: Φασματοφωτόμετρο εξοπλισμένο με κυψελίδες που να παρέχουν διαδρομή φωτός από 1 έως 5 cm, για χρήση στα 500 nm.
- γ) *Πεχάμετρο*

3. Αντιδραστήρια

Ομοίως με την παράγραφο 6.1.3.3.

4 Διαδικασία

Τοποθετούνται 100 mL αποστάγματος ή μια ποσότητα που να μην περιέχει περισσότερο από 0,5 mg φαινόλης και αραιώνονται μέχρι τελικού όγκου 100 mL σε ποτήρι ζέσεως 250 mL.

Ετοιμάζονται, το πρότυπο αναφοράς (blank) όγκου 100 mL αποσταγμένου νερού και μία σειρά πρότυπων φαινολικών διαλυμάτων των 100 mL που να περιέχουν 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, και 0,5 mg φαινόλης. Οι τελικές συγκεντρώσεις των προτύπων διαλυμάτων θα είναι 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 και 5,0 ppm, αντίστοιχα. Ο χειρισμός του πρότυπου διαλύματος αναφοράς (blank), του δείγματος και των πρότυπων διαλυμάτων πραγματοποιήθηκε με τον ακόλουθο τρόπο:

Αρχικά προστίθενται 2,5 mL διαλύματος NH_4OH 0,5N και ρυθμίζεται αμέσως το pH στο $7,9 \pm 0,1$ με ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικού άλατος. Μετά προστίθεται 1,0 mL διαλύματος 4-αμινοαντιπυρίνη, το διάλυμα ανακινείται καλά, και στη συνέχεια προστίθεται 1,0 mL διαλύματος $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ και ανακινείται ξανά. Ο χρόνος που απαιτείται για να σταθεροποιηθεί το χρώμα του διαλύματος είναι 15 λεπτά.

Γίνεται καλή πλύση της κυψελίδας με απιονισμένο νερό και μετά πληρώνεται με το πρότυπο αναφοράς (blank) και μηδενίζεται το φασματοφωτόμετρο σε μήκος κύματος 500 nm. Ο μηδενισμός του οργάνου είναι απαραίτητος για να διασφαλίσουμε ότι η απορρόφηση, που θα καταγραφεί στα πρότυπα και στα δείγματα, θα οφείλεται μόνο στην παρουσία της φαινόλης και όχι άλλων συστατικών του διαλύματος. Πρώτα καταγράφεται η απορρόφηση των προτύπων διαλυμάτων, από το αραιότερο προς το πυκνότερο (μείωση σφαλμάτων όταν χρησιμοποιείται η ίδια κυψελίδα) και μετά των δειγμάτων, στο μήκος κύματος των 500 nm.

5. Υπολογισμοί

α) Χρήση της καμπύλης βαθμονόμησης: Το περιεχόμενο της φαινόλης του δείγματος προσδιορίζεται από τις φωτομετρικές καταγραφές χαράσσοντας την καμπύλη βαθμονόμησης σύμφωνα με τις οδηγίες της παραγράφου 6.1.3.4.α.

$$\text{mg φαινόλης/L} = A/B \times 1000$$

όπου: A = Η μάζα της φαινόλης στο δείγμα σε mg, από την καμπύλη βαθμονόμησης
B = Ο όγκος σε mL του πραγματικού δείγματος.

β) Χρήση απλού πρότυπου διαλύματος φαινόλης:

$$\text{mg φαινόλης/L} = (\Gamma \times \Delta \times 1000) / (E \times Z)$$

όπου: Γ = Η μάζα σε mg του πρότυπου διαλύματος φαινόλης,

Δ = Η μετρούμενη απορρόφηση του δείγματος,

E = Η μετρούμενη απορρόφηση του πρότυπου διαλύματος φαινόλης και

Z = Ο όγκος σε mL του πραγματικού δείγματος.

6. Ακρίβεια και εγκυρότητα

Ακρίβεια και η αμεροληψία δεν δίνονται για αυτή την μέθοδο.

6.1.5 Παρατηρήσεις σχετικά με την μεθοδολογία

Η μεθοδολογία προσδιορισμού ολικών φαινολών με την μέθοδο εκχύλισης με χλωροφόρμιο που αναπτύξαμε στις προηγούμενες παραγράφους είναι σε πλήρη συμφωνία με αυτή που συστήνεται στην βιβλιογραφία [100] και αφορά σε δείγματα και πρότυπα όγκου 500 mL. Το εργαστήριο δεν είχε διαθέσιμα σκεύη για την πραγματοποίηση της μεθοδολογίας όπως ακριβώς περιγράφεται έτσι κάναμε αναγωγή των ποσοτήτων (μαζών και όγκων) ώστε η μεθοδολογία να προσαρμοστεί ποσοτικά σε διαλύματα (πρότυπα και δείγματα) όγκου 150 mL ενώ οι πειραματικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με την μέθοδο εκχύλισης με χλωροφόρμιο μιας και αυτή παρείχε μεγαλύτερη αξιοπιστία συγκρινόμενη με την άμεση φωτομετρική μέθοδο.

Έτσι λοιπόν χρησιμοποιήσαμε 3,6 mL NH_4OH 0,5N αντί για 12 mL, για την ρύθμιση του pH. Προσθέσαμε 0,9 mL διαλύματος 4-αμινοαντιπυρίνη και διαλύματος $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ αντί για 3,0 mL. Εκχυλίσαμε με 7,5 mL χλωροφόρμιο αντί για 25 mL ενώ η φασματοφωτομέτρηση πραγματοποιήθηκε με χρήση κυψελίδας φωτεινής διαδρομής 1,00 cm. Τα πρότυπα που παρασκευάσαμε είχαν συγκεντρώσεις 0, 10, 20, 40, 60, 80 και 100 ppb. Τα σκεύη που χρησιμοποιήσαμε ανταποκρίνονταν σε όγκους διαλυμάτων 150 mL.

Σε όλες τις μετρήσεις απορρόφησης είχαμε συστηματικό σφάλμα ($E=0,080$) οφειλόμενο στην κυψελίδα. Την τιμή αυτή την αφαιρούσαμε πάντα από τους υπολογισμούς.

6.2 Δειγματοληψία

Η δειγματοληψία κάλυψε όλο το μήκος του ποταμού Κερίτη που φαίνεται στο χάρτη 6.1. Τα σημεία δειγματοληψίας ήταν 6 και επιλέχθηκαν έτσι ώστε να είναι αμέσως μετά από γνωστά ελαιουργεία. Η επιλογή αυτή αυξάνει την πιθανότητα για ανίχνευση φαινολών σε περίπτωση που υπήρχαν (οφειλόμενες στην απόθεση ή έκχυση αποβλήτων στην κοίτη του ποταμού).

Τα σημεία προσδιορίζονται στις εξής περιοχές:

Σημείο 1°. Πηγή. 500 μέτρα μετά το χωρίο Μεσκλά.

Σημείο 2°. 300 m μετά το χωρίο Μεσκλά.

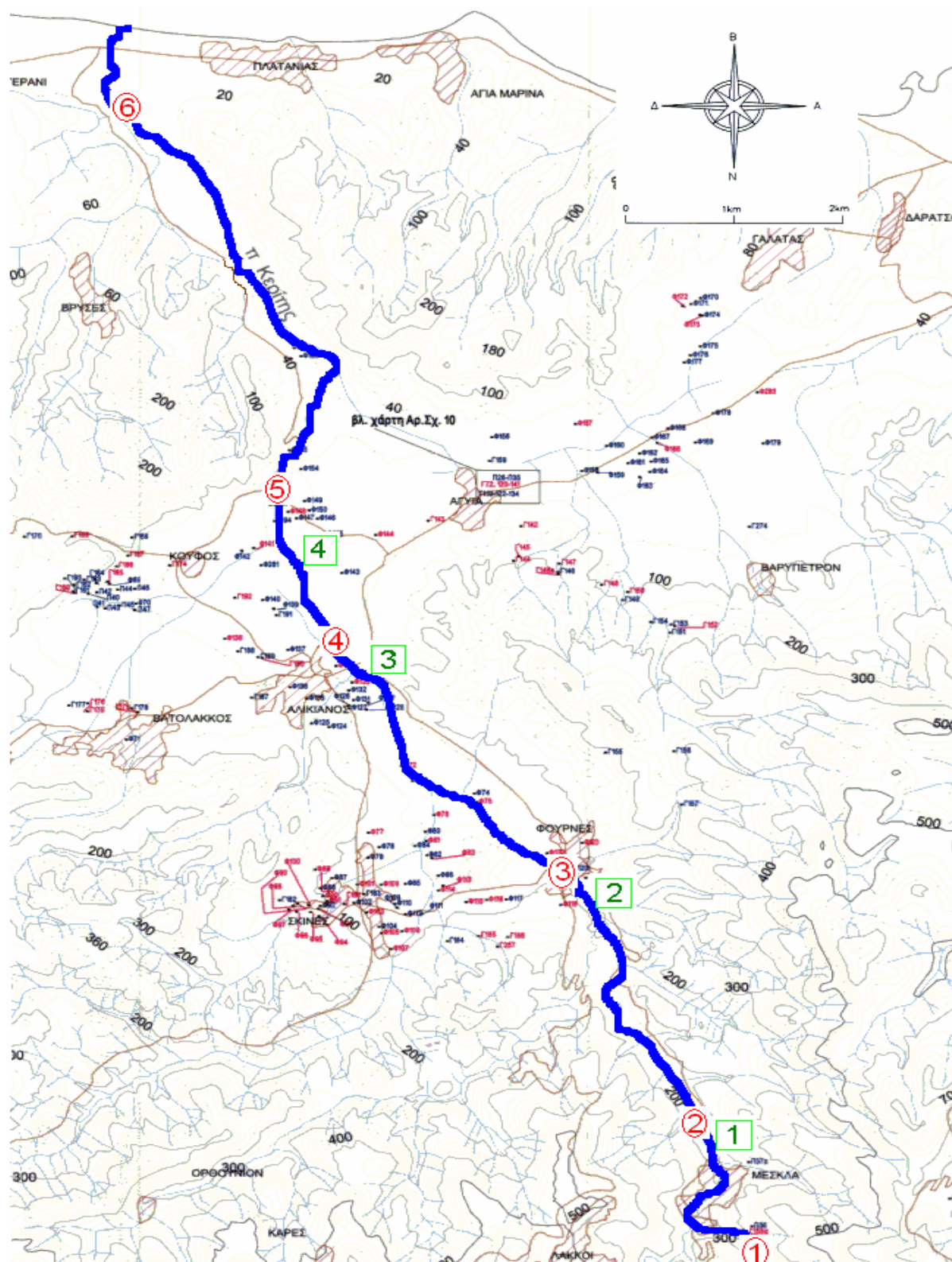
Σημείο 3°. Γέφυρα Φουρνέ.

Σημείο 4°. Γέφυρα Αλικιανού (200 μέτρα μετά τη γέφυρα)

Σημείο 5°. Γέφυρα στην ενδιάμεση περιοχή Αγυιάς-Πατελάρι.

Σημείο 6°. Πλατανιάς 500 μέτρα πριν τις εκβολές.

Οι δειγματοληψίες επαναλαμβανόταν ανά μήνα (κατά προσέγγιση) και κάλυψαν μια χρονική περίοδο επτά μηνών (Οκτώβριος 2004 έως Απρίλιος 2005). Η συλλογή των δειγμάτων γινόταν από το μέσο της κοίτης (ή εάν αυτό ήταν αδύνατο από σημείο με κανονική ροή) και όχι από τις όχθες του ποταμού. Ο όγκος των δειγμάτων ήταν 1 L. Στο 6° σημείο δειγματοληψίας έχουμε αραίωση του δείγματος λόγω εισροής υδάτων από την λίμνη της Αγυιάς στην ίδια κοίτη (βλέπε Χάρτη Π III – Παράρτημα III).



Χάρτης 6.1. Υδρολογικός χάρτης της κοίτης του ποταμού Κερίτης. Η κοίτη του ποταμού φαίνεται με την έντονη μαύρη γραμμή. Τα σημεία δειγματοληψίας από 1 έως 6 επισημαίνονται στη κοίτη του ποταμού, εντός των κυκλικών περιγραμμάτων, ενώ τα ελαιουργεία της περιοχής είναι τέσσερα και επισημαίνονται με τετράγωνα περιγράμματα.

- 1^η Δειγματοληψία. 30 Οκτωβρίου 2004. Συλλογή δειγμάτων όγκου 1 L από όλα τα σημεία.

Παρατήρηση: Στο σημείο 4 η ροή του ποταμού ήταν πολύ χαμηλή λόγω της πλάτυνσης της κοίτης και η συλλογή του δείγματος πραγματοποιήθηκε με δυσκολία, η ποιότητά του ελέγχεται γιατί σε αρκετά σημεία τα νερά διατηρούσαν σχεδόν στάσιμη κατάσταση.

- 2^η Δειγματοληψία. 12 Δεκεμβρίου 2004. Συλλογή δειγμάτων όγκου 1 L από όλα τα σημεία.

Παρατηρήσεις : Η παροχή της πηγής του ποταμού ήταν κανονική ενώ η ροή του ποταμού αυξημένη. Αυτό οφείλεται στην απορροή των επιφανειακών υδάτων λόγω της βροχόπτωσης των δύο προηγούμενων ημερών. Η οξύνιση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε την επόμενη ημέρα και όχι μετά από 4 ώρες σύμφωνα με την μεθοδολογία.

- 3^η Δειγματοληψία. 15 Ιανουαρίου 2005. Συλλογή δειγμάτων όγκου 1 L από όλα τα σημεία

Παρατήρηση: Αυξημένη παροχή καθ'όλο το μήκος του ποταμού λόγω βροχοπτώσεων.

- 4^η Δειγματοληψία. 20 Φεβρουαρίου 2005. Συλλογή δειγμάτων όγκου 1 L από όλα τα σημεία.

Παρατήρηση: Ο εποχιακός ποταμός (ρέμα) που απορρέει στην πηγή είχε κανονική ροή με αποτέλεσμα το νερό της κοίτης να είναι μίξη αυτού της πηγής και του ρέματος. Δεχόμαστε όμως ότι το νερό του ρέματος δεν περιέχει φαινόλες γιατί δεν υπάρχουν ελαιουργεία κατά μήκος της κοίτης του.

- 5^η Δειγματοληψία. 20 Μαρτίου 2005. Συλλογή δειγμάτων όγκου 1 L από όλα τα σημεία.

Παρατήρηση: Στα σημεία δειγματοληψίας 3,4,5 και 6 υπήρχε έντονη οσμή από τον κατσίγαρο.

- 6^η Δειγματοληψία. 24 Απριλίου 2005. Συλλογή δειγμάτων όγκου 1 L από όλα τα σημεία.

Παρατήρηση: Μειωμένη ροή του ποταμού καθ'όλο το μήκος του.

Τα δείγματα συλλέγονταν σε γυάλινα σκουρόχρωμα μπουκάλια τα οποία εκ των προτέρων είχαν ξεπλυθεί καλά με απιονισμένο νερό και επιπλέον ακριβώς πριν την συλλογή του δείγματος ξεπλένονταν με νερό του ποταμού από το σημείο δειγματοληψίας. Τα δείγματα μετά την συλλογή τους επεξεργαζόταν και φυλασσόταν σύμφωνα με τη μεθοδολογία (§ 6.1). Ακολουθούσε οξύνιση των δειγμάτων με πυκνό H₂SO₄ και διατήρησή των σε θερμοκρασία 4 °C μέχρι την ημέρα της ανάλυσής των.

Κεφάλαιο 7

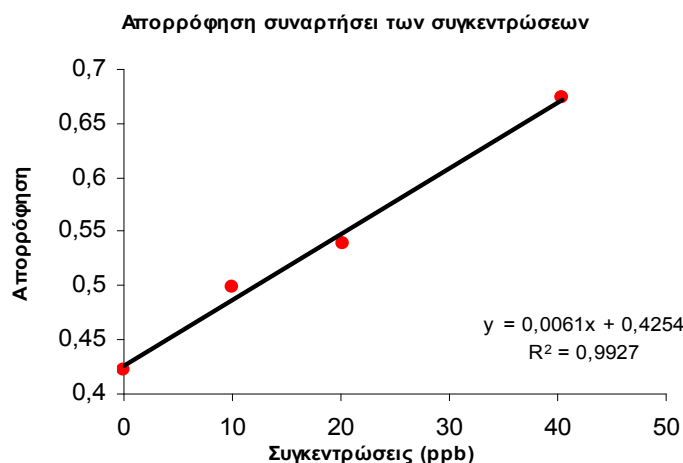
Παρουσίαση των αποτελεσμάτων – Αξιολόγηση της μεθόδου – Έλεγχος απωλειών.

Η ανάλυση όλων των δειγμάτων και οι συνθήκες κάτω από τις οποίες ολοκληρώθηκε αποτελούν το κυρίως μέρος του Κεφαλαίου 7. Επίσης, αναφέρεται αναλυτικά η μεθοδολογία που εφαρμόστηκε για την αξιολόγηση της μεθόδου (Student's method), όπως επίσης και η μέθοδος που αναπτύχθηκε για τον έλεγχο απωλειών φαινολών που παρατηρείται κατά την διαδικασία απόσταξης των δειγμάτων.

7.1 Ανάλυση Δειγμάτων

Δειγματοληψία 30 Οκτωβρίου 2004.

Η ανάλυση των δειγμάτων έγινε σύμφωνα με τη κάτωθι καμπύλη αναφοράς. Η καμπύλη αναφοράς αφορούσε πρότυπα διαλύματα φαινόλης 0, 10, 20 και 40 ppb. Η επεξεργασία των προτύπων και των δειγμάτων πριν την ανάλυση έγινε σύμφωνα με την μεθοδολογία εκχύλισης με χλωροφόρμιο. Τα πρότυπα όπως και τα δείγματα είχαν όγκο 150 mL.

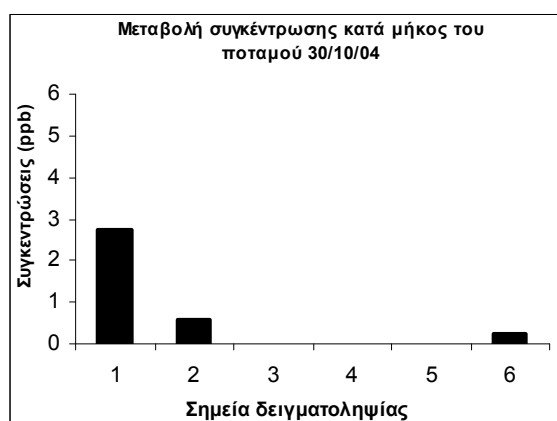


Διάγραμμα 7.1.1. Καμπύλη αναφοράς προτύπων για την ανάλυση των δειγμάτων της δειγματοληψίας στις 30/10/04.

Πίνακας 7.1.1. Απορρόφηση των προτύπων συναρτήσει των συγκεντρώσεων και τιμές συγκεντρώσεων των δειγμάτων βάσει της καμπύλης αναφοράς των προτύπων.

	Πρότυπα διαλύματα				Δείγματα					
	0	10	20	40	1	2	3	4	5	6
ppb	0	10	20	40	2.72	0.59	0.00	0.00	0.00	0.26
abs	0.422	0.498	0.539	0.674	0.442	0.429	0.424	0.413	0.420	0.427

Οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων υπολογίστηκαν από τη εξίσωση του γραφήματος μετά την μέτρηση της απορρόφησής τους.



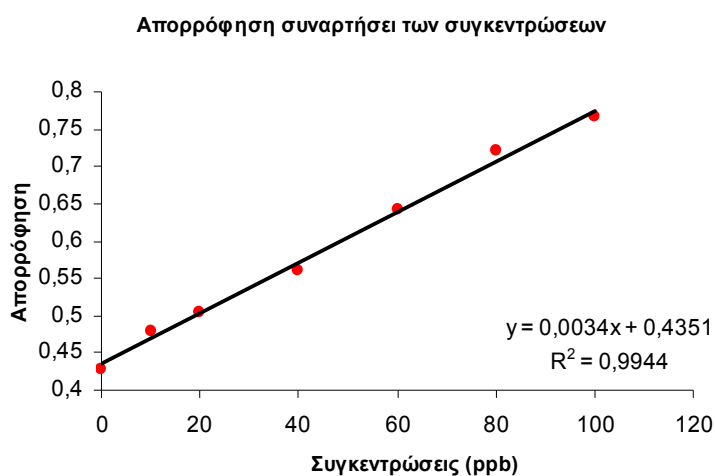
Γράφημα 7.1.1. Τιμές φαινολικών συγκεντρώσεων σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας κατά την δειγματοληψία στις 30/10/04.

Παρατηρήσεις: Το δείγμα του σημείου 1 αναλύθηκε μετά το πέρας των 28 ημερών όπως προβλέπεται από τη μέθοδο.

Συμπεράσματα : Ο ποταμός Κερίτης δεν παρουσιάζει συγκεντρώσεις φαιολών. Το νερό της πηγής έχει την υψηλότερη συγκέντρωση αλλά η τιμή της παραμένει εντός των ορίων που είναι 5 ppb. Ωστόσο, χρειάζεται να γίνει περαιτέρω διερεύνηση για την πιθανή προέλευση συγκεντρώσεων φαινόλης στα νερά της πηγής.

Δειγματοληψία 12 Δεκεμβρίου 2004.

Η ανάλυση των δειγμάτων έγινε σύμφωνα με τη κάτωθι καμπύλη αναφοράς. Η καμπύλη αναφοράς αφορούσε πρότυπα διαλύματα φαινόλης 0, 10, 20, 40, 60, 80 και 100 ppb. Η επεξεργασία των προτύπων και των δειγμάτων πριν την ανάλυση έγινε σύμφωνα με την μεθοδολογία. Τα πρότυπα όπως και τα δείγματα είχαν όγκο 150 mL.

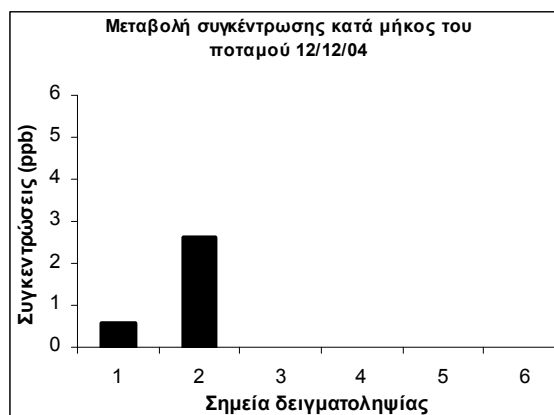


Διάγραμμα 7.1.2. Καμπύλη αναφοράς προτύπων για την ανάλυση των δειγμάτων της δειγματοληψίας στις 12/12/04.

Πίνακας 7.1.2. Απορρόφηση των προτύπων συναρτήσει των συγκεντρώσεων και τιμές συγκεντρώσεων των δειγμάτων βάσει της καμπύλης αναφοράς των προτύπων.

	Πρότυπα διαλύματα							Δείγματα					
								1	2	3	4	5	6
ppb	0	10	20	40	60	80	100	0,56	2,61	0,0	0,0	0,0	0,0
abs	0,427	0,480	0,505	0,560	0,642	0,720	0,767	0,437	0,444	0,431	0,420	0,434	0,428

Οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων υπολογίστηκαν από τη εξίσωση του γραφήματος μετά την μέτρηση της απορρόφησής τους.



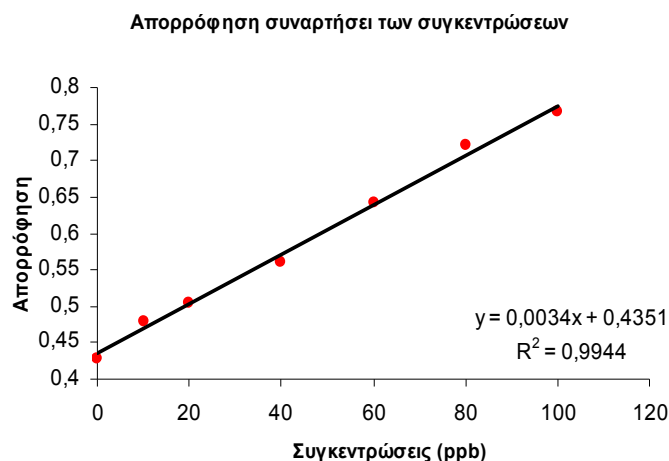
Γράφημα 7.1.2. Τιμές φαινολικών συγκεντρώσεων σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας κατά την δειγματοληψία στις 12/12/04.

Παρατηρήσεις: Για κάθε σημείο πραγματοποιήθηκε τριπλή ανάλυση οπότε η μετρούμενη απορρόφηση αποτελεί το μέσο όρο και των τριών τιμών. Η τριπλή ανάλυση πραγματοποιήθηκε για την επιβεβαίωση της επαναληψιμότητας της μεθόδου.

Συμπεράσματα: Ο ποταμός Κερίτης δεν παρουσιάζει συγκεντρώσεις φαινολών. Το νερό του σημείου 2 έχει την υψηλότερη συγκέντρωση αλλά παρόλα αυτά, η τιμή της παραμένει εντός των ορίων που είναι 5 ppb. Το σημείο δειγματοληψίας 2 βρίσκεται 200 περίπου μέτρα μετά από ελαιοτριβείο το οποίο εδρεύει ακριβώς στις όχθες του ποταμού και κατά την ημερομηνία δειγματοληψίας βρισκόταν εν πλήρη λειτουργία.

Δειγματοληψία 15 Ιανουαρίου 2005.

Η ανάλυση των δειγμάτων έγινε σύμφωνα με τη κάτωθι καμπύλη αναφοράς. Η καμπύλη αναφοράς αφορούσε πρότυπα διαλύματα φαινόλης 0,10,20,40,60,80 και 100 ppb. Η επεξεργασία των προτύπων και των δειγμάτων πριν την ανάλυση έγινε σύμφωνα με την μεθοδολογία. Τα πρότυπα όπως και τα δείγματα είχαν όγκο 150 mL.

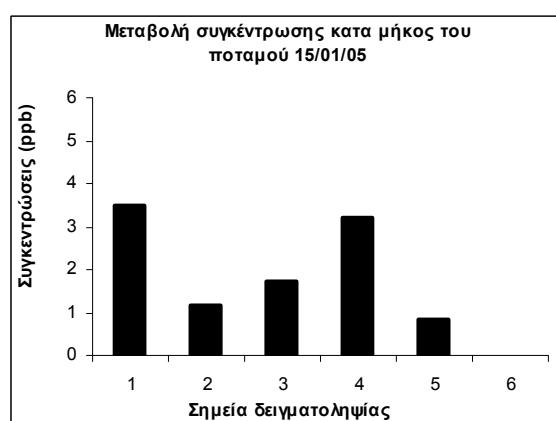


Διάγραμμα 7.1.3. Καμπύλη αναφοράς προτύπων για την ανάλυση των δειγμάτων της δειγματοληψίας στις 15/01/05.

Πίνακας 7.1.3. Απορρόφηση των προτύπων συναρτήσει των συγκεντρώσεων και τιμές συγκεντρώσεων των δειγμάτων βάσει της καμπύλης αναφοράς των προτύπων.

	Πρότυπα διαλύματα							Δείγματα					
								1	2	3	4	5	6
ppb	0	10	20	40	60	80	100	3.50	1.15	1.73	3.20	0.85	0.00
abs	0.427	0.480	0.505	0.560	0.642	0.720	0.767	0.447	0.439	0.441	0.446	0.438	0.421

Οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων υπολογίστηκαν από τη εξίσωση του γραφήματος μετά την μέτρηση της απορρόφησής τους.



Γράφημα 7.1.3. Τιμές φαινολικών συγκεντρώσεων σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας κατά την δειγματοληψία στις 15/01/05.

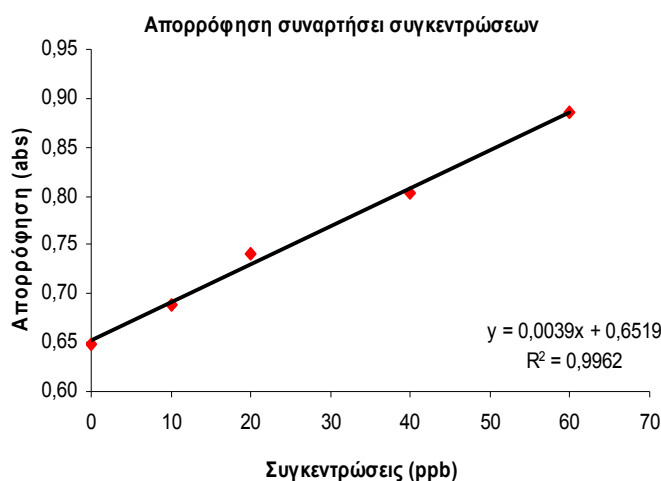
Παρατηρήσεις: Για κάθε σημείο πραγματοποιήθηκε διπλή ανάλυση οπότε η μετρούμενη απορρόφηση αποτελεί το μέσο όρο και των δύο τιμών. Η καμπύλη

αναφοράς είναι η ίδια με την προηγούμενη μιας και αποτελούσε μέχρι στιγμής την πιο αξιόπιστη αφού είχε πολύ καλό συντελεστή συσχέτισης.

Συμπεράσματα: Παρατηρούμε μια αύξηση στις συγκεντρώσεις, η οποία οφείλεται στην αυξημένη λειτουργία των ελαιουργείων στην περιοχή. Πάραυτα οι τιμές των συγκεντρώσεων παραμένουν εντός των ορίων, που είναι 5 ppb. Οι αυξημένες τιμές των συγκεντρώσεων σε όλα τα σημεία μπορεί να αποτελέσουν ένδειξη για την επίδραση των ελαιοτριβείων στην αύξηση του φαινολικού φορτίου στο ποταμό.

Δειγματοληψία 20 Φεβρουαρίου 2005.

Η ανάλυση των δειγμάτων έγινε σύμφωνα με τη κάτωθι καμπύλη αναφοράς. Η καμπύλη αναφοράς αφορούσε πρότυπα διαλύματα φαινόλης 0,10,20,40 και 60 ppb. Η επεξεργασία των προτύπων και των δειγμάτων πριν την ανάλυση έγινε σύμφωνα με την μεθοδολογία. Τα πρότυπα όπως και τα δείγματα είχαν όγκο 150 mL.

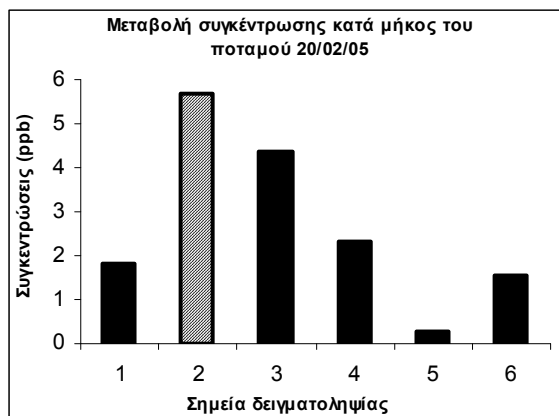


Διάγραμμα 7.1.4. Καμπύλη αναφοράς προτύπων για την ανάλυση των δειγμάτων της δειγματοληψίας στις 20/02/05.

Πίνακας 7.1.4. Απορρόφηση των προτύπων συναρτήσει των συγκεντρώσεων και τιμές συγκεντρώσεων των δειγμάτων βάσει της καμπύλης αναφοράς των προτύπων.

	Πρότυπα Διαλύματα					Δείγματα					
						1	2	3	4	5	6
ppb	0	10	20	40	60	1.82	5.66	4.38	2.33	0.28	1.53
abs	0.649	0.688	0.723	0.804	0.886	0.659	0.674	0.669	0.661	0.653	0.658

Οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων υπολογίστηκαν από τη εξίσωση του γραφήματος μετά την μέτρηση της απορρόφησής τους.



Γράφημα 7.1.4. Τιμές φαινολικών συγκεντρώσεων σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας κατά την δειγματοληψία στις 20/02/05.

Παρατηρήσεις: Η καμπύλη αναφοράς δεν περιέχει πρότυπα διαλύματα των 80 και 100 ppb. Ο λόγος που τις αφαιρέσαμε είναι μόνο για οικονομία χρόνου και αντιδραστηρίων στην πειραματική ανάλυση.

Συμπεράσματα: Στο σημείο 2 παρατηρείται υπέρβαση του ορίου (5 ppb) που έχει θεσπιστεί, [16] ενώ και στο σημείο 3 υπάρχει επίσης υψηλή συγκέντρωση φαινολών. Οι υπόλοιπες τιμές φαίνονται λογικές. Την περίοδο της δειγματοληψίας (τέλη Φεβρουαρίου) τα ελαιοτριβεία, που εδρεύουν κατά μήκος της κοίτης του ποταμού, βρίσκονται ήδη εν λειτουργία τρεις περίπου μήνες. Μπορούμε να υποθέσουμε ότι τυχόν διαρροές αποβλήτων από τις εξατμισοδεξαμενές έχουν διανύσει την απόσταση μέχρι την κοίτη του ποταμού είτε μέσω των επιφανειακών επιπόλαιων στρωμάτων ή μέσω επιφανειακής απορροής, η οποία μπορεί να ευνοήθηκε και από τις βροχοπτώσεις.

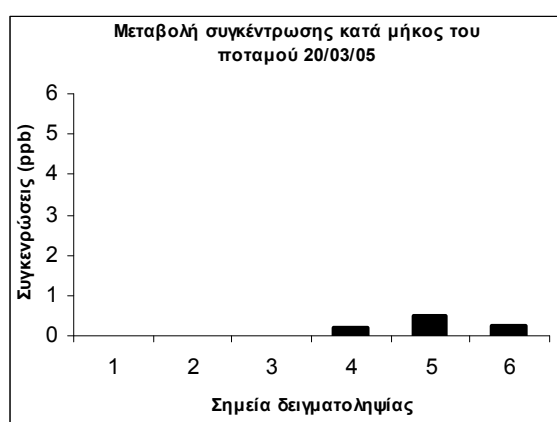
Δειγματοληψία 20 Μαρτίου 2005.

Η ανάλυση των δειγμάτων έγινε σύμφωνα με τη καμπύλη αναφοράς του διαγράμματος 6.4.1. Η καμπύλη αναφοράς ολοκληρώθηκε με την μέθοδο Student και

αφορά σε συγκεντρώσεις προτύπων διαλυμάτων διαστήματος εμπιστοσύνης 95 %. Η επεξεργασία των προτύπων και των δειγμάτων πριν την ανάλυση έγινε σύμφωνα με την μεθοδολογία. Τα δείγματα είχαν όγκο 150 mL.

Πίνακας 7.1.5. Απορρόφηση των δειγμάτων βάσει της καμπύλης αναφοράς του διαγράμματος 7.2.1.

	Δείγματα					
Σημεία	1	2	3	4	5	6
ppb	0.00	0.00	0.00	0.19	0.48	0.27
abs	0.460	0.463	0.555	0.479	0.494	0.483



Γράφημα 7.1.5. Τιμές φαινολικών συγκεντρώσεων σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας κατά την δειγματοληψία στις 20/03/05. Οι τιμές των συγκεντρώσεων υπολογίστηκαν από την εξίσωση του διαγράμματος 7.2.1.

Παρατηρήσεις: Οι τιμές των συγκεντρώσεων των δειγμάτων υπολογίστηκαν σύμφωνα με την εξίσωση της καμπύλης των μέσων όρων των προτύπων διαλυμάτων που αναπτύχθηκε στην μέθοδο Student. Μαζί με τα δείγματα παρασκευάσαμε και δύο πρότυπα 0 και 40 ppb στα οποία καταγράψαμε απορροφήσεις 0,449 και 0,684. Οι τιμές αυτές ανήκουν στα αντίστοιχα διαστήματα εμπιστοσύνης (για 0 και 40 ppb). Αυτό είναι επιβεβλημένο για να επιβεβαιώσουμε, ότι η ανάλυση των δειγμάτων και η ανάπτυξη της μεθόδου Student πραγματοποιήθηκαν σε παρόμοιες συνθήκες και δεν υπάρχει σφάλμα στον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των δειγμάτων.

Συμπεράσματα: Τα επίπεδα φαινόλης στις 20/05/05 στον ποταμό ήταν πολύ χαμηλά. Οι τιμές περιλαμβάνουν ποσοστό αβεβαιότητας 5% (σφάλμα μεθόδου Student), που ακόμα και αν συνυπολογιστεί στις συγκεντρώσεις των ολικών φαινολών που

προσδιορίστηκαν στα δείγματα από τον Κερίτη, αυτές δεν θα υπερβαίνουν το όριο των 5 ppb, όπως έχει θεσπιστεί από την νομοθεσία.

Δειματοληψία 24 Απριλίου 2005.

Η ανάλυση των δειγμάτων έγινε σύμφωνα με τη καμπύλη αναφοράς του διαγράμματος 6.4.1. Η καμπύλη αναφοράς ολοκληρώθηκε με την μέθοδο Student και αφορά σε συγκεντρώσεις προτύπων διαλυμάτων διαστήματος εμπιστοσύνης 95 %. Η επεξεργασία των προτύπων και των δειγμάτων πριν την ανάλυση έγινε σύμφωνα με την μεθοδολογία. Τα δείγματα είχαν όγκο 150 mL.

Πίνακας 7.1.6. Απορρόφηση των δειγμάτων βάσει της καμπύλης αναφοράς του διαγράμματος 7.2.1.

	Δείγματα					
Σημεία	1	2	3	4	5	6
ppb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
abs	0,455	0,443	0,458	0,457	0,449	0,446

Παρατηρήσεις: Επειδή οι τιμές φαινολικών συγκεντρώσεων είναι μηδενικές σε όλα τα σημεία δειματοληψίας κατά την δειματοληψία στις 24/04/05 δεν κατασκευάστηκε διάγραμμα μεταβολής των φαινολικών συγκεντρώσεων κατά μήκος του ποταμού. Οι τιμές των συγκεντρώσεων των δειγμάτων υπολογίστηκαν σύμφωνα με την εξίσωση της καμπύλης των μέσων όρων των προτύπων διαλυμάτων (Διάγραμμα 7.2.1) που αναπτύχθηκε στην μέθοδο Student, και βρέθηκαν μηδενικές. Μαζί με τα δείγματα παρασκευάσαμε και δύο πρότυπα 0 και 40 ppb στα οποία καταγράψαμε απορροφήσεις 0,440 και 0,651.

Συμπεράσματα: Τα επίπεδα φαινόλης στον ποταμό κατά την δειματοληψία στις 24/14/05 ήταν μηδενικά, ωστόσο οι τιμές περιλαμβάνουν ποσοστό αβεβαιότητας 5%, όπως προβλέπεται από την μέθοδο αξιολόγησης Student's test .

7.2 Μέθοδος Student (Student's test)

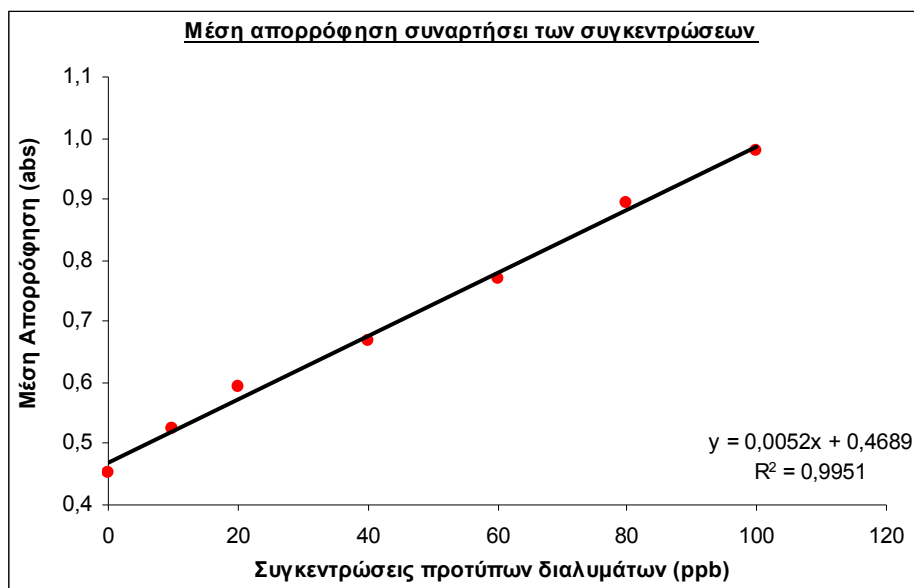
Η μέθοδος Student's test [101] χρησιμοποιείται ευρέως σε πολλούς κλάδους της επιστήμης γιατί βρίσκει εφαρμογή ως μέθοδος στατιστικής ανάλυσης όταν το πλήθος των δειγμάτων είναι σχετικά μικρό με αρκετά καλή προσέγγιση του ζητούμενου που είναι ο προσδιορισμός ενός διαστήματος εμπιστοσύνης 95%. Αυτό δηλαδή, που μας προσδιορίζει η μέθοδος Student είναι ένα διάστημα τιμών εντός του οποίου βρίσκεται η πραγματική μέση τιμή με βεβαιότητα 95%. Εμείς εφαρμόσαμε την μέθοδο Student ως κριτήριο για την αξιολόγηση του πειραματικού μέρους. Η ολοκλήρωση της μεθόδου αξιολόγησης απαιτούσε αναλύσεις μεγάλου πλήθους προτύπων φαινόλης γι' αυτό και πραγματοποιήθηκε τμηματικά τον μήνα Απρίλιο. Τα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν κάθε φορά (πλην σιφωνίων και σταγονόμετρων) πλένονταν στο πλυντήριο και ξεπλένονταν με απιονισμένο νερό για την ελαχιστοποίηση τυχόν σφαλμάτων που υπεισέρχονται κατά την διαδικασία των αναλύσεων και επηρεάζουν τις τελικές τιμές και οπωσδήποτε και την αξιοπιστία της μεθόδου.

Τιμές συγκεντρωτικών αποτελεσμάτων

Πίνακας 7.2.1. Πίνακας συγκεντρωτικών αποτελεσμάτων κατά την εφαρμογή της μεθόδου Student. Οι πρώτες έξι γραμμές αφορούν στην μετρούμενη απορρόφηση για κάθε διαφορετική συγκέντρωση ενώ οι τελευταίες τέσσερις στα χαρακτηριστικά στατιστικά μεγέθη που προκύπτουν ύστερα από την ανάλυση των δεδομένων.

	Συγκεντρώσεις (ppb)						
	0ppb	10 ppb	20ppb	40ppb	60ppb	80ppb	100ppb
μετρούμενη απορρόφηση	0,467	0,528	0,601	0,684	0,735	0,877	0,966
	0,447	0,519	0,576	0,655	0,772	0,926	0,987
	0,450	0,538	0,597	0,677	0,799	0,859	0,962
	0,451	0,514	0,609	0,625	0,777	0,922	0,992
	0,442	0,525	0,561	0,662	0,784	0,899	1,014
	0,462	0,523	0,619	0,698	0,748	0,874	0,949
Μ.Όρος	0,453	0,525	0,594	0,667	0,769	0,893	0,978
Μεγ.	0,467	0,538	0,619	0,698	0,799	0,926	1,014
Ελαχ.	0,442	0,514	0,561	0,625	0,735	0,859	0,949
Εύρος	0,025	0,024	0,058	0,073	0,064	0,067	0,065

Διάγραμμα μέσου όρου απορρόφησης vs συγκεντρώσεων



Διάγραμμα 7.2.1. Γραμμή τάσης των μέσων τιμών απορρόφησης για κάθε συγκέντρωση

Υπολογισμοί

Υπολογίζουμε τη μέση τιμή και τη τυπική απόκλιση για κάθε συγκέντρωση. Πλήθος δειγμάτων N=6. Σκοπός ο προσδιορισμός εύρους εμπιστοσύνης 95% για το μέγεθος της απορρόφησης.

Την τυπική απόκλιση την υπολογίζουμε από τον τύπο:

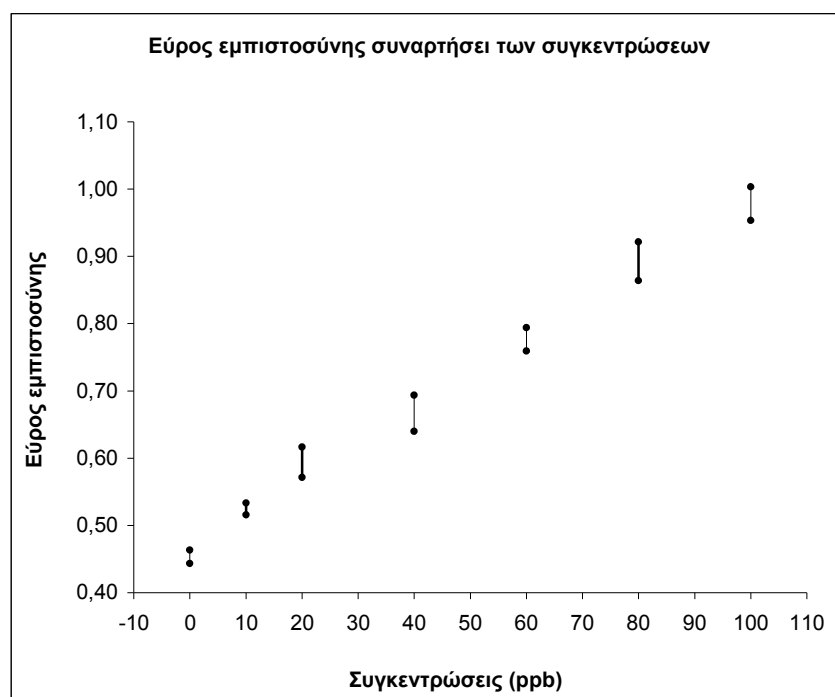
$$s = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^6 (X_i - \bar{X})^2}}{5} \quad \text{(Εξίσωση 7.1)}$$

Το διάστημα εμπιστοσύνης το υπολογίζουμε από τον τύπο:

$$\Delta.E.95\% = \left[\bar{X} - 2.57 \frac{s}{\sqrt{5}}, \bar{X} + 2.57 \frac{s}{\sqrt{5}} \right] \quad \text{(Εξίσωση 7.2)}$$

Πίνακας 7.2.2. Χαρακτηριστικά στατιστικά μεγέθη όπως προέκυψαν από την επεξεργασία των τα εξισώσεων 7.1 και 7.2. Οι τιμές του πίνακα αναφέρονται σε μονάδες απορρόφησης.

	0ppb	10ppb	20ppb	40ppb	60ppb	80ppb	100ppb
Μέση τιμή	0,453	0,525	0,594	0,667	0,769	0,893	0,978
Τυπ. Απ. (s)	0,009	0,008	0,022	0,026	0,024	0,027	0,024
Δ.Ε. 95 %	0,443- 0,463	0,516- 0,533	0,571- 0,616	0,640- 0,694	0,760- 0,794	0,864- 0,922	0,953- 1,003
Εύρος Δ.Ε.	0,020	0,017	0,045	0,054	0,034	0,057	0,050



Διάγραμμα 7.2.2. Παρουσιάζεται σχηματικά το εύρος εμπιστοσύνης 95% για κάθε συγκέντρωση προτύπων διαλυμάτων φαινόλης.

Παρατηρήσεις

Ένα σημαντικό στοιχείο που πρέπει να προσέξουμε στην ανάλυση της μεθόδου Student's test, είναι να παρατηρήσουμε εάν υπάρχει επικάλυψη των διαστημάτων εμπιστοσύνης. Επικάλυψη των διαστημάτων μειώνει την αξιοπιστία της μεθόδου διότι υπάρχει απροσδιοριστία όσον αφορά στις τιμές που ανήκουν σε δύο διαφορετικά διαστήματα. Στην ανάλυση που κάναμε δεν παρατηρήθηκε επικάλυψη των διαστημάτων (Διάγραμμα 7.2.2) οπότε δεχόμαστε ότι τα διαστήματα εμπιστοσύνης για κάθε συγκέντρωση είναι έγκυρα και αξιόπιστα.

Ωστόσο δεν θα μπορούμε να εκτιμήσουμε συγκεντρώσεις των οποίων η μετρούμενη απορρόφηση θα καταγράφεται στις ενδιάμεσες περιοχές μεταξύ διαδοχικών διαστημάτων εμπιστοσύνης, διότι δεν γνωρίζουμε το εύρος του διαστήματος εμπιστοσύνης που αντιστοιχεί στην συγκεκριμένη συγκέντρωση (π.χ. στα 30 ppb). Όμως, στην προκειμένη περίπτωση αυτό δεν θα μας απασχολήσει διότι οι αναλύσεις των δειγμάτων θα πραγματοποιηθούν βάσει της εξίσωσης της γραμμής τάσης του διαγράμματος 7.2.1 το οποίο περιγράφει την συσχέτιση της μέσης απορρόφησης συναρτήσει της συγκέντρωσης των προτύπων.

Εξάλλου, το σημείο που πρέπει να εστιάσουμε είναι το ενδιάμεσο διάστημα από 0,463 έως 0,516 (Πίνακας 7.2.2). Σε αυτό το διάστημα πρέπει να καταγράφεται η απορρόφηση που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση 5 ppb. Η τιμή αυτή οριοθετεί το ανώτερο επιτρεπόμενο όριο, σύμφωνα με την νομοθεσία.

Συμπεράσματα

Η μέθοδος αξιολόγησης ανέδειξε μια αρκετά καλή συσχέτιση που συνδέει τις φαινολικές συγκεντρώσεις με τις αντίστοιχες μετρούμενες τιμές απορρόφησης (Διάγραμμα 7.2.1). Ο συντελεστής συσχέτισης έχει τιμή πολύ κοντά στη μονάδα ($R^2=0,9951$) καταδεικνύοντας έτσι και την καλή προσαρμογή των σημείων στην γραμμική τάση (οφειλόμενη στην καλή παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων φαινόλης), όπως επίσης και την επαναληψιμότητα, με πολύ μικρές αποκλίσεις, της μεθόδου.

Αυτό που έχει άμεση χρησιμότητα είναι ότι με την εφαρμογή της μεθόδου μπορέσαμε να προσδιορίσουμε ένα εύρος τιμών απορρόφησης, για κάθε μία συγκέντρωση φαινόλης συμπεριλαμβανομένης και της μηδενικής, εντός του οποίου διατηρούμε βεβαιότητα 95% ότι εμπεριέχει την συγκέντρωση που του αντιστοιχεί (Διάγραμμα 7.2.2).

7.3 Έλεγχος Απωλειών Φαινόλης

Οι φαινόλες χαρακτηρίζονται ως πτητικές ουσίες γι'αυτό και ερευνήσαμε εάν κατά την διαδικασία απόσταξης υπήρχε πιθανότητα απωλειών προς το περιβάλλον και όχι πλήρους συλλογή του αποστάγματος στο δοχείο συλλογής.

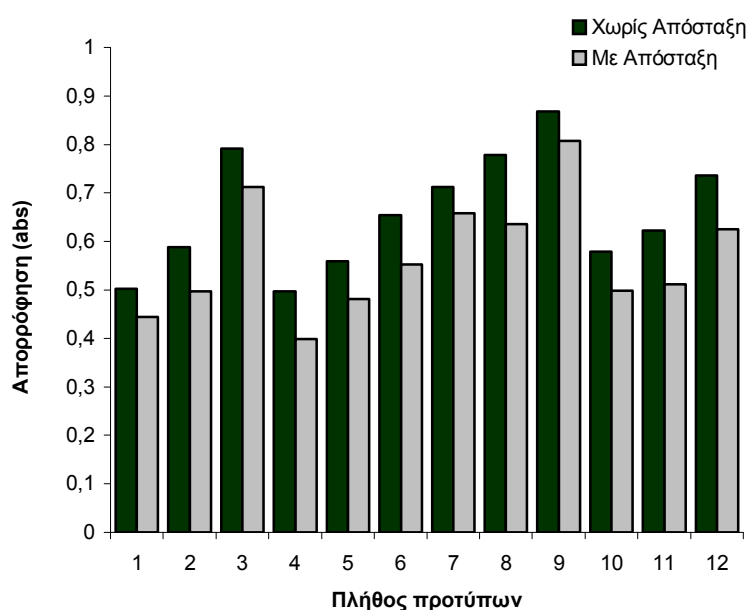
Παρασκευάσαμε πρότυπα με τυχαίες συγκεντρώσεις φαινόλης, στα οποία προσδιορίσαμε με την μέθοδο προσδιορισμού με χλωροφόρμιο, τις απορροφήσεις στα 460 nm των προτύπων φαινόλης με απόσταξη, σε σύγκριση με τις μετρούμενες απορροφήσεις των ίδιων προτύπων χωρίς απόσταξη.

Για τον έλεγχο των απωλειών της φαινόλης αναπτύχθηκε μια απλή μεθοδολογία που συνίσταται στην ανάλυση προτύπων διαλυμάτων με και χωρίς απόσταξη. Παρασκευάσαμε πρότυπα διαλύματα τα οποία περιείχαν τυχαία ποσότητα φαινόλης και είχαν όγκο 300 mL. Από το κάθε διάλυμα 150 mL αναλύθηκαν αμέσως, με την διαδικασία εκχύλισης με χλωροφόρμιο, και τα υπόλοιπα 150 mL πρώτα

αποστάχθηκαν και έπειτα εκχυλίστηκαν με χλωροφόρμιο. Τα εκχυλίσματα όλων των προτύπων διαλυμάτων (με και χωρίς απόσταξη) μετρήθηκαν στο φασματοφωτόμετρο στα 460 nm και καταγράφηκε η απορρόφησή τους. Οι τιμές των απορροφήσεων καταχωρήθηκαν στο Πίνακα 7.3.1, βάσει του οποίου κατασκευάστηκε και το Διάγραμμα 7.3.1. Επισημαίνουμε ότι δεν ήταν απαραίτητο να αναπτυχθεί η μεθοδολογία μετρώντας τις συγκεντρώσεις των προτύπων με και χωρίς απόσταξη. Τα μεγέθη της συγκέντρωσης και της απορρόφησης είναι ευθέως ανάλογα και συνδέονται με τον νόμο των Lambert-Beer ο οποίος περιγράφεται από την σχέση $A=a \cdot b \cdot C$, όπου, A είναι η μετρούμενη απορρόφηση, C η συγκέντρωση της ουσίας και a και b μεγέθη με σταθερές τιμές (σταθερά μοριακής απορρόφησης και μήκος οπτικής διαδρομής, αντίστοιχα). Σύμφωνα με την σχέση αυτή η μεταβολή στην τιμή της απορρόφησης είναι ανάλογη της μεταβολής της συγκέντρωσης και αντιστρόφως. Άρα, στην προκειμένη περίπτωση, για το ίδιο δείγμα καταγράψαμε μία τιμή απορρόφησης μετά την απόσταξη και μία τιμή χωρίς απόσταξη. Οι τιμές αυτές για κάθε δείγμα όπως φαίνονται και στον Πίνακα 7.3.1 διαφέρουν μεταξύ τους και πιο συγκεκριμένα οι απορροφήσεις για τα χωρίς απόσταξη πρότυπα, είναι υψηλότερες από εκείνες των προτύπων που αποστάχθηκαν. Αυτή η διαφορά στην απορρόφηση αντανακλά και την διαφορά στη συγκέντρωση όπως απορρέει από τον νόμο των Lambert-Beer. Οπότε κάθε μείωση στην τιμή της απορρόφησης αντιστοιχεί και σε μείωση της τιμής της συγκέντρωσης κατά το ίδιο ποσοστό. Το ενδιαφέρον μας περιοριζόταν στην έρευνα πιθανών απωλειών φαινόλης και γι' αυτό τον λόγο κρίναμε ότι δεν είναι απαραίτητο να προχωρήσουμε σε περαιτέρω ανάλυση για τον προσδιορισμό και των συγκεντρώσεων, αφού ούτως ή άλλως καταλήγουμε στο ίδιο αποτέλεσμα, είτε αναλύοντας τις συγκεντρώσεις των προτύπων είτε ερμηνεύοντας την μετρούμενη απορρόφηση.

Πίνακας 7.3.1. Τιμές της μετρούμενης απορρόφησης σε πρότυπα τυχαίας συγκέντρωσης χωρίς απόσταξη και με απόσταξη.

	Πλήθος προτύπων φαινόλης τυχαίας συγκέντρωσης											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Απορρόφηση Χωρίς Απόσταξη	0,502	0,588	0,792	0,497	0,560	0,654	0,713	0,779	0,868	0,579	0,623	0,736
Απορρόφηση Με Απόσταξη	0,444	0,498	0,712	0,399	0,481	0,553	0,658	0,636	0,808	0,499	0,512	0,625



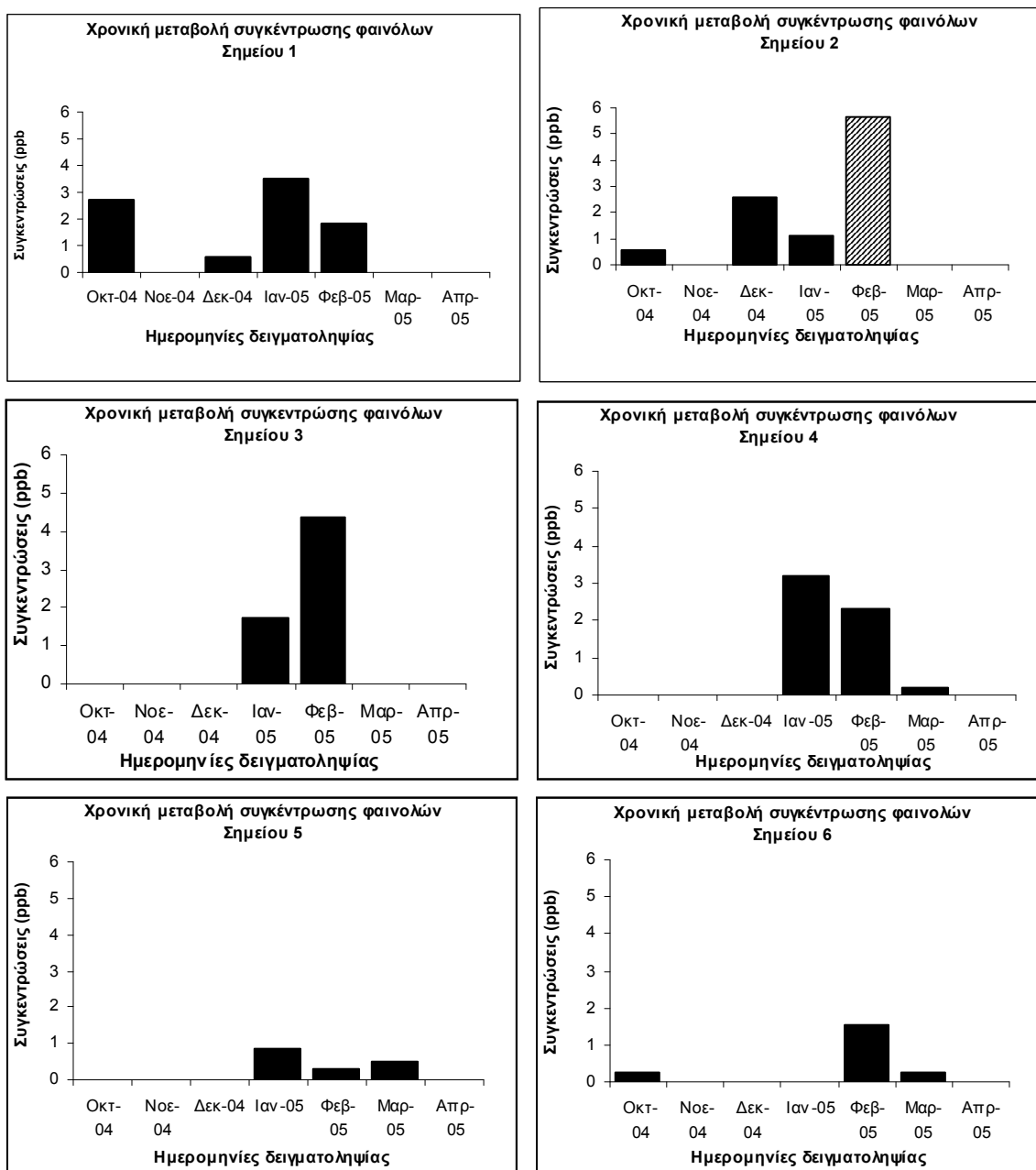
Διάγραμμα 7.3.1. Ο x άξονας αντιπροσωπεύει τον αριθμό των πρότυπων διαλυμάτων φαινόλης τυχαίας συγκέντρωσης. Οι τιμές των συγκεντρώσεων χωρίς και με απόσταξη δεν έχουν νόημα να αναφερθούν διότι αυτό που θέλουμε να αναδείξουμε είναι οι απώλειες κατά την διαδικασία της απόσταξης οι οποίες εμφανίζονται ως διαφορά στην μετρούμενη απορρόφηση (άξονας y).

Συμπεράσματα

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 7.3.1 και στις δώδεκα περιπτώσεις είχαμε απώλειες φαινόλης κατά την διαδικασία της απόσταξης. Το γεγονός αυτό σίγουρα θα επηρέαζε και τις τελικές τιμές των φαινολικών συγκεντρώσεων των δειγμάτων αφού πάντα προηγούταν απόσταξη πριν την ανάλυσή τους. Η μέση ποσοστιαία τιμή απωλειών κατά την διαδικασία απόσταξης προέκυψε ύστερα από στατιστική ανάλυση ότι είναι ίση με 13,83%. Άρα σε περίπτωση που τα δείγματά μας περιείχαν φαινολικό φορτίο τότε αυτό θα προσδιοριζόταν κατά 13,83 % μικρότερο από το πραγματικό. Ωστόσο, όπως συνάγεται και από τα συγκριτικά αποτελέσματα (§ 7.4), ακόμη και αν συνυπολογίζαμε το ποσοστό απωλειών, οι τιμές των συγκεντρώσεων θα παρέμεναν εντός των ορίων που προβλέπονται από την νομοθεσία (πλην τις τιμές που καταγράφηκε στο σημείο 2 στις 20 Φεβρουαρίου 2005)

7.4 Συγκριτικά Αποτελέσματα

Διαγράμματα χρονικής μεταβολής



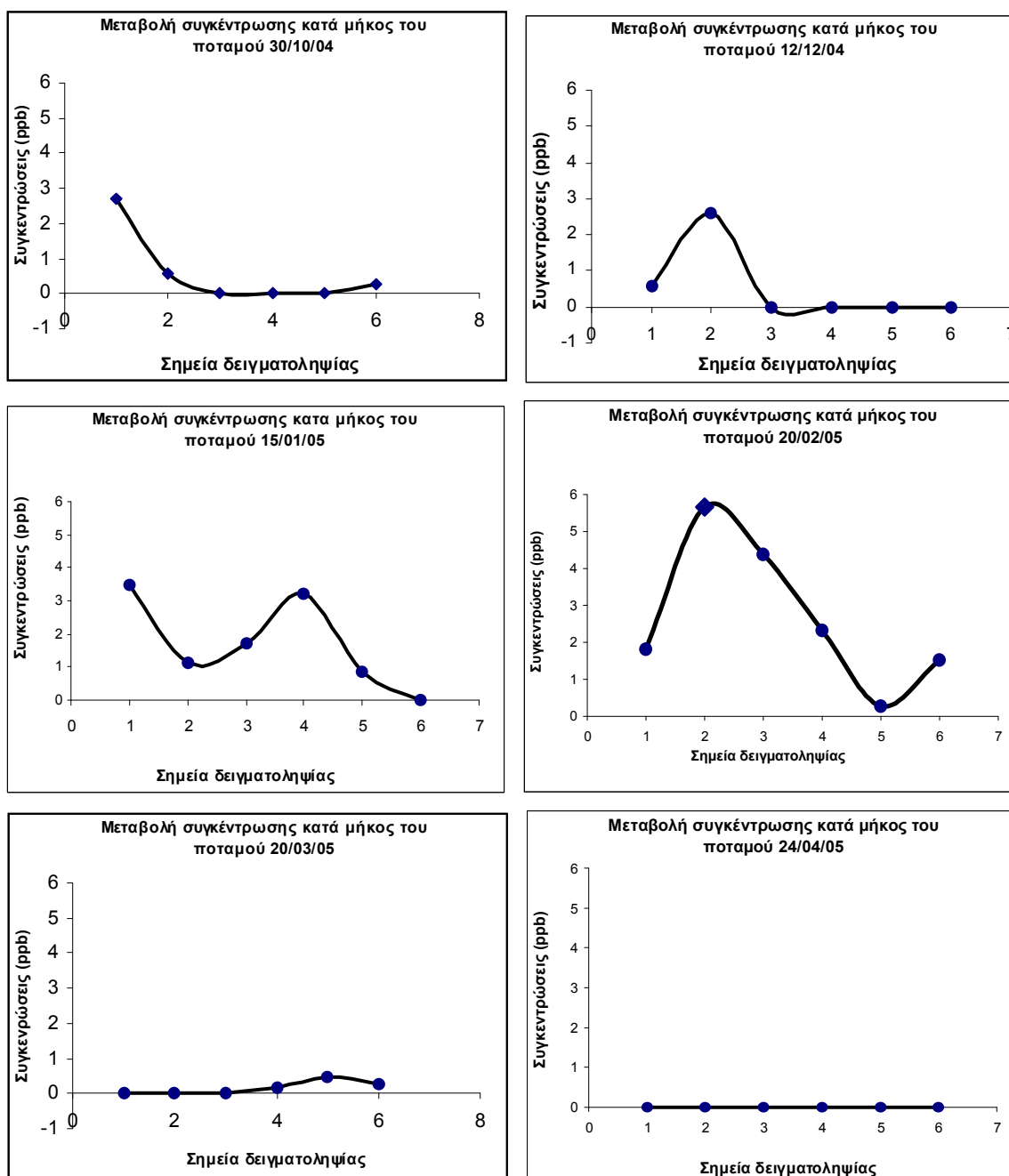
Διάγραμμα 6.6.1. Τα διαγράμματα απεικονίζουν τις μεταβολές των συγκεντρώσεων φαινόλης κατά την περίοδο δειγματοληψίας για κάθε σημείο δειγματοληψίας.

Συμπεράσματα

Η μοναδική περίπτωση που φαίνεται ότι έχουμε υπέρβαση του επιτρεπόμενου ορίου (5 ppb) καταγράφεται στο σημείο 2 τον μήνα Φεβρουάριο. Η υπέρβαση αυτή φαίνεται να είναι οριακή (5,66 ppb) ωστόσο υπερβαίνει το ανώτατο επιτρεπόμενο όριο που θέτει η Ε.Ε. [17][18][19] για να χαρακτηρίζεται το νερό ως πόσιμο.

Κάτι ακόμα που αξίζει να σημειωθεί αφορά στην καταγραφή φαινολών τους μήνες Ιανουάριο, Φεβρουάριο και Μάρτιο σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας. Εκτίμησή μας είναι ότι πρόκειται για αναμενόμενο γεγονός αφού εκείνη την περίοδο παρατηρείται αυξημένη λειτουργία στα ελαιοτριβεία της περιοχής και επιπλέον, τυχόν απόβλητα που εισέρρευσαν στο έδαφος στις αρχές του χειμώνα είναι πιθανόν τελικά να κατέληξαν στην κοίτη του ποταμού.

Διαγράμματα χωρικής μεταβολής



Διάγραμμα 6.6.2. Τα διαγράμματα απεικονίζουν τις μεταβολές της συγκέντρωσης φαινόλης κατά μήκος του ποταμού στις συγκεκριμένες ημερομηνίες δειγματοληψίας.

Συμπεράσματα

Είναι σαφές ότι τους μήνες Δεκέμβριος, Ιανουάριος και Φεβρουάριος καταγράφεται έντονη μεταβολή στην συγκέντρωση των φαινολών κατά μήκος του ποταμού. Εκτίμησή μας είναι ότι πρόκειται για αναμενόμενο γεγονός αφού εκείνη την περίοδο παρατηρείται αυξημένη λειτουργία στα ελαιουργεία της περιοχής. Επισημαίνουμε επίσης ότι στα σημεία δειγματοληψίας που καταγράφονται οι κορυφές των διαγραμμάτων οφείλονται κατά πάσα πιθανότητα σε απόβλητα των ελαιουργείων που βρίσκονται στη περιοχή.

Αξίζει να σημειωθεί το γεγονός ότι δείγματα που συλλέχθηκαν από τη πηγή, με εξαίρεση τους μήνες Μάρτιο και Απρίλιο, εμφανίζουν υψηλές συγκεντρώσεις φαινολών σε σύγκριση με τις τιμές των λοιπών σημείων. Θα αναμέναμε το νερό της πηγής να είναι απολύτως απαλλαγμένο από φαινόλες, οπότε η παρουσία τους στα δείγματά μας μπορεί να ερμηνευτεί με δύο τρόπους. Είτε υπάρχει ρύπανση του εδάφους ή οποία λόγω κατεΐσδυσης μολύνει τον υδροφορέα, είτε οι συγκεντρώσεις φαινολών που προσδιορίστηκαν τους μήνες Δεκέμβριο, Ιανουάριο και Φεβρουάριο προέρχονταν από ανθρωπογενή δραστηριότητα. Σε κάθε περίπτωση απαιτείται διερεύνηση του σημείου αυτού με δειγματοληψίες σε χρονοσειρά, για την εξαγωγή ασφαλούς συμπεράσματος.

Παρατηρήσεις

Οι φαινόλες είναι έντονα πτητικές ουσίες και γι' αυτό κατά την διαδικασία απόσταξης των δειγμάτων έχουμε απώλειες έως 14% κατά προσέγγιση (§ 7.3). Παρόλα αυτά συνυπολογίζοντας και αυτό το ποσοστό δεν παρατηρούνται υπερβάσεις πέραν του επιτρεπόμενου ορίου.

Κεφάλαιο 8

Συμπεράσματα της πτυχιακής εργασίας

Ο ποταμός Κερίτης είναι ποταμός συνεχούς ροής και το νερό του χρησιμοποιείται τόσο για ύδρευση όσο και για άρδευση των καλλιεργειών της περιοχής. Κατά μήκος των όχθων του ποταμού λειτουργούν ελαιουργεία κυρίως την περίοδο του χειμώνα. Σύμφωνα με τις Κοινοτικές και Εθνικές νομικές διατάξεις [98][99] οι ιδιοκτήτες των ελαιουργείων είναι υποχρεωμένοι να αποτρέπουν την ρύπανση των περιοχών, όπου εδρεύουν οι επιχειρήσεις τους, από τοξικές ουσίες που εντοπίζονται σε απόβλητα προερχόμενα από την επεξεργασία του καρπού της ελιάς.

Κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας και για την συγκεκριμένη χρονική περίοδο οι συγκεντρώσεις των φαινολών κυμάνθηκαν σε αποδεκτά επίπεδα (από μηδενικές συγκεντρώσεις έως 4.38 ppb) χαρακτηρίζοντας έτσι το νερό του ποταμού κατάλληλο τόσο για ύδρευση όσο και άρδευση. Εντούτοις, σε μία μόνο περίπτωση η συγκέντρωση του φαινολικού φορτίου ξεπέρασε το ανώτατο επιτρεπόμενο όριο των 5ppb [98][99], που χαρακτηρίζει το νερό ως πόσιμο, έχοντας τιμή 5,66 ppb στην θέση δειγματοληψίας 2 που βρίσκεται 300 μέτρα μετά το χωριό Μεσκλά. Βεβαίως μία μεμονωμένη περίπτωση δεν επαρκεί για να ανατρέψει την γενικότερη εικόνα που παρουσιάζουν τα νερά του Κερίτη και είναι αρκετά καλή.

Ωστόσο, πρέπει να υπογραμμίσουμε, όπως αναφέρθηκε και πιο πριν, ότι παρόλο που η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε αφορούσε στον προσδιορισμό των ολικών φαινολών (§ 6.1.1), στις οποίες όμως συγκαταλέγονται και φαινόλες μη προσδιορίσιμες από την μέθοδο. Έτσι λοιπόν, ο σχολιασμός των αποτελεσμάτων γίνεται βάσει του ελάχιστου φαινολικού φορτίου, αφήνοντας έτσι ανοιχτό το ενδεχόμενο τα νερά του ποταμού να διαθέτουν υψηλότερο φορτίο από το καταγραφόμενο. Αυτή η παράμετρος δεν μπορεί να αξιολογηθεί με την παρούσα πτυχιακή εργασία, και γι' αυτό τα συμπεράσματα εξάγονται βάσει μόνο των συγκεντρώσεων που καταγράφηκαν από τις μετρήσεις.

Αυτό που επίσης χρήζει σχολιασμού, είναι η παρατηρούμενη αυξητική τάση του φαινολικού φορτίου κατά τους μήνες Ιανουάριο με Μάρτιο. Σε αυτή την περίοδο τα ελαιουργεία λειτουργούν με το μέγιστο παραγωγικό ρυθμό, ενώ βρίσκονται ήδη σε λειτουργία από τις αρχές του Δεκεμβρίου. Είναι λοιπόν προφανές, ότι η αυξητική τάση σχετίζεται με την λειτουργία των ελαιουργείων μιας και δεν υπάρχει κάποια άλλη πιθανή πηγή ρύπανσης στην περιοχή της λεκάνης του ποταμού, όπως π.χ. βιομηχανίες πλαστικών, κ.α. Πρέπει λοιπόν, να υπάρξει μεγαλύτερη προσοχή από τους υπεύθυνους όσον αφορά στην επεξεργασία, την διάθεση ή και αποθήκευση των αποβλήτων (κατσίγαρος) γιατί είναι εμφανής η αρνητική δυναμική που διαμορφώνεται την περίοδο εκείνη στις όχθες του ποταμού. Η επιβάρυνση του υδροφόρου ορίζοντα θα μπορούσε μελλοντικά να εξελιχθεί σε σημαντική πηγή ρύπανσης και διατάραξης του φυσικού περιβάλλοντος, με μακροχρόνιες και ζημιογόνες συνέπειες τόσο για τον άνθρωπο όσο και για τη περιοχή της λεκάνης του ποταμού.

Σε γενικές γραμμές πάντως, μπορούμε να πούμε ότι ο ποταμός Κερίτης χαρακτηρίζεται ως μη επιβαρυνμένος από φαινόλες, σύμφωνα με τα όρια που τίθενται από την ευρωπαϊκή και εθνική νομοθεσία. Ωστόσο θεωρούμε ότι είναι επιβεβλημένο τα ελαιουργεία να λάβουν αυστηρότερα μέτρα όσον αφορά στην αποφυγή ρύπανσης του περιβάλλοντος.

Θα πρέπει επίσης, να τονιστεί ιδιαίτερα ότι οι συγκεντρώσεις των ολικών φαινολών που προσδιορίζονται με τον τρόπο δειγματοληψίας που ακολουθήθηκε κατά την εργασία αυτή ήταν ασυνεχείς και ως εκ τούτου υποκείμενες σε αστάθμητους παράγοντες που μπορεί να τις επηρεάσουν σε μέγιστο βαθμό. Για μια ολοκληρωμένη εικόνα της ποιότητας των υδάτων του ποταμού θα έπρεπε να υπάρχει η δυνατότητα συνεχούς παρακολούθησης (monitoring). Επίσης για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων θα έπρεπε να ληφθούν υπόψη περισσότεροι παράγοντες όπως για παράδειγμα η βροχόπτωση στην περιοχή και τότε πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία σε σχέση με αυτή καθώς και ο βαθμός παραγωγικότητας κάθε ελαιουργείου στα σημεία δειγματοληψίας κατά το διάστημα πριν την δειγματοληψία κ.τ.λ. Επομένως, τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα που παρουσιάζονται σε αυτή την πτυχιακή εργασία, και που αφορούν τον ποταμό Κερίτη μπορούν να ληφθούν υπόψη μόνο ποιοτικά και ενδεικτικά και δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αξιολόγηση της μόνιμης καταλληλότητας των νερών του ποταμού ή για την αξιολόγηση της

επιβάρυνσης των νερών από τα ελαιουργεία, που εδρεύουν πλησίον του ποταμού και σε καθημερινή βάση.

Τέλος, δεν πρέπει να παραλείψουμε να αναφερθούμε και στο καθαρά τεχνικό κομμάτι της εργασίας που αφορούσε στην εφαρμογή της μεθόδου στο εργαστήριο Περιβαλλοντικής Χημείας και Βιοχημικών Διεργασιών. Η μέθοδος προσδιορισμού ολικών φαινολών εφαρμόστηκε για πρώτη φορά στο εργαστήριο και ασφαλώς υπήρξε ιδιαίτερη δυσκολία στην ανάπτυξή της. Οι δυσκολία αφορούσε κυρίως τις τροποποιήσεις που έπρεπε να πραγματοποιηθούν στην πρότυπη μέθοδο, προκειμένου η υλικοτεχνική υποδομή του εργαστηρίου να μπορέσει να ανταποκριθεί στις ανάγκες εφαρμογής της τροποποιημένης πλέον μεθόδου, χωρίς όμως να μειωθεί η αξιοπιστία της. Οι τροποποιήσεις που κάναμε δεν επηρέασαν τελικά την αξιοπιστία της και αυτό τεκμηριώθηκε από τα αποτελέσματα της εφαρμογής της μεθόδου Student's test. Παρόλ' αυτά θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη πιθανές απώλειες φαινόλης κατά την διαδικασία απόσταξης των δειγμάτων, κάθε φορά που εφαρμόζεται η μέθοδος. Ωστόσο όμως, θα πρέπει να υπογραμμίσουμε ότι ακόμη και έτσι, η εφαρμογή της μεθόδου στο εργαστήριο παρουσιάζει ιδιαίτερη δυσκολία, κυρίως λόγω του συνδυασμού πολλών και διαφορετικών τεχνικών χημικής ανάλυσης που απαιτούνται για την πραγματοποίησή της, και θα χρειαστεί ακόμη πολλή εργασία μέχρι την τυποποίησή της.

Βιβλιογραφία

- [1] College of Mississippi, Department of Chemistry and of biochemistry, <http://bio-che.mc.edu/valente/ch24.pdf>
- [2] University of Calgary, Department of Chemistry, <http://www.chem.ucalgary.ca/courses/351/Carey5th/Ch24/ch24-6-ans.html>
- [3] Michigan State University, Department of Chemistry, <http://www.cem.msu.edu/%7Eereusch/VirtualText/alcohol12.htm>
- [4] *Toxicological Profile For Phenol*, U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances And Disease Registry, December 1998.
- [5] Gross B.G. Cardiac arrhythmias during phenol face peeling. *Plastic Reconstruction Surgery*, 73:590-594:1984.
- [6] Horch R., Spilker G. and Stark G.B. Phenol burns and intoxications. *Burns* 20:45-50:1994.
- [7] Truppman E.S., Ellenby J.D. Major electrocardiographic changes during chemical face peeling. *Plastic Reconstruction Surgery*. 63:44-48:1979.
- [8] Warner M.A., Harper J.V. Cardiac dysrhythmias associated with chemical peeling with phenol. *Anesthesiology* 62:366-367:1985.
- [9] *Toxicological Review of Phenol (CAS No. 108-95-2)*, In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System, U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C., September 2002.

- [10] Moreno JJ, Mitjavila MT. The degree of unsaturation of dietary fatty acids and the development of atherosclerosis. *Journal of Nutrition Biochemistry* 14:182-195:2003.
- [11] National Cancer Institute. Bioassay of phenol for possible carcinogenicity in F344 rats and B6C3F1 mice. Prepared by the National Cancer Institute, Bethesda, MD for the National Toxicology Program, Research Triangle Park, 1980.
- [12] National Toxicology Program, Toxicology and Carcinogenesis studies of Benzene in F344/N Rats and B6C3F1 Mice (gavage studies), 1986
- [13] Boutwell R.K. and Bosch D.K. The tumor-promoting action of phenol and related compounds for mouse skin. *Cancer Res.* 19:413-424:1959.
- [14] Salaman M.H. and Glendenning O.M. Tumor promotion in mouse skin by sclerosing agents. *British J. Cancer.* 11:434-444:1957.
- [15] Wynder E.L and Hoffman D. A study of tobacco carcinogenesis. VIII. The role of the acidic fractions and promoters. *Cancer* 14(6):1306-1315:1961.
- [16] Pool B.L. and Lin P.Z. Mutagenicity testing in the *Salmonella typhimurium* assay of phenolic compounds and phenolic fractions obtained from smokehouse smoke condensates. *Food Chem. Toxicol.* 20:383-391:1982.
- [17] Rapson W.H., Nazar M.A. and Butsky V. Mutagenicity produced by aqueous chlorination of organic compounds. *Bull. Environ.Contam. Toxicol.* 24:590-596:1980.

- [18] Haworth S., Lawlor K., Mortelmans K., Speck W. and Zeiger. Salmonella mutagenicity test results for 250 chemicals. Environ. Mutagen. 5(suppl 1):3-142:1983.
- [19] McGregor D.B., Brown A., Cattnach et.al. Reactivity of catecholamines and related substances in the mouse lymphoma L5178Y cell assay. Environ. Molec. Mutagen. 11:523-544:1988.
- [20] Paschin Yu, V. and Bahitova L.M. Mutagenicity of benzo[a]pyrene and the antioxidant phenol at the HGPRT locus of V79 Chinese hamster cells. Mutat. Res. 104(6):389-393:1982.
- [21] Tsutsui T., Hayashi H., Maizumi et. al. Benzene-, catechol-, hydroquinone- and phenol induced cell transformation, gene mutations, chromosome aberrations, aneuploidy, sister chromatid exchanges and unscheduled DNA synthesis in Syrian hamsters embryo cells. Mutation Research 373(1):113-123:1997.
- [22] Marrazzini A., Chelotti L., Barrai I et al. *In vivo* genotoxic interactions among three phenolic benzene metabolites. Mutation Research 341(1):29-46:1994.
- [23] Chen H. and Eastmond D.A. Synergistic increase in chromosomal breakage within the euchromatin induced by an interaction of the benzene metabolites phenol and hydroquinone in mice. Carcinogenesis 16(8):1963-1969:1995.
- [24] Ciranni R., Barale R., Gheardini G. et.al. Benzene and the genotoxicity of its metabolites. II. The effect of the route of administration on the micronuclei and bone marrow depression in mouse bone marrow cells. Mutation research 209(1-2):23-28:1998.

- [25] Gocke E., King T-M., Eckhardt K. and Wild D. Mutagenicity of cosmetics ingredients licensed by the European Communities. *Mutation Research* 90:91-109:1981.
- [26] Yager J.W., Eastmond D.A., Robertson M.L. et.al. Characterization of micronuclei induced in human lymphocytes by benzene metabolites. *Cancer Research* 50(2):393-399:1990.
- [27] Miller B.M., Pujadas E. and Gocke E. Evaluation of the micronucleus test in vitro using Chinese hamster cells: results of four chemicals weakly positive in the in vivo micronucleus test. *Environmental and Molecular Mutagenesis* 26(3):240-247:1995.
- [28] Ivett J.L., Brown B.M., Rodgers G., Anderson B.E., Resnick M.A. and Zeiger E. Chromosomal aberration and sister chromatid exchange tests in Chinese hamster ovary cells in vitro IV: Results for 15 chemicals. *Environmental and Molecular Mutagenesis* 14:165-187:1989.
- [29] Barale R., Marrazzini A., Betti C. et. al. Genotoxicity of two metabolites of benzene: Phenol and hydroquinone show strong synergistic effects in vivo. *Mutation Research* 244(1):15-20:1990.
- [30] Kauppinen, T.P., T.J. Partanen, N.M. Nurminen. Respiratory cancers and chemical exposures in the wood industry: A nested case-control study. *Br. J. Ind. Med.* 43:84-90: 1986.
- [31] Dosemeci, M., A. Blair, P.A. Stewart, et al. Mortality among industrial workers exposed to phenol. *Epidemiology*. 2(3):188-93:1991.
- [32] Wilcosky, T.C., H. Checkoway, E.G. Marshall, et al. Cancer mortality and solvent exposures in the rubber industry. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 45(12): 809-811:1984.
- [33] Tanaka, T., K. Kasai, T. Kita, et al. Distribution of phenol in a fatal

- poisoning case determined by gas chromatography/mass spectrometry. *J Forensic Sci.* 43(5):1086-8:1998.
- [34] Morrison, J.E., Jr., D. Matthews, R. Washington, et al. Phenol motor point blocks in children: plasma concentrations and cardiac dysrhythmias. *Anesthesiology.* 75(2): 359-62:1991.
- [35] Liao, T.F. and F.W. Oehme. Tissue distribution and plasma protein binding of carbon-14- labeled phenol in rats. *Toxicol Appl Pharmacol.* 57(2): 220- 225:1981.
- [36] Dow Chemical Co. 1994. Pharmacokinetics, metabolism, and distribution of C ¹⁴phenol in Fischer 344 rats after gavage, drinking water, and inhalation exposure, with cover letter dated 07/13/1994. U.S. EPA/OPTS Public Files Fiche # OTS0557473; Doc#: 86940001296. Hiser, M.F., B.E. Kropscott, R.J. McGuirk, and J.S. Bus, authors.
- [37] Ohtsuji, H., and M. Ikeda. Quantitative relation between atmospheric phenol vapor and vapor in the urine of workers in Bakelite factories. *Br J Ind Med.* 29:70-73:1972.
- [38] Bentur, Y., O. Shoshani, A. Tabak, et al. Prolonged elimination half-life of phenol after dermal exposure. *J Toxicol Clin Toxicol.* 36(7):707-711:1998.
- [39] Deichmann, W.B., K.V. Kitzmiller, and B.S. Witherup. Phenol Studies. VII. Chronic phenol poisoning, with special reference to the effects upon experimental animals of the inhalation of phenol vapor. *Am J Clin Pathol.* 14:273-277:1994.
- [40] Humphrey, M.J., C.W. Filer, D.J. Jeffery, et al. The availability of carfecillin and its phenol moiety in rat and dog. *Xenobiotica.* 10:771-778:1980.

- [41] Legathe, A., B.A. Hoener and T.N. Tozer. Pharmacokinetic interaction between benzene metabolites, phenol and hydroquinone, in B6C3F1 mice. *Toxicol Appl Pharmacol.* 124(1):131-138:1994.
- [42] Cassidy, M.K., and J.B. Houston. *In vivo* capacity of hepatic and extra hepatic enzymes to conjugate phenol. *Drug Metab Dispos.* 12:619-624:1984.
- [43] Edwards, V.T., B.C. Jones, D.H. Hutson. A comparison of the metabolic fate of phenol, phenyl glucoside and phenyl 6-o-malonyl-glucoside in the rat. *Xenobiotica* 16: 801-807:1986.
- [44] Meerman, J.H.N., C. Nijland and G.J. Mulder. Sex differences in sulfation and glucuronidation of phenol, 4-nitrophenol and N-hydroxy-2-acetylaminofluorene in the rat *in vivo*. *Biochem Pharmacol.* 36(16):2605-2608:1987.
- [45] Hazardous Substances Data Bank. National Library of Medicine, National Toxicology Information Program, Bethesda, MD, 1998.
- [46] Conning D.M., Hayes MJ. The dermal toxicity of phenol: An investigation of the most effective first-aid measures. *Br J Ind Med* 27:155-159:1970.
- [47] Pullin T.G., Pinkerton MN, Johnson RV et. al. Decontamination of the skin of swine following phenol exposure: A comparison of the relative efficacy of water versus polyethelene glycol/industrial methylated spirits. *Toxicol Appl Pharmacol* 43:199-206:1978.
- [48] Delaney JL, Hughes TW. 1979. source Assesment: Manufacture of Acetone and Phenol from Cumene. Prepared by Monsanto Research Corp. Dayton OH. EPA -600/2-79-019D. NTIS PB80-150592, 500.
- [49] Scow K., Goyer M. Payne E., et. al. Exposure and risk assessment for

- phenol (revised). Prepared for U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water Regulations and standards, Washington, DC, NTIS, PB85-221695, 114-116, 1981.
- [50] Jay K., Stieglitz L. Identification and quantification of volatile organic components in emissions of waste incineration plants. *Chemosphere* 30:1249-1260.
- [51] Thurman C. Phenol. In: Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, 3rd ed., Vol 17. New York, NY: John Wiley and Sons, 373-384. 1982
- [52] Parkhurst BR, Bradshaw AS, Forte JL, et al. An evaluation of the acute toxicity to aquatic biota of a coal conversion effluent and its major components. *Bull Environ Contam Toxicol* 23:349-356:1979.
- [53] Keith LH. Identification of organic compounds in unbleached treated Kraft paper mill wastewaters. *Environ Sci Technol* 10:555-564:1976.
- [54] Goerlitz DF, Troutman DE, Gody EM, et al. Migration of wood-preserving chemical in contaminated groundwater in a sand aquifer at Pensacola, Florida. *Environ Sci Technol* 19:955-961:1985.
- [55] Hawley GG. The condensed chemical dictionary. 10th ed. New York, NY: Van Nostrand Reinhold Co, 796 ,1981. 3
- [56] Budavari S, O'Neil MJ, Smith A, et al. eds. The Merck index, 11th ed. Rahway, NJ: Merck & Co., Inc., 7206, 1989.
- [57] Douglas CC. Gas chromatographic determination of phenolic compounds in drug preparations: Collaborative study. *J Assoc Off Anal Chem* 55:610-612:1972.
- [58] Musto JD, Sane JN, Warner VD. Quantitative determination of phenol

- by high-pressure liquid chromatography. *J Pharm Sci* 66:1201-1202:1977.
- [59] Xing B, McGill WB, Dudas MJ. Sorption of phenol by selected polymers: Isotherms, energetics, and polarity. *Environ Sci Technol* 28:466-473:1994.
- [60] Lyman WJ, Reehl WF, Rosenblatt DH. Handbook of chemical property estimation methods. Environmental behavior of organic compounds. New York, NY: McGraw-Hill Book Co, 15-9 to 15-31:1982.
- [61] Kincannon DF, Stover EL, Nichols V, et al. Removal mechanisms for toxic priority pollutants. *3 Water Pollut Control Fed* 55:157-163:1983.
- [62] Petrasek AC, Kugelman II, Austern BM, et al. Fate of toxic organic compounds in wastewater treatment plants. *J Water Pollut Control Fed* 55:1286-1296:1983.
- [63] Ehrlich GG, Goelitz DF, Godsy EM, et al. Degradation of phenolic contaminants in ground water by anaerobic bacteria: St. Louis Park, MN. *Ground Water* 20:703-710:1982.
- [64] Delfino JJ, Dube DJ. Persistent contamination of ground water by phenol. *J Environ Sci Health A1* 1:345-355:1976.
- [65] Clark TP, Piskin R. Chemical quality and indicator parameters for monitoring landfill leachate in Illinois. *Environmental Geology* 1:329-340:1977.
- [66] Plumb RH Jr. A comparison of ground water monitoring data from CERCLA and RCRA sites. *Ground Water Monit Rev* 7:94-100:1987.
- [67] Kobayashi K, Akitake H, Manadge K. Relation between toxicity and accumulation of various chlorophenols in goldfish. *Bull Jap Soc Scien Fish* 45:173-175:1979.

- [68] Freitag D, Lay JP, Korte F. Environmental hazard - Test results as related to structures and transplantation into the environment. In: Kaiser, KLE, Ed. QSAR Environ Toxicol Proc Workshop Quant Struct Act Relat. Boston, MA: D. Reidel Publishing Co., 111-136 1984.
- [69] Nicola RM, Branchflower R, Pierce D. Chemical contaminants in bottomfish. J Environ Health 49:342-347:1987.
- [70] Cataldo DA, Bean RM, Fellow RJ. Uptake and fate of phenol aniline and quinoline in terrestrial plants In: Gray RH, et al., ed. Health and Environmental Research on Complex Organic Mixtures. Conf-85lo27, NTIS 631-641.1987.
- [71] Hendry DG, Kenley RA. Atmospheric reaction products of organic compounds. Report to U.S. EPA, Office of Chemical Control, Office of Toxic Substances, Washington, DC, by SRI International, Menlo Park, CA, 20,46. 1979.
- [72] Atkinson R, Aschmann SM, Winer AM. Kinetics of the reactions of NO₃ radicals with a series of aromatic compounds. Environ Sci Techno 21: 1123- 1126:1987.
- [73] Mill T, Mabey W. Photodegradation in water. In: Neely WR, Blau GE, eds. Environmental exposure from chemicals Vol. 1. Boca Raton, FL: CRC Press, 208-211:1985.
- [74] Scully FE, Jr, Hoigne JR. Rate constants for reactions of singlet oxygen with phenols and other compounds in water. Chemosphere 16:681-694:1987.
- [75] Beltran FJ, Alvarez P. Rate constant determination of ozone-organic fast reactions in water using an agitated cell. J Environ Sci Health A31:1159-1178:1996.

- [76] Rubin HE, Alexander M. Effect of nutrients on the rates of mineralization of trace concentrations of phenol and p-nitrophenol. *Environ Sci Technol* 17:104-107:1983.
- [77] Ludzack FJ, Ettinger MB. Chemical structures resistant to aerobic biochemical stabilization. *J Water Pollut Control Fed* 32:1173-1200:1960.
- [78] Lee RF, Ryan C. Microbial degradation of organochlorine compounds in estuarine waters and sediments. In: *Proceedings Workshop: Microb Degradation Pollut Mar Environ*, 1978. Washington, DC: US. EPA, Office of Research and Development. EPA 600/9-79-012. 1979.
- [79] Stover EL, Kincannon DF. Biological treatability of specific organic compounds found in chemical industry wastewaters. *J Water Pollut Control Fed* 55:97-109:1983.
- [80] Davies MI, Lunte CE. Simultaneous microdialysis sampling from multiple sites in the liver for the study of phenol metabolism. *Life Sci* 59:1001-1013:1996.
- [81] Boyd SA, Shelton DR, Berry D, et al. Anaerobic biodegradation of phenolic compounds in digested sludge. *Appl Environ Microbiol* 46:50-54:1983.
- [82] Healy JB Jr, Young LY. Anaerobic biodegradation of eleven aromatic compounds to methane. *Appl Environ Microbiol* 38:84-89:1979.
- [83] Powlowski 9, Shingler V. Genetics and biochemistry of phenol degradation by *Pseudomonas* sp. CF600. *Biodegradation* 51:219-236:1994.
- [84] Al-Harazin IM, Nakhla GF, Farooq S. Start-up of sequencing batch

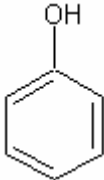
- reactors for toxic wastewater treatment. J Environ Sci Health A26:673-687:1991.
- [85] Semple KT, Cain RB. Biodegradation of phenols by the alga *Ochromonas dunica*. Appl Environ Microbiol 62:1265-1273:1996.
- [86] HSDB. Hazardous Substances Data Bank. National Library of Medicine, National Toxicology Information Program, Bethesda, MD. 1997.
- [87] Baker MD, Mayfield CI. Microbial and nonbiological decomposition of chlorophenols and phenol in soil. Water Air Soil Pollut 13:411-424:1980.
- [88] Haider K, Jagnow G, Kohlen R, et al. [Degradation of chlorinated benzol, phenol and cyclohexane derivatives by soil bacteria that utilize benzol and phenol under aerobic conditions.] Arch Microbiol 96: 183-200:1974. (German).
- [89] Scott HD, Wolf DC, Lavy TL. Adsorption and degradation of phenol at low concentrations in soil. J Environ Quality 12:91-95:1983.
- [90] HSDB. Hazardous Substances Data Bank. National Library of Medicine, National Toxicology Information Program, Bethesda, MD. 1998
- [91] Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Φαρμακευτικής, Πρόγραμμα Μίνος, <http://www.pharm.uoa.gr>
- [92] Γιώργος Δ. Μπαλατσούρας, hazardous Σύγχρονη Ελαιοκομία, Το Ελαιόλαδο, τόμος δεύτερος, Αθήνα, 1997.
- [93] Tsimidou M, *Polyphenols and Quality of virgin Olive Oil In Retrospect*, Italian Journal Of Food Science, 10(2):96-116:1998.

- [94] Brenes M., Rejano L., Garcia P., Sanchez A.H., Garrido A., *Biochemical changes in phenolic compounds during Spanish-style green olive processing*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 43(10):2702-2706:1995.
- [95] Νταλής Δ. *Αναερόβια βιολογική επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιουργείων προς παραγωγή βιοαερίου*. Πρακτικά ημερίδας Διαχείριση Αποβλήτων Ελαιουργείων, Μάρτιος 1989. Ηράκλειο Κρήτης.
- [96] Μπαλής, Κ. *Δυναμική της αερόβιας αξιοποίησης του κασίγαρου*. Πρακτικά ημερίδας Διαχείριση Αποβλήτων Ελαιουργείων. Ηράκλειο Κρήτης. Μάρτιος 1989.
- [97] Βορεάδου, Κ. *Υγρά απόβλητα ελαιουργείων. Μια δοκιμασία για τα υδατικά οικοσυστήματα*. Πρακτικά ημερίδας Διαχείριση Αποβλήτων Ελαιουργείων. Ηράκλειο Κρήτης. Μάρτιος 1989.
- [98] Κείμενο Οδηγίας 1975/440ΕΟΚ, Ευρωπαϊκή Οικονομική Κοινότητα
- [99] Κείμενο Υπουργικής Απόφασης 46399/1352, Εφημερίδα της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας, αρ. φυλ. 438, 1988.
- [100] American Water Works Association, *Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewaters, Chapter 5530*, 20th Edition, 1999.
- [101] Skoog D.A., West D.M., Holler F.J. and Crouch S.R. *Analytical Chemistry, an Introduction*. 7th edition, Harcourt Inc., 2000, USA.

Παράρτημα I

Πίνακας III 1. Ταυτότητα της φαινόλης.

Πηγή: Toxicological Profile for Phenol. U.S. Department of Health and Human Services.

Χαρακτηριστικά	Πληροφορίες	Αναφορές
Χημική Ονομασία	Φαινόλη	Lide 1993
Συνώνυμα της φαινόλης	Βενζυνόλιο, υδρόξυ-βενζόλιο, μόνοφαινόλη, όξυ-βενζόλιο, φαινολική αλκοόλη, φαινολικό υδροξύλιο, φαινολικό οξύ	Lewis 1993
Εμπορική ονομασία	Καρβολικό οξύ, φαινολικό οξύ, φαινολική αλκοόλη	Gardner et al. 1978
Μοριακός τύπος	C_6H_5OH	Lide 1993
Χημικός τύπος		Budavari et al. 1989

Πίνακας ΠΙ 2 . Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της φαινόλης.

Πηγή: Toxicological Profile for Phenol. U.S. Department of Health and Human Services.

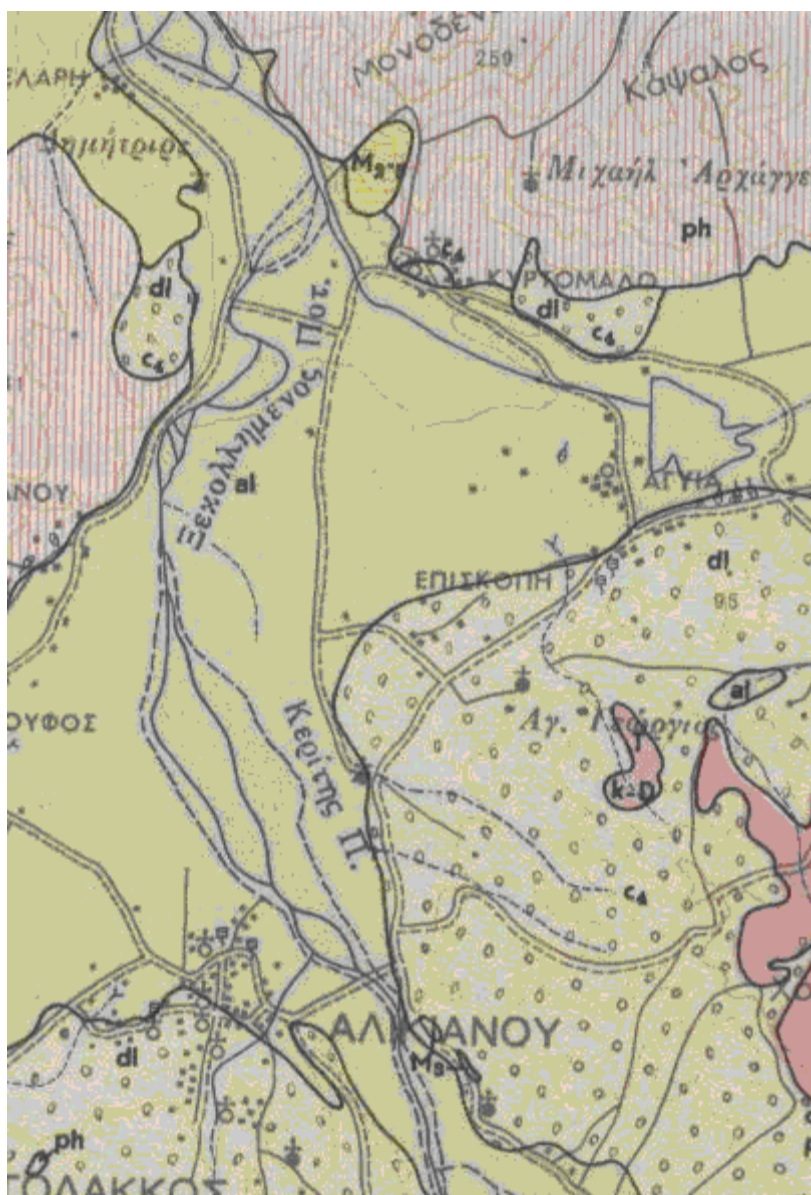
Χαρακτηριστική ιδιότητα	Πληροφορίες	Αναφορές
Μοριακό βάρος	94,11	Lide 1993
Χρώμα	Άχρωμο προς ανοιχτό ροζ	HSDB 1998
Φυσική κατάσταση	Κρυσταλλική μορφή (W/8% H ₂ O)	
Σημείο Τήξεως	43 °C	Lide 1993
Σημείο Βρασμού	181,8 °C	Lide 1993
Πυκνότητα (20 °C)	1,0545@45°C/4°C	Lide 1993
Πυκνότητα ατμών	3,24	Lewis 1996
Οσμή	Έντονη, δυσάρεστη, γλυκιά και διαπεραστική οσμή	HSDB 1998
Αντίληψη οσμής		
Στο νερό	7,9 ppm (w/v)	Amoore & Hautala 1983
	1,0 ppm (w/v)	Baker et al. 1978
Στον αέρα	0,040 ppm (v/v)	Amoore & Hautala 1983
Διαλυτότητα		
Στο νερό (25 °C)	87 g/L	Lide 1993
Σε οργανικούς διαλύτες	πολύ διαλυτή σε αλκοόλες, χλωροφόρμιο, αιθέρα, βενζίνη και ακετόνη	Lide 1993
Πίεση ατμών (25°C)	0,3513	HSDB 1998
Σταθερά νόμου Henry	4,0x10 ⁻⁷ m ³ /mole	Lide 1993
Θερμοκρασία αυτανάφλεξης	715 °C	Lewis 1996
Θερμοκρασία ανάφλεξης (1atm)	85 °C	HSDB 1998
Θερμοκρασία ανάφλεξης (>1atm)	79 °C	NIOSH 1997
Όρια ανάφλεξης (στον αέρα, % v)	1,7%-8,6%	NIOSH 1997

Παράρτημα II

Πίνακας ΠΙΙ 1. Μέσο μηνιαίο ύψος νετού σε mm στήλης νερού. Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Μετεωρολογίας, του Τμήματος Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος, Τ.Ε.Ι. Κρήτης, Παράρτημα Χανίων. Μετεωρολογικός σταθμός Σούδας.

	Ιαν.	Φεβ.	Μαρ.	Απρ.	Μάι.	Ιουν.	Ιουλ.	Αυγ.	Σεπ.	Οκτ.	Νοε.	Δεκ.
1993	98,3	187,4	46,5	15,2	70,6	6,4			1,2	6,8	168,4	105,1
1994	172,6	91,4	29,4	11,8	3,8					159,3	92,7	61,3
1995	106,9	16,8	89,6	13,9	7,2	0,4	3	0	8,5	10,1	92,8	49,5
1996	205,5	179,8	94	10,5	4,8				42,1	89,1	39,1	181,6
1997	82,3	71,6	221,1	26,3	1,1	1,4		0	2,8	70,4	146,4	44
1998	68,9	5,2	97,4	36,9	7,4	0,1			0	25,5	64,8	214,3
1999	107,3	48,6	66,1	11					31,3	0,5	110,4	107,2
2000	183,5	64,6	33,2	8,6	5,3				0,1	5,8	68,6	106,7
2001	185,3	103,3	2,9	41	20,7			0	4,9	2,9	170,9	276,1
2002	87,4	22,8	55,4	43,8	0,2		8,3	20,6	36	40,8	66,1	98,8
2003	71,9	312,6	139,5	67,8	19,5	0	0	8,5	1,5	1,3	158	179
2004	133,5	55,6	24,4	13,6	6	0	0	0		17,8	234,9	55,2

Παράρτημα III



Χάρτης Π III. Προσθήκη των νερών από την Αγιά στην κοίτη του ποταμού Κερίτη.