ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΥΓΡΗ ΜΟΡΦΗ ΜΕ ΕΜΦΑΣΗ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ

Μαρία Πετράκη

Πτυχιούχος Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών

Πανεπιστημίου Κρήτης

ΑΜ: 51120030

Επιβλέπων: Χρήστος Αργυρούσης, Καθηγητής ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2022

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΥΓΡΗ ΜΟΡΦΗ ΜΕ ΕΜΦΑΣΗ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ

Μαρία Πετράκη

Πτυχιούχος Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών

Πανεπιστημίου Κρήτης

ΑΜ: 51120030

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Χρήστος Αργυρούσης, Άγγελος Μαρκόπουλος, Κωνσταντίνος Κορδάτος

ΑΘΗΝΑ 2022

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων υλικών (LIMT) της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή της μεταπτυχιακής εργασίας, κύριο Χρήστο Αργυρούση, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο ερευνητικό θέμα και να εκπονήσω τη διπλωματική μου εργασία αλλά και για την καθοδήγησή του καθόλη τη διάρκεια παραμονής μου στο εργαστήριο.

Θέλω επίσης να ευχαριστήσω τον μεταδιδακτορικό του εργαστηρίου Παύλο Πανδή, για τις στοχευμένες υποδείξεις και οδηγίες, τη βοήθεια στον σχεδιασμό και την κατασκευή του αντιδραστήρα, καθώς και για την εξαιρετική συνεργασία μας καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας. Ευχαριστώ ακόμη τη διδακτορικό Ειρήνη Κανέλλου για την καθημερινή βοήθεια και παρουσία της, τις πολύτιμες συμβουλές και τη στήριξή της, καθώς και διδακτορικό Χρήστο Βαΐτση ο οποίος ήταν διαθέσιμος όποια στιγμή χρειάστηκα τη βοήθειά του, καθώς και όλα τα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου για το φιλικό περιβάλλον και την ευχάριστη συνεργασία μας.

Ακόμη θέλω να ευχαριστήσω τις κυρίες Θεοπίστη Λυμπεροπούλου και Καλλιόπη Μπαλτά, Εργαστηριακό Διδακτικό Προσωπικό της σχολής Χημικών Μηχανικών που συνέβαλαν στην ολοκλήρωση της διπλωματικής εργασίας με την καθοδήγησή τους στη χρήση των αναλυτικών οργάνων.

Ευχαριστώ επίσης ιδιαίτερα τη συνάδελφό μου Λυδία Δαβαλά για την άψογη επικοινωνία και συνεργασία τόσο στην έρευνα πάνω στο αντικείμενο όσο και στην πειραματική διαδικασία.

Τέλος, ευχαριστώ θερμά την οικογένειά μου και τους φίλους μου που είναι πάντα κοντά μου και με στηρίζουν σε οποιοδήποτε βήμα.

Περίληψη

Στόχος της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας ήταν η αποδόμηση ρύπων σε υγρή μορφή με τεχνολογία πλάσματος και η ανάκτησή τους από υδατικά μέσα. Ο ρύπος που επιλέχθηκε είναι το υπερφθοροπεντανοϊκό οξύ ή αλλιώς PFPeA (Perfluoropentanoic Acid) που ανήκει στην οικογένεια των υπερφθοροαλκυλικών ενώσεων και των έμμονων οργανικών ρύπων. Για την αποδόμηση του PFPeA κατασκευάστηκε κυλινδρικός αντιδραστήρας πλάσματος εκκένωσης διηλεκτρικού φράγματος.

Η ανάκτηση του PFPeA από το νερό μελετήθηκε με δύο μεθόδους. Η πρώτη μέθοδος ήταν η εκχύλιση υγρού – υγρού με δύο διαφορετικούς τρόπους ανάδευσης (μέσω υπερήχων ή με μηχανική ανάδευση σε διαχωριστική χοάνη) ενώ η δεύτερη μέθοδος ήταν η εκχύλιση στερεών με σύριγγες SPE. Μεταξύ των δύο μεθόδων ανάκτησης του PFPeA από το νερό αποτελεσματικότερη κρίθηκε η εκχύλιση στερεών με σύριγγες SPE εφόσον τα ποσοστά ανάκτησης ήταν υψηλότερα και η μέθοδος πιο αξιόπιστη.

Σκοπός της επεξεργασίας του PFPeA με τεχνολογία πλάσματος με σκοπό την αποδόμησή του ήταν η αξιολόγηση της επίδρασης της χρονικής παραμέτρου στην απόδοση για ένα εύρος συγκεντρώσεων υδατικών διαλυμάτων PFPeA.

Κατά τη διάρκεια της μεταπτυχιακής εργασίας παρουσιάστηκε ένα σημαντικό εμπόδιο. Συγκεκριμένα, προέκυψε καθολική και παρατεταμένη έλλειψη αδρανούς αερίου (ήλιο) που χρησιμοποιείται για τη λειτουργία του συστήματος υγρής χρωματογραφίας – φασματομετρίας μάζας (LC-MS). Κατά συνέπεια δεν ήταν εφικτή η μέτρηση και ανάλυση ορισμένων πειραμάτων ανάκτησης που είχαν ήδη διεξαχθεί, αλλά και αυτών που είχαν σχεδιαστεί για να πραγματοποιηθούν στη συνέχεια. Για τον λόγο αυτό, εκτός από τα πειράματα καλής λειτουργίας της διάταξης, τα πειράματα αποδόμησης του PFPeA με τεχνολογία πλάσματος δεν πραγματοποιήθηκαν επειδή δεν θα ήταν δυνατή η μέτρηση των δειγμάτων.

Λέξεις κλειδιά: PFPeA, εκχύλιση υγρού – υγρού, εκχύλιση στερεάς φάσης, πλάσμα, αντιδραστήρας εκκένωσης διηλεκτρικού φράγματος

Abstract

The aim of this master's thesis was the decomposition of pollutants in liquid form with plasma technology and their recovery from aqueous media. The pollutant selected is PFPeA (Perfluoropentanoic Acid) which belongs to the family of Perfluoroalkyl compounds and persistent organic pollutants. Thus, a cylindrical dielectric barrier discharge plasma reactor was constructed to degrade PFPeA.

Two different methods were studied for the recovery of PFPeA from water. The first one was liquid - liquid extraction while the second one was Solid Phase Extraction. Among the previous two, the most effective was Solid Phase Extraction since the recovery rates were higher and the method was more reliable.

The aim of PFPeA treatment with plasma technology was to evaluate the degradation time on various concentrations of PFPeA aqueous solutions.

During this thesis a major obstacle occurred. In fact, there was a general and prolonged lack of inert (noble) gas (helium) which is essential for the operation of the liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS) system. As a result, it was not possible to perform measurements and analysis of some of the recovery experiments that had already been carried out, as well as of those that were planned to be carried out consequently. Therefore, besides the validation of the plasma treatment apparatus no further PFPeA degradation experiments with plasma technology were performed.

Key words: PFPeA, Liquid – Liquid Extraction, Solid Phase Extraction, plasma, Dielectric Barrier Discharge reactor

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή 9
1.1 Φυσικό Περιβάλλον και Περιβαλλοντική Ρύπανση 9
1.2 Ο Ανθρώπινος Παράγοντας στην Περιβαλλοντική Ρύπανση 9
1.3 Αντιμετώπιση Περιβαλλοντικής Ρύπανσης 11
2. Θεωρητικό Μέρος 13
2.1 Πολύ- και Υπερ-φθοροαλκυλικές ενώσεις (PFAS) 13
2.2 Ιδιότητες και χρήσεις 14
2.3 Ύπαρξη και Επιπτώσεις στο Περιβάλλον και τον Άνθρωπο 18
2.4 Κύριες Δυσκολίες και Αντιμετώπιση των PFAS 25
2.5 Μέθοδοι Διαχωρισμού των PFAS 28
2.5.1 Προσρόφηση 28
2.5.2 Διήθηση 32
2.6 Μέθοδοι Αποδόμησης των PFAS 34
2.6.1 Βιοαποδόμηση 35
2.6.2 Αποτέφρωση 36
2.6.3 Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης 36
2.6.4 Ηχόλυση 37
2.6.5 Πλάσμα 42
2.7 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού 49
3. Πειραματικό Μέρος 51
3.1 Πειραματική Διάταξη 51
3.2 Πειραματική Διαδικασία 54
3.2.1 Βαθμονόμηση LC-MS 54
3.2.2 Διαχωρισμός PFPeA με εκχύλιση υγρού – υγρού (liquid – liquid extraction) 55
3.2.3 Διαχωρισμός PFPeA με απόσταξη νερού 62
3.2.4 Διαχωρισμός PFPeA με εκχύλιση στερεής Φάσης (Solid Phase Extraction – SPE) 63
3.2.5 Προβλήματα και Δυσκολίες 67
4. Αποτελέσματα 69
4.1 Διαχωρισμός PFPeA με εκχύλιση υγρού – υγρού (LLE) 69
4.1.1 Εκχύλιση PFPeA με ανάδευση μέσω υπερήχων 69
4.2.1 Εκχύλιση PFPeA σε Διαχωριστική Χοάνη με Μηχανική Ανάδευση 71
4.2 Διαχωρισμός PFPeA με απόσταξη νερού 72
4.3 Διαχωρισμός PFPeA με εκχύλιση στερεής φάσης (SPE) 73
5. Συμπεράσματα και προτάσεις 77
6. Βιβλιογραφία 78

Πίνακας Εικόνων

Εικόνα 1: Κύριες οδοί βιοσυσσώρευσης έμμονων οργανικών ρύπων [5] 10
Εικόνα 2: Μεταφορά φθοροαλκυλικών ενώσεων στο περιβάλλον [6] 11
Εικόνα 3: Ταξινόμηση των PFAS [19] 14
Εικόνα 4: Μοριακή δομή των PFAS [20] 15
Εικόνα 5: Φυσικές και χημικές ιδιότητες των PFOS και PFOA [9] 16
Εικόνα 6: Χρήσεις και Ιδιότητες των κοινότερων PFAS [29] 17
Εικόνα 7: Καταναλωτικά προϊόντα που περιέχουν PFAS [30] 18
Εικόνα 8: Σχηματικό διάγραμμα πιθανών πηγών PFAS στα υπόγεια ύδατα [31] 19
Εικόνα 9: Αυξανόμενος αριθμός μελετών που αναφέρονται στις PFAS και το περιβάλλον [16] 20
Εικόνα 10: Συσχέτιση της έκθεσης του ανθρώπου σε PFAS και των αποτελεσμάτων στην ανθρώπινη υγεία βάσει επιδημιολογικών μελετών [10] 21
Εικόνα 11: Επίπεδα στα τρόφιμα και έκθεση του ανθρώπου στα PFAS μέσω της διατροφής σε διάφορες χώρες [26] 23
Εικόνα 12: (Α) Γεωγραφική κατανομή των μελετών παρακολούθησης σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων κατά την περίοδο 2011-2020 και (Β) αριθμός μελετών σε όλο τον κόσμο [34] 24
Εικόνα 13: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα τεχνολογιών επεξεργασίας των PFAS [19] .. 27
Εικόνα 14: Σχηματικό διάγραμμα (Α) ηλεκτροστατικών και (Β) υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων [18] 28
Εικόνα 15: Κύριες αλληλεπιδράσεις που δημιουργούνται μεταξύ της οργανικής ύλης και των μορίων PFAS κατά την προσρόφηση σε κοκκώδη ενεργό άνθρακα GAC [24] 29
Εικόνα 16: : Κύριες αλληλεπιδράσεις που δημιουργούνται μεταξύ της οργανικής ύλης και των μορίων PFAS κατά την προσρόφηση σε ρητίνες ανταλλαγής ανιόντων [24] 32
Εικόνα 17: (Α) επιλεκτική διαπερατότητα πορώδους μεμβράνης σε διαδικασία διήθησης που βασίζεται στην πίεση (Β) διαφορετικά στάδια φιλτραρίσματος [30] 34
Εικόνα 18: μοντέλο αντιδράσεων σε τρεις ζώνες φυσαλίδων σπηλαίωσης υπερήχων [7] ... 38
Εικόνα 19: Θέσεις, θερμοκρασίες και πιέσεις κατάρρευσης υδρόφιλων, ημι-υδρόφιλων και υδρόφοβων τασιενεργών, καθώς και σχετική αγκύρωση και απόσταση βραχειών και μακριών αλυσίδων στις φυσαλίδες σπηλαίωσης [38] 40
Εικόνα 20: Ηλιακό πλάσμα [45] 43
Εικόνα 21: Βόρειο Σέλας [45] 43
Εικόνα 22: Τα πλεονεκτήματα μη θερμικού πλάσματος, τα διαφορετικά πεδία εφαρμογών και οι αντίστοιχες βιομηχανίες τους [52] 45
Εικόνα 23: Arc discharge [45] 46
Εικόνα 24: Corona discharge [45] 46
Εικόνα 25: Αντιδραστήρες μη θερμικού πλάσματος [52] 47
Εικόνα 26: Απεικονίσεις διάφορων αντιδραστήρων DBD [47] 48
Εικόνα 27: Αναλυτικές μέθοδοι για PFAS σε υδατικές μήτρες [57] 50
Εικόνα 28: PFPeA 51
Εικόνα 29: Αντιδραστήρας Πλάσματος 52
Εικόνα 30: Αντιδραστήρας Πλάσματος με την Αντλία σε Λειτουργία 53
Εικόνα 31: Σύριγγες Solid Phase extraction (SPE) 53
Εικόνα 32: Πολικότητα Διαλυτών 56
Εικόνα 33: Αναμειξιμότητα διαλυτών 57

Εικόνα 34:Υδατικό διάλυμα PFPeA και χλωροφόρμιο έπειτα από την ανάδευση με υπερήχους 58
Εικόνα 35: Αποκατάσταση της ισορροπίας των δύο φάσεων 59
Εικόνα 36: Χλωροφόρμιο στην περιστρεφόμενη φιάλη του Rotary Vacuum Evaporator σε υδατόλουτρο 60
Εικόνα 37: Χλωροφόρμιο που συγκεντρώνεται τη φιάλη συλλογής έπειτα από την απόσταξη 60
Εικόνα 38: Χλωροφόρμιο και υδατικό διάλυμα PFPeA στη διαχωριστική χοάνη 62
Εικόνα 39: Σύριγγα SPE πριν την ενυδάτωση του πληρωτικού υλικού 64
Εικόνα 40: Ενυδάτωση της σύριγγας πριν εισέλθει το υδατικό διάλυμα PFPeA 64
Εικόνα 41: Υδατικό διάλυμα PFPeA εντός της σύριγγας SPE 65
Εικόνα 42: Αντλία κενού 66

1. Εισαγωγή

1.1 Φυσικό Περιβάλλον και Περιβαλλοντική Ρύπανση

Η Γη αντιμετωπίζει σήμερα πολυάριθμα φαινόμενα ρύπανσης. Ένας από τους ορισμούς που αποδίδονται στην περιβαλλοντική ρύπανση, ο οποίος φαίνεται να συλλαμβάνει εξ ολοκλήρου αυτή την έννοια, αναφέρεται ως «η μόλυνση του αέρα, του νερού ή του εδάφους με τέτοιο τρόπο ώστε να προκαλεί πιθανή ή πραγματική βλάβη στην ανθρώπινη υγεία ή ευημερία ή και τη μη ανθρώπινη φύση» [1].

Η ρύπανση του περιβάλλοντος διακρίνεται σε φυσική και ανθρωπογενή. Στη φυσική ρύπανση συγκαταλέγονται φυσικά φαινόμενα όπως σεισμοί, πλημμύρες, ξηρασία, κυκλώνες και άλλα και μπορεί να ταξινομηθεί περαιτέρω ως ατμοσφαιρική ρύπανση, ρύπανση των υδάτων, ρύπανση του εδάφους, ρύπανση τροφίμων, ηχορύπανση κ.τ.λ. Η ανθρωπογενής ρύπανση οφείλεται στην ανθρώπινη δραστηριότητα [2]. Ειδικότερα, σχεδόν κάθε ανθρώπινη δραστηριότητα που έχει ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση ή υποτίμηση της ποιότητας του φυσικού περιβάλλοντος θεωρείται ρύπανση [3].

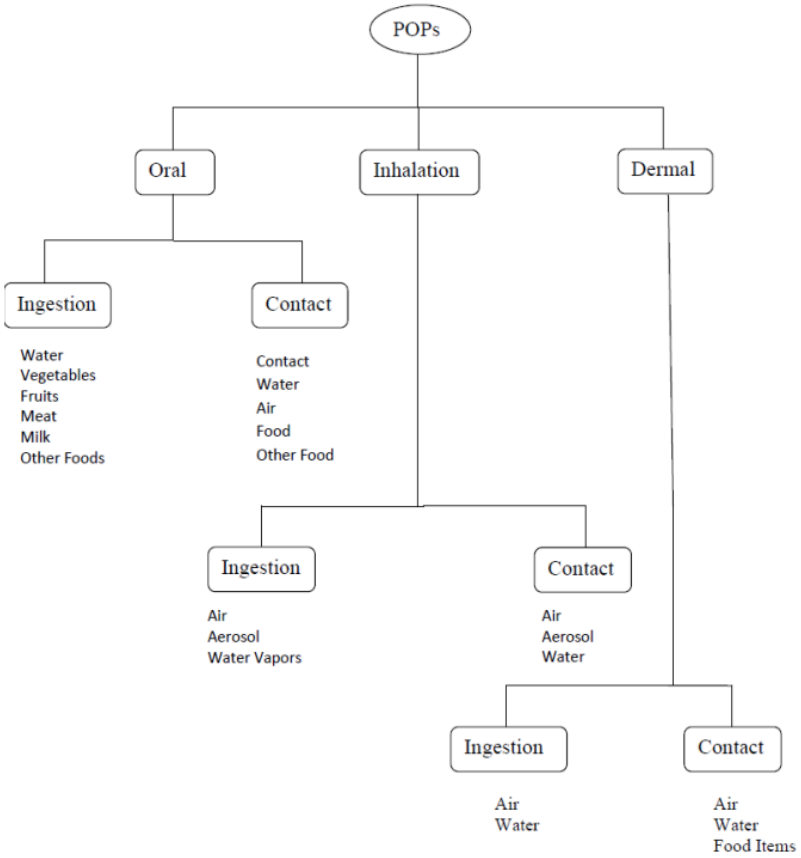
Τα αίτια της περιβαλλοντικής ρύπανσης δεν περιορίζονται μόνο στην εκβιομηχάνιση, την αστικοποίηση, την πληθυσμιακή αύξηση και την εξόρυξη, αλλά επεκτείνονται και στη διασυνοριακή μετακίνηση ρύπων από τις ανεπτυγμένες προς τις αναπτυσσόμενες χώρες ή και το αντίστροφο. Μέσω διαφορετικών οδών, κυρίως του αέρα και του νερού, η ρύπανση που προκύπτει σε μια χώρα μπορεί να μεταφερθεί σε μια άλλη [3].

1.2 Ο Ανθρώπινος Παράγοντας στην Περιβαλλοντική Ρύπανση

Οι ανθρώπινες δραστηριότητες παράγουν επιβλαβή υποπροϊόντα σε μορφές και ποσότητες που το περιβάλλον δεν μπορεί πλέον να αντισταθμίσει χωρίς την μερική ή πλήρη παραμόρφωση του συστήματός του [3]. Καθώς συνεχίζεται η χρήση αυξημένης ποσότητας χημικών ουσιών σε μεγάλους όγκους, είναι σημαντική η κατανόηση της επίδρασής τους στο περιβάλλον. Πολλές από αυτές είναι ανθεκτικές

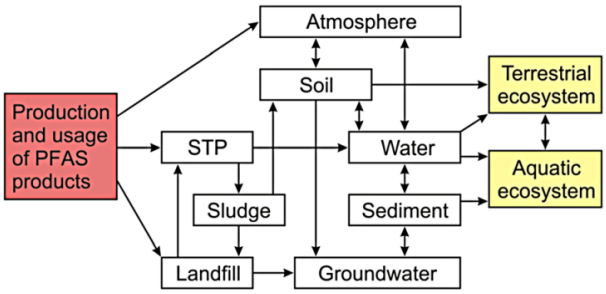
λόγω αργής αποδόμησης ή ψευδο-ανθεκτικές λόγω της συνεχούς απελευθέρωσής τους στο περιβάλλον και αποτελούν σοβαρή απειλή για την υγεία των ανθρώπων, καθώς και των υδάτινων και των χερσαίων οικοσυστημάτων λόγω της τοξικότητάς τους. Επομένως, είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε την παρουσία, τη μεταφορά, την τοξικότητα και την αποδόμηση για την προστασία του περιβάλλοντος και των ζωντανών οργανισμών από τις βλαβερές επιπτώσεις αυτών των ρύπων [4].

Οι ρύποι που παραμένουν για μεγάλο χρονικό διάστημα στο περιβάλλον μας ονομάζονται έμμονοι οργανικοί ρύποι (Persistent Organic Pollutants - POPs). Οι POPs είναι ρύποι προτεραιότητας που αποτελούνται από φυτοφάρμακα, βιομηχανικές χημικές ουσίες και υποπροϊόντα βιομηχανικών διεργασιών. Αυτοί οι ρύποι υπάρχουν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα και χαρακτηρίζονται από διασυνοριακή μετακίνηση. Απόδειξη αυτού αποτελεί το γεγονός ότι έχουν αναφερθεί σε μέρη όπου δεν χρησιμοποιήθηκαν ποτέ, δηλαδή στους πόλους της γης. Έχουν την ικανότητα να βιοσυσσωρεύονται στην τροφική αλυσίδα και συνεπάγονται κινδύνους για την υγεία και το περιβάλλον (εικόνα 1).



Εικόνα 1: Κύριες οδοί βιοσυσσώρευσης έμμονων οργανικών ρύπων [5]

Η εκτίμηση της περιβαλλοντικής ρύπανσης από τους POPs μελετάται με μεθόδους παρακολούθησης και μοντελοποίησης. Υπάρχουν διάφοροι τύποι POP που είναι αναγνωρισμένοι από το Περιβαλλοντικό Πρόγραμμα των Ηνωμένων Εθνών (United Nations Environment Program - UNEP), τη Διακυβερνητική Επιτροπή Διαπραγμάτευσης (Inter-governmental Negotiating Committee), το Διεθνές Δίκτυο Εξάλειψης των POPs (International POPs Elimination Network - IPEN) και τη Σύμβαση της Στοκχόλμης (Stockholm Convention). Οι διεθνείς κοινότητες συνεργάζονται με σκοπό τη μείωση της παραγωγής, της χρήσης και της απελευθέρωσης αυτών των ουσιών [5]. Παράδειγμα έμμονων οργανικών ρύπων που χρησιμοποιούνται ευρέως αποτελούν οι φθοροαλκυλικές ενώσεις (Fluorinated alkyl substances)οι οποίες, είναι ανθεκτικές και επιβλαβείς για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Συνεπώς, η μεταφορά (εικόνα 2), η αποδόμηση, ο μετασχηματισμός και η επεξεργασία τους που είναι σε έναν βαθμό άγνωστες, απαιτούν περαιτέρω έρευνα [4].



Εικόνα 2: Μεταφορά φθοροαλκυλικών ενώσεων στο περιβάλλον [6]

1.3 Αντιμετώπιση Περιβαλλοντικής Ρύπανσης

Μερικοί ρύποι είναι ανθεκτικοί έναντι της περιβαλλοντικής αποδόμησης στην οποία συγκαταλέγονται χημικές, βιολογικές και φωτολυτικές αντιδράσεις παραμένοντας για μεγάλο χρονικό διάστημα στο περιβάλλον. Προκειμένου αυτό να απαλλαγεί από τη ρύπανση, εφαρμόζονται διαφορετικές φυσικές και χημικές μέθοδοι επεξεργασίας, αν και αρκετές από αυτές δημιουργούν πρόσθετα περιβαλλοντικά προβλήματα ενώ απαιτούν και υψηλό κόστος. Παρά τις

καθιερωμένες τεχνικές που είναι διαθέσιμες για την αποδόμηση ενός ευρέως φάσματος ρύπων, η καταστροφή των POPs και ιδιαίτερα των φθοροαλκυλικών ενώσεων, εξακολουθεί να αποτελεί πρόκληση. Η συμβατική επεξεργασία του νερού είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μεθοδολογία για την επεξεργασία του πόσιμου νερού, ωστόσο κρίνεται αναποτελεσματική στην αφαίρεση των POPs. Προκειμένου να επιτευχθεί αποτελεσματική αφαίρεση και καταστροφή, εξετάζονται βελτιώσεις στις ήδη υπάρχουσες τεχνολογίες που εφαρμόζονται για την αντιμετώπιση των POPs, ενώ νέες υποσχόμενες τεχνικές βρίσκονται υπό μελέτη [3, 5, 7], ορισμένες από τις οποίες περιγράφονται στις επόμενες ενότητες.

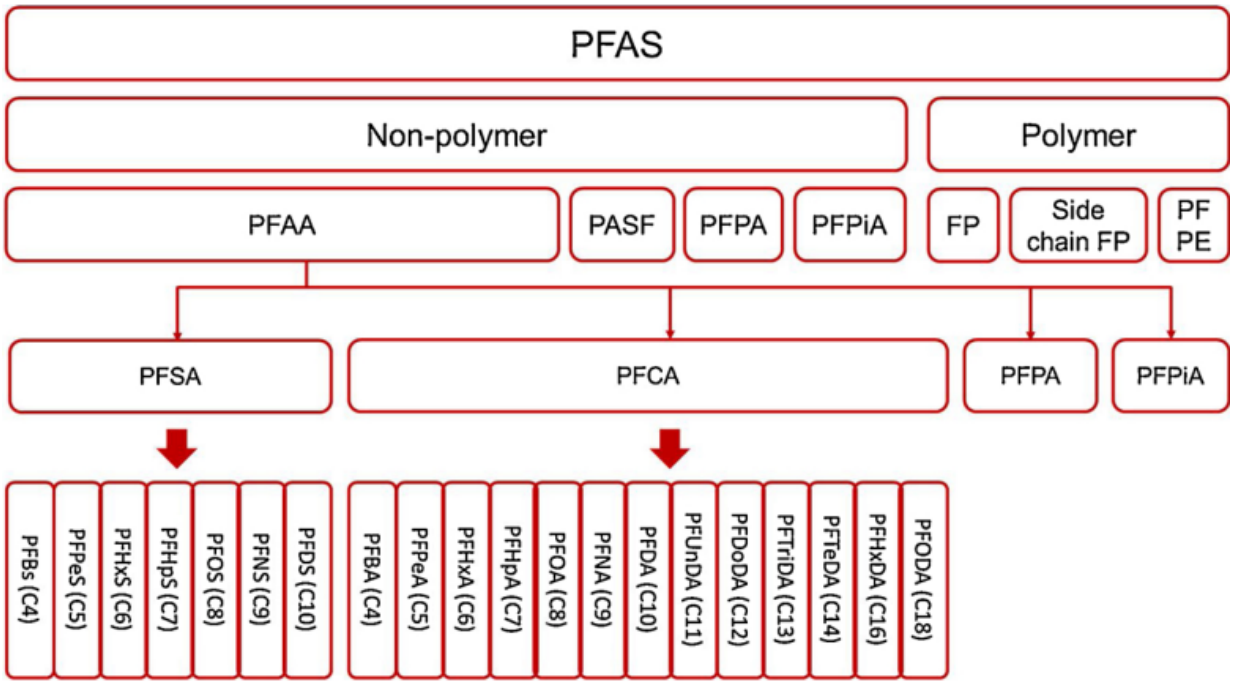
2. Θεωρητικό Μέρος

2.1 Πολύ- και Υπερ-φθοροαλκυλικές ενώσεις (PFAS)

Οι φθοριούχες οργανικές ενώσεις περιέχουν άτομα άνθρακα και φθορίου. Υπάρχουν περίπου 30 φυσικές οργανοφθοριούχες ενώσεις που παράγονται από βιολογικές και γεωχημικές διεργασίες. Υπάρχουν όμως και οι ανθρωπογενείς φθοριούχες οργανικές ενώσεις οι οποίες διαφέρουν από τις φυσικές διότι συνήθως περιέχουν περισσότερα άτομα φθορίου στο μόριό τους. Μια από τις οικογένειες ανθρωπογενών χημικών ουσιών αποτελούν οι φθοριούχες αλκυλικές ουσίες (Fluorinated alkyl substances - FAS) όπου για δεκαετίες χρησιμοποιούνται στην παραγωγή προϊόντων [8]. Στις φθοριούχες αλκυλικές ουσίες (FAS) ανήκουν οι πολυ- και υπερ-φθοροαλκυλικές ενώσεις (Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances - PFAS) οι οποίες είναι μία κατηγορία ανθρωπογενών αλειφατικών ενώσεων με βάση το φθόριο. Συναντώνται είτε σε υγρή είτε σε στερεή μορφή, είναι αναμίξιμες με το νερό καθώς και με τους περισσότερους οργανικούς διαλύτες όπως αιθανόλη, μεθανόλη, ακετονιτρίλιο και άλλοι [9]. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν περισσότερες από 5000 χημικές ενώσεις [10].

Οι PFAS περιλαμβάνουν ένα σύνολο υποομάδων και κατατάσσονται σε πολυμερικές και μη πολυμερικές (εικόνα 3). Στις πολυμερικές περιλαμβάνονται τα φθοροπολυμερή (fluoropolymers - FP), τα διακλαδωμένα φθοροπολυμερή (side-chained fluorinated polymers) και οι υπερφθοροπολυαιθέρες (polymeric perfluoropolyethers - PFPE). Οι πολυμερικές PFAS καθίστανται και πρόδρομες ενώσεις για μη πολυμερικές PFAS**.** Η γνωστότερη υποομάδα μη πολυμερικών PFAS αποτελείται από τα πολυ- ή υπερ-φθοροαλκυλικά οξέα (Perfluoroalkyl Acids – PFAAs). Στις ενώσεις αυτές, τα άτομα υδρογόνου στην υδρόφοβη αλκυλική αλυσίδα αντικαθίστανται μερικώς (πολυφθοροαλκυλικές) ή πλήρως (υπερφθοροαλκυλικές) από άτομα φθορίου, ενώ η υδρόφιλη λειτουργική ομάδα αποτελείται από κάποια ομάδα οξέων. Τα πολυφθοροαλκυλικά οξέα θεωρούνται πιθανές πρόδρομες ενώσεις των υπερφθοροαλκυλικών. Ειδικότερα, η υδρόφιλη λειτουργική ομάδα συμπεριλαμβάνει οξέα όπως καρβοξυλικά (Perfluoroalkyl carboxylic acids – PFCA με γενικό τύπο $C_nF_{2n+1}COOH$). Τα PFCA να ταξινομούνται σε μακράς και βραχείας αλυσίδας ανάλογα με το αν τα άτομα ανθράκων που περιέχονται στην αλυσίδα

είναι λιγότερα ή περισσότερα από οκτώ αντίστοιχα, ή σουλφονικά (Perfluoroalkyl sulfonic acids – PFSA με γενικό τύπο $C_nF_{2n+1}SO_3H$). Έπειτα, στην ίδια κατηγορία ανήκουν και τα φθοροαλκυλικά σουλφινικά οξέα (Perfluoroalkyl sulfinic acids – PFSIA με γενικό τύπο $C_nF_{2n+1}SO_2H$), τα οποία είναι προϊόντα αποδόμησης από πρόδρομα βιομηχανικά προϊόντα που περιέχουν την ομάδα $C_nF_{2n+1}SO_2N$ <, και τέλος τα φθοροαλκυλικά φωσφονικά και φωσφινικά οξέα (Perfluoroalkyl phosphonic acids – PFPA, Perfluoroalkyl phosphinic acids - PFPIA με γενικούς τύπους $O=P(OH)_2C_nF_{2n+1}$ και $O=P(OH)(C_nF_{2n+1})(C_mF_{2m+1})$ αντίστοιχα) [11-20].

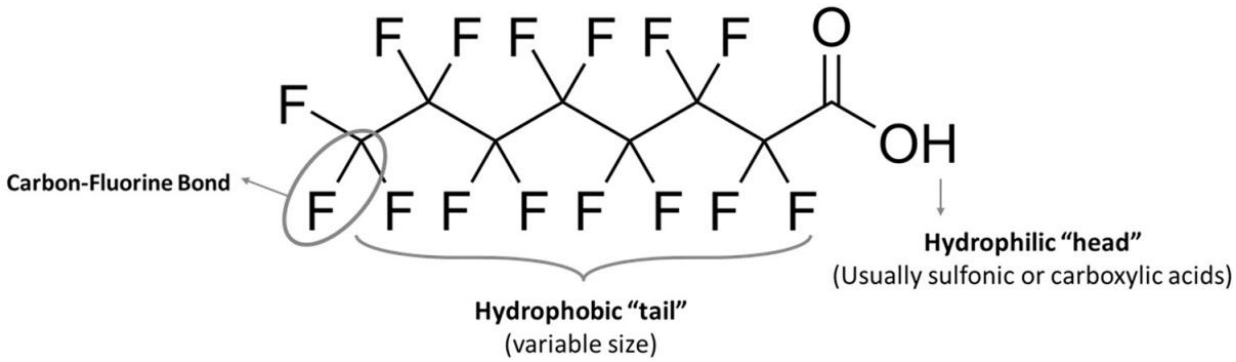


Εικόνα 3: Ταξινόμηση των PFAS [19]

2.2 Ιδιότητες και χρήσεις

Το φθόριο χαρακτηρίζεται από υψηλή ηλεκτραρνητικότητα και μαζί με τον άνθρακα σχηματίζουν εξαιρετικά σταθερούς δεσμούς υψηλής ενέργειας, της τάξης των ΔH = 450 kJ/mol, οι οποίοι ανήκουν στους ισχυρότερους δεσμούς της οργανικής χημείας. Τα άτομα φθορίου επηρεάζουν τις ιδιότητες της αλκυλικής αλυσίδας που καθιστώντας την πιο συμπαγή, πυκνή και υδρόφιλη ή υδρόφοβη (εικόνα 4). Οι PFAS

λόγω δεσμών μεταξύ φθορίου και άνθρακα παρουσιάζουν υψηλή χημική και θερμική σταθερότητα καθώς και ανθεκτικότητα στην υδρόλυση, τη φωτόλυση, σε οξέα και βάσεις και στην πλειοψηφία των οξειδωτικών και αναγωγικών μέσων, σε εξωτερικές περιβαλλοντικές συνθήκες, στη βιοαποικοδόμηση και στις μεταβολικές διεργασίες σε ζωντανούς οργανισμούς [7, 9, 10, 15, 16, 19-23]. Με την αύξηση της αντικατάστασης των ατόμων υδρογόνου από άτομα φθορίου στην αλκυλική αλυσίδα καθώς και με το αυξανόμενο μήκος αυτής, οι PFAS γίνονται χημικά όλο και πιο αδρανείς. Επίσης, όσο αυξάνεται το μήκος της αλυσίδας, οι PFAS τείνουν να αποκτούν έναν περισσότερο λιπόφιλο χαρακτήρα. Αντίθετα, η υδατοδιαλυτότητά τους είναι αντιστρόφως ανάλογη του μήκους της αλυσίδας τους. Οι PFAS βραχείας αλυσίδας είναι κυρίως υδρόφιλες και γενικότερα εμφανίζουν μεγαλύτερη κινητικότητα στα υδάτινα συστήματα, ενώ οι PFAS μακράς αλυσίδας διακρίνονται από υψηλότερη υδροφοβικότητα. Τέλος, οι PFAS χαρακτηρίζονται από χαμηλή τάση ατμών [6, 24].

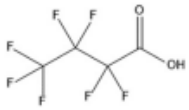
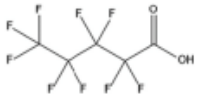
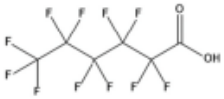
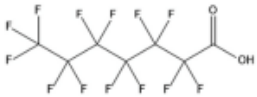
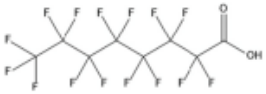
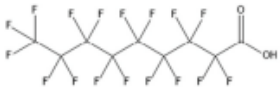
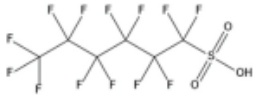
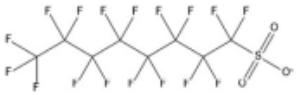


Εικόνα 4: Μοριακή δομή των PFAS [20]

Property	PFOS (Potassium Salt)	PFOA (Free Acid)
Chemical name	Perfluorooctane Sulfonate	Perfluorooctanoic Acid
CAS number	2795-39-3	335-67-1
Molecular formula	$C_8F_{17}SO_3^-K^+$	$C_8HF_{15}O_2$
Structural formula		
Physical description (physical state at room temperature and atmospheric pressure)	White powder	White powder/waxy white solid
Molecular weight (g/mol)	538.23	414.07
Specific gravity	2.05	1.7
Melting point (°C)	>400	45–54
Boiling point (°C)	No data	189–192
Vapor pressure at (Pa)	3.31×10^{-4} (20 °C)	69 (25 °C)
Water solubility at 25 °C (mg/l)	550-570 (pure water), 370 (fresh water), filtered 25 (sea water)	9500 (pure water)
Henry's Law (pure water) constant (atm. m^3/mol)	3.05×10^{-9}	Not possible to measure
Organic carbon-water partitioning coefficient (log K_{OC})	2.57 (estimated based on anion)	2.06
Half-life	Atmospheric: 114 days Water: >41 years (at 25 °C)	Atmospheric: 90 days[a] Water: >92 years (at 25 °C)

Εικόνα 5: Φυσικές και χημικές ιδιότητες των PFOS και PFOA [9]

Οι πολυ- και υπερ-φθοροαλκυλικές ενώσεις, λόγω των εξαιρετικά ισχυρών δεσμών άνθρακα-φθορίου και της υψηλής θερμικής και χημικής σταθερότητας που παρουσιάζουν, παράγονται για διάφορες βιομηχανικές και οικιακές χρήσεις και συναντώνται κυρίως σε προϊόντα ανθεκτικά στη θερμότητα, τα έλαια, το λίπος, τους λεκέδες και το νερό [8]. Παραδείγματα εφαρμογών αποτελούν προϊόντα όπως αφροί πυρόσβεσης [21, 25-27], αντικολλητικές επικαλύψεις σε μαγειρικά σκεύη [25, 28], χρώματα [26, 28], εντομοκτόνα [16, 26], κόλλες [16, 28], κεριά [25, 28], σκευάσματα φυτοφαρμάκων [25], ψυκτικά και φαρμακευτικά προϊόντα [16], προστατευτικές επικαλύψεις για υφάσματα και χαλιά [25, 26, 28], συσκευασίες τροφίμων [27] και άλλα (εικόνες 6 και 7). Η βιομηχανία των PFAS κατέχει σημαντική οικονομική αξία καθώς το κόστος για αγορές που αφορούν απωθητικά λεκέδων, γυαλιστικά, χρώματα και επιστρώσεις ανέρχεται περίπου από εκατό έως χίλια εκατομμύρια δολάρια [6].

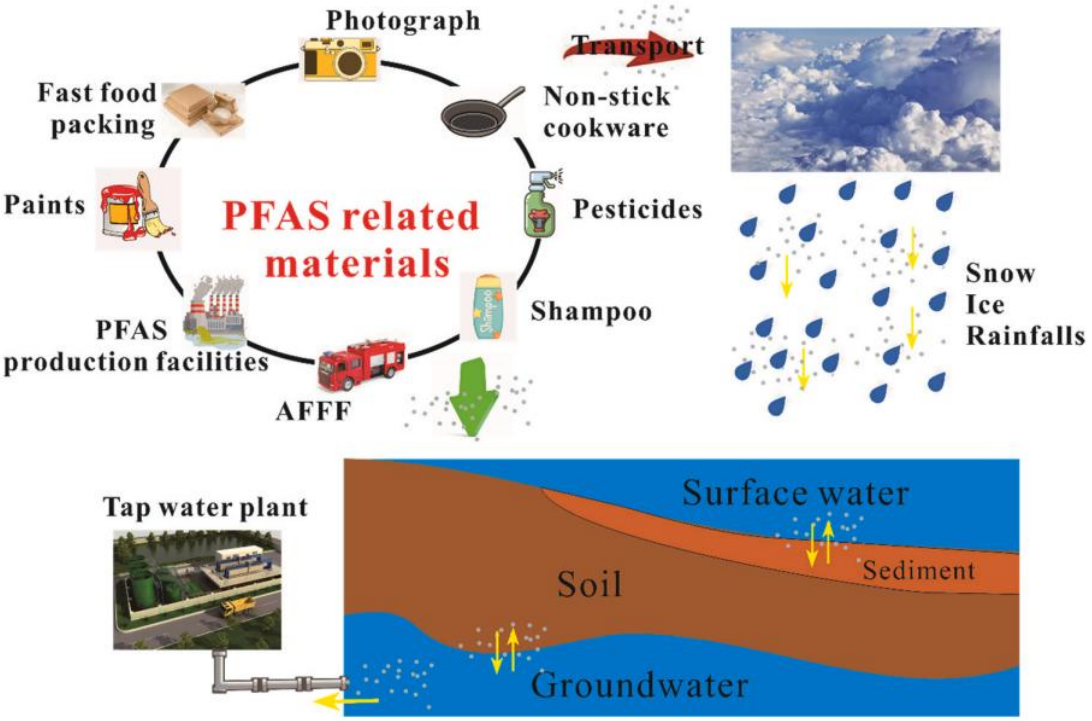
PFAS	Use	Structure	Molecular Weight
PFBA	synthetic chemistry		214.04
PFPeA	breakdown product of stain and grease-proof coatings on food packaging, couches, carpets		264.05
PFHxA	unknown		314.05
PFHpA	breakdown product of stain and grease-proof coatings on food packaging, couches, carpets		364.06
PFOA	water and oil repellant in fabrics and textiles, food packaging		414.07
PFNA	surfactant for synthesis of textiles and polymers		464.08
PFDA	breakdown product of stain and grease-proof coatings on food packaging, couches, carpets		514.08
PFUnA	unknown		564.09
PFDoA	unknown		614.1
PFBS	stain repellant		300.1
PFHxS	surfactant for textiles		400.11
PFOS	firefighting foam, textiles		500.13

Εικόνα 6: Χρήσεις και Ιδιότητες των κοινότερων PFAS [29]

Εικόνα 7: Καταναλωτικά προϊόντα που περιέχουν PFAS [30]

2.3 Ύπαρξη και Επιπτώσεις στο Περιβάλλον και τον Άνθρωπο

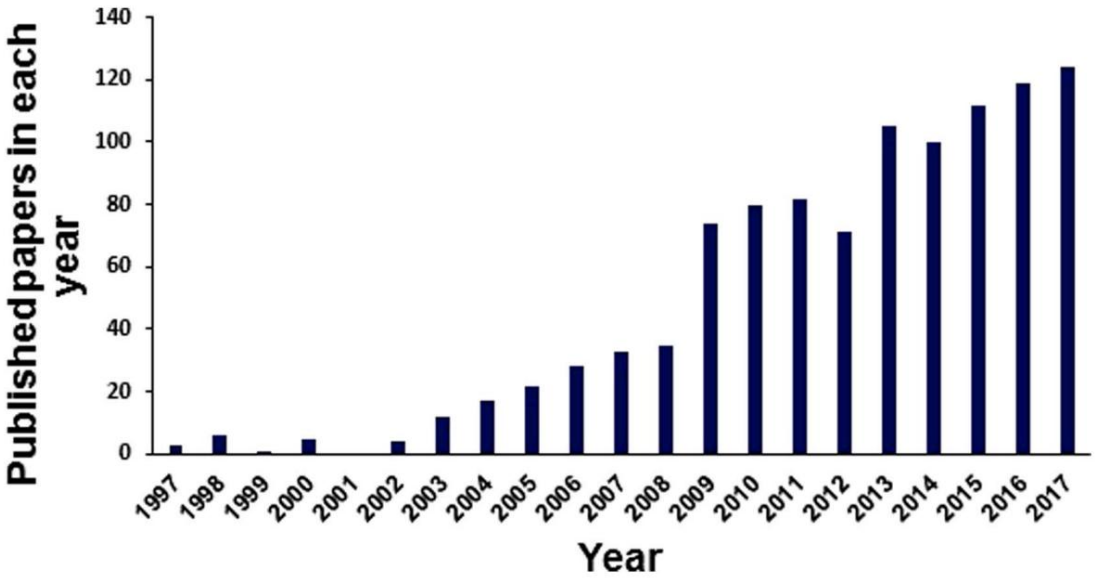
Η εντατική παραγωγή των PFAS έχει ξεκινήσει ήδη από τη δεκαετία του 1940. Έκτοτε, ως αποτέλεσμα της ανθρώπινης κατασκευής και χρήσης τους, έχει αναφερθεί ότι αρκετές ενώσεις PFAS, ύστερα από την απόρριψη βιομηχανικών και αστικών λυμάτων καθώς και προϊόντων στα οποία περιέχονται PFAS, εντοπίζονται παγκοσμίως στο φυσικό περιβάλλον ιδιαίτερα σε επιφανειακά και υπόγεια ύδατα (εικόνα 8), συμπεριλαμβανομένων και πολλών αποθεμάτων πόσιμου νερού, του ανθρώπινου οργανισμού και των ζώων. Η συγκέντρωση των PFAS σε επιφανειακά και υπόγεια ύδατα κυμαίνεται συνήθως σε συγκεντρώσεις της τάξης των ng/L έως και mg/L, ενώ ορισμένες PFAS εντοπίζονται και στο πόσιμο νερό σε ποσότητες που κυμαίνονται από pg/L έως μg/L [8, 20, 23]. Ενδέχεται να επανεισέρχονται στην υδατική φάση μέσω του πάγου, του εδάφους και των ιζημάτων [6].



Εικόνα 8: Σχηματικό διάγραμμα πιθανών πηγών PFAS στα υπόγεια ύδατα [31]

Κατά την τελευταία δεκαετία, ο αυξανόμενος αριθμός των τοξικολογικών και επιδημιολογικών μελετών αποδεικνύει τόσο πιθανές όσο και επιβεβαιωμένες αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου από την έκθεσή του σε PFAS (εικόνα 9). Ορισμένες από αυτές σχετίζονται με αυξημένο κίνδυνο καρκίνου και γονοτοξικότητας, ασθένειες του θυρεοειδούς και ενδοκρινικές διαταραχές, ηπατοτοξικότητα, ανοσοτοξικότητα, εξασθενημένο ανοσοποιητικό σύστημα, υψηλή χοληστερόλη, υπέρταση και άλλα (εικόνα 10). Ωστόσο, μέχρι και σήμερα οι μηχανισμοί δράσης τους δεν είναι ακόμα σαφώς καθορισμένοι [10, 23, 24]. Η ιδιαίτερη ανησυχία για την έκθεση του ανθρώπου στις PFAS υφίσταται κυρίως τα τελευταία χρόνια, γεγονός που αποδεικνύεται από τον μικρό αριθμό σχετικών επιστημονικών δημοσιεύσεων [32]. Τα δεδομένα σχετικά με τη φαρμακοκινητική, τον μεταβολισμό και το αν υφίστανται χημικές αντιδράσεις ή όχι εντός του οργανισμού, είναι πολύ περιορισμένα σ τον άνθρωπο, παρόλα αυτά αυτές οι ενώσεις έχουν μελετηθεί αρκετά εκτενώς σε ζώα [8, 10, 25]. Στον ανθρώπινο οργανισμό, οι PFAS κατανέμονται κυρίως στο αίμα και το συκώτι, όπου παρατηρούνται συγκεντρώσεις της τάξης των ng/mL - μg/mL και των ng/g

αντίστοιχα, αλλά και στους πνεύμονες, τα νεφρά, το λίπος και τον εγκέφαλο. Αναλόγως και για τα ζώα, έχουν αναφερθεί ποικίλα πρότυπα κατανομής για πολλά PFAS [8, 10].



Εικόνα 9: Αυξανόμενος αριθμός μελετών που αναφέρονται στις PFAS και το περιβάλλον [16]

Health outcomes	Study design	PFAA levels (ng/ml)	Study findings
Hepatic toxicity	A cross-sectional study (National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES) from 1999 to 2000 and 2003–2004), n = 2216 adults	Median serum PFOA serum 354	PFOA was associated with increased liver enzymes such as alanine transaminase and γ-glutamyltransferase.
	A Cross-sectional study (C8 Health Project between August 2005 and August 2006), n = 69,030 persons.	Median serum PFAA levels: PFOS 17.4, PFOA 23.1	PFOS and PFOA were associated with serum alanine transaminase, a marker of hepatocellular damage
	A cross-sectional study (C8 Health Project conducted in 2005 and 2006), n = 40,145 participants	Median serum PFOA levels 16.5	PFOA was associated with serum alanine transaminase
Developmental and reproductive toxicity	A longitudinal study (1991 – 1992) of parents and children; n = 447	Median serum PFOS levels 19.6	Girls born to mothers with higher prenatal exposure to PFOS was associated with increased birth weight at 20 month
	A cohort study of 2001 women recruited before 14 weeks of gestation in 10 cities across Canada between 2008 and 2011.	Median plasma PFAA levels: PFOA 1.7, PFHxS	PFOA and PFHxS were associated with reduced fecundability and infertility
	A systematic review of 14 studies that examined the relationship between exposure to PFAS and human fetal growth		Higher PFOS and PFOA concentrations were associated with decreased average birth weight in most studies, but only some results were statistically significant
Immunotoxicity	A cohort study of 490 children recruited from birth at the National Hospital in the Faroe Islands, between 2007 and 2009	Median serum PFAA levels: PFOS 4.7, PFOA 2.2, PFHxS, PFNA 1.1, and PFDA 0.3	Prenatal and early infancy exposure to PFAAs (PFOS, PFOA, PFNA, PFDA, and PFHxS) were associated with deficient antibody responses in children
Neurotoxicity	A cross-sectional study of 256 mother-child pairs in the Health Outcomes and Measures of the Environment (HOME) study	Geometric mean serum PFOS level 12.3 ng/ml	Prenatal exposure to PFOS may be associated with both behaviour regulation and metacognition impairment
Endocrine disruption	Data were from NHANES (2007–2008)		Thyroid stimulating hormone (TSH) levels increased with an increase in PFOA level. No statistically significant association was found with the levels of free thyroxine (fT4) and total thyroxine (T4).
	A cross-sectional study of 903 pregnant women enrolled in the Norwegian Mother and Child Cohort study from 2003 to 2004	Medium serum PFOS level 12.8 ng/ml	PFOS was positively associated with thyroid stimulating hormone (TSH) in pregnant women
	A cohort study (2007–2009) comprising of 391 pregnant women who completed the Northern Norway Mother-and-Child Contaminant Cohort Study (MISA)	Measured medium serum PFOS level 8.03 ng/ml	PFOS was positively associated with higher thyroid hormones (THs) concentrations.
	A cross-sectional study of 87 men and women (55–74 years) who resided in Upper Hudson River Communities, New York	Geometric mean serum PFAA levels: PFOS 31.6 ng/ml, PFOA 9.17 ng/ml	PFOS and PFOA were associated with alterations in thyroid hormone levels of free thyroxine (fT4) and total thyroxine (T4).
Carcinogenicity	A case control study (2000–2003): 31 breast cancer cases from various Greenlandic districts	Measured median PFAA serum levels: PFOS 45.6 ng/ml, PFOA 2.5 ng/ml	Association was found between serum PFOS and PFOA levels and the risks of developing breast cancer
	5791 workers exposed to PFOA at a DuPont chemical plant in West Virginia	Estimated average serum PFOA level 350 ng/ml	Evidence of positive exposure-response trends for malignant and non-malignant renal disease.
	The study population comprised of residents living near the Dupont Teflon-manufacturing plant, West Virginia	The distribution of estimated annual PFOA serum levels among the exposed study population ranged from 3.7 to 655 ug/L for 10-year residency, assuming 10-year latency	Higher PFOA serum levels may be associated with testicular, kidney, prostate, and ovarian cancers and non-Hodgkin lymphona
	A cohort consisting of adult community residents who resided in contaminated water district or worked at a local chemical plant in Mid-Ohio Valley	Measured median serum PFOA levels: Community 24.2 ng/ml, Worker 112.7 ng/ml.	Exposure to PFOA was associated with kidney and testicular cancer.

Εικόνα 10: Συσχέτιση της έκθεσης του ανθρώπου σε PFAS και των αποτελεσμάτων στην ανθρώπινη υγεία βάσει επιδημιολογικών μελετών [10]

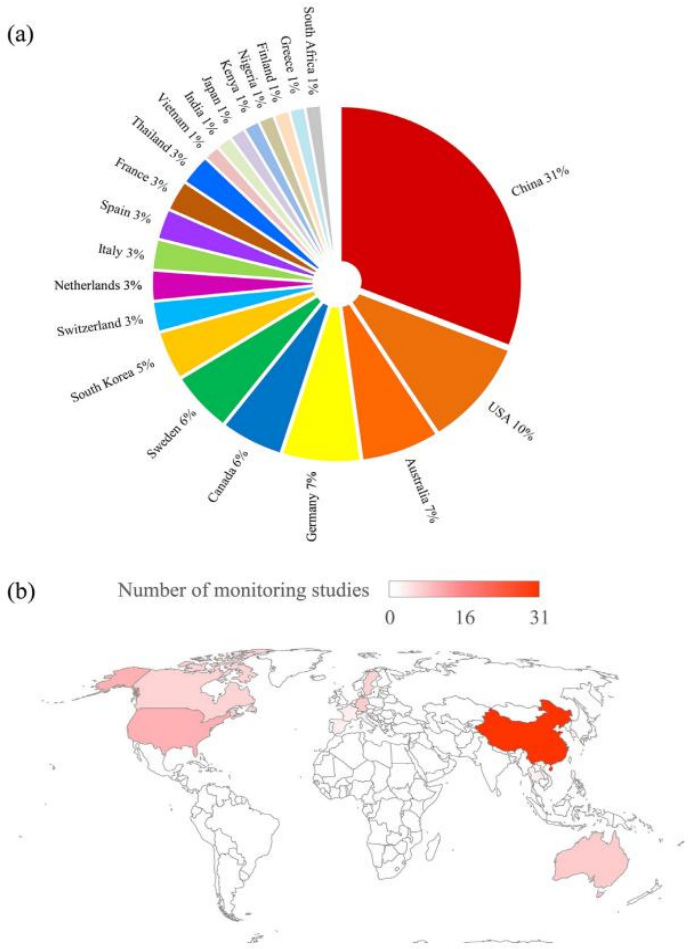
Ο άνθρωπος εκτίθεται στις PFAS κυρίως μέσω της κατανάλωσης νερού και τροφής, όπως για παράδειγμα τα θαλασσινά, ειδικά όταν ψαρεύονται σε νερά με υψηλές συγκεντρώσεις PFAS (εικόνα 11). Πηγή μόλυνσης των τροφών αποτελούν οι συσκευασίες τροφίμων και τα μαγειρικά σκεύη που περιέχουν PFAS οι οποίες μεταφέρονται στα τρόφιμα. Επιπλέον, παρατηρείται παγκοσμίως συσσώρευση των PFAS και στα φυτά. Ως εκ τούτου, τα φυτά μπορούν να θεωρηθούν πιθανοί παράγοντες που συμβάλλουν στην επιβάρυνση του οργανισμού από PFAS, είτε άμεσα ως μέρος της ανθρώπινης διατροφής είτε έμμεσα ως ζωοτροφή. Μέχρι στιγμής, σε καμία μελέτη σε ζώα ή ανθρώπους δεν έχει παρατηρηθεί απορρόφηση των PFAS μέσω του δέρματος ή της εισπνοής, απορροφώνται μόνο μετά από κατάποση [10, 25, 32]. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση, η Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων (European Food Safety Authority - EFSA) πρότεινε μείωση της τρέχουσας ανεκτής πρόσληψης PFAS στα τρόφιμα, μετά από εξέταση νέων επιδημιολογικών στοιχείων για τον άνθρωπο [32].

Τα τελευταία χρόνια οι PFAS αναγνωρίζονται ως τοξικές και βιοσυσσωρευτικές χημικές ουσίες λόγω της παραμονής και της ανθεκτικότητάς τους στο περιβάλλον [7], ενώ στη Σύμβαση της Στοκχόλμης για τους έμμονους οργανικούς ρύπους το 2009 συμπεριλήφθηκαν στον κατάλογο των έμμονων οργανικών ρύπων (Persistent Organic Pollutants - POPs) [20] και αναφέρονται ως αναδυόμενοι ρύποι από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (US Environmental Protection Agency - USEPA) από το 2014 [31]. Εξαιτίας της υψηλής διαλυτότητάς τους στο νερό, τα PFAS εμφανίζουν μεγάλη κινητικότητα στο περιβάλλον μέσω του εδάφους και του νερού διανύοντας μεγάλες αποστάσεις από το σημείο όπου κατασκευάζονται ή χρησιμοποιούνται, προκαλώντας μόλυνση πολλών διαφορετικών τοποθεσιών [6, 7, 24] (εικόνα 12). Η απελευθέρωσή τους στο περιβάλλον ενδέχεται να συμβεί σε κάθε στάδιο του κύκλου ζωής τους. Μπορούν να απελευθερωθούν κατά τη σύνθεσή τους, κατά την ενσωμάτωσή τους σε ένα προϊόν, κατά τη διανομή των προϊόντων στους καταναλωτές, κατά τη χρήση του προϊόντος από τους καταναλωτές και τέλος κατά την απόρριψή τους [8, 33].

Pefluorinated compounds (PFCs). A summary of some studies on levels in foodstuffs and human exposure through the diet in a number of countries.

Country	Characteristics of the study	PFCs assessed	Remarks
Denmark	Association between dietary variables and plasma levels	PFOS, PFOA	Red meat, animal fats and snacks are important predictors of plasma levels of PFOS and to lesser extent PFOA
Poland	PFC levels measured in marine food resources	19 PFCs, including PFOS and PFOA	Individuals with a high fish intake in their diet showed, on average, the highest load of PFCs
Spain	Assessment of PFC levels in food and dietary exposure	14 PFCs, including PFOS and PFOA	Only PFOS, PFOA, and PFHpA could be detected
Norway	Assessment of PFC levels in food and dietary exposure	12 PFCs, including PFOS and PFOA	Total dietary intake of PFCs was estimated in around 100 ng/day. PFOA and PFOS contributed to about 50%
Germany	11 PFCs, including PFOS and PFOA using duplicate diet samples	PFOS, PFOA, PFHxS, PFHxA, PFOSA	The maximum concentration was 118 ng/g ww for PFOA. Most levels of the analyzed PFCs were less than 0.1 ng/g ww
United Kingdom	Determination of PFC levels in a variety of retail outlets	11 PFCs, including PFOS and PFOA	The results indicated that UK consumers were exposed to a low level of PFC contamination from food
Czech Republic	Determination of PFC levels in imported canned fish and seafood products	PFOA, PFOS, FOSA	Several products originated in the Baltic Sea were the most contaminated
Sweden	Levels of PFCs in muscle tissues from edible fish species	11 PFCs	Fish caught in polluted freshwater systems could be a significant source of dietary human PFOS exposure
Canada	Concentrations of PFCs in foodstuffs and their dietary intake by the Canadian population	Perfluorooctanesulfonamides, perfluorocarboxylates and PFOS	The contribution of PFOS to total PFC exposure might have increased between 1998 and 2004
USA	Analyses of PFCs in composite food samples (31 different types of food)	11 PFCs, including PFOS and PFOA	only PFOA, PFBS, and PFHxS were detected
China	PFC levels in samples of milk, milk powder and yogurt, as well as in samples of viscera and muscle of farmed pigs and chickens	11 PFCs, including PFOS and PFOA	The authors indicated that there was little potential risk of exposure to PFCs via the consumption of the analyzed products
Japan	Assessment of the dietary intake of PFCs using daily duplicate samples	9 PFCs, including PFOS and PFOA	the median daily intakes were 1.08–1.47 ng PFOS/kg and 0.72–1.28 ng PFOA/kg

Εικόνα 11: Επίπεδα στα τρόφιμα και έκθεση του ανθρώπου στα PFAS μέσω της διατροφής σε διάφορες χώρες [26]



Εικόνα 12: (A) Γεωγραφική κατανομή των μελετών παρακολούθησης σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων κατά την περίοδο 2011-2020 και (B) αριθμός μελετών σε όλο τον κόσμο [34]

Οι PFAS μακράς αλυσίδας, ως συνέπεια της βιοσυσσώρευσης και της τοξικότητάς τους, καταργήθηκαν σταδιακά στις αρχές της δεκαετίας του 2000 [12] και τις τελευταίες δεκαετίες ως εναλλακτική λύση χρησιμοποιούνται ευρέως τα PFAS βραχείας αλυσίδας [7, 24]. Ωστόσο αυτή η αντικατάσταση δεν βοήθησε στη μείωση της μόλυνσης του περιβάλλοντος από τα PFAS [12]. Ορισμένες μελέτες έδειξαν ότι η παρουσία PFAS βραχείας αλυσίδας βρίσκεται σε πολύ υψηλότερα επίπεδα από τα PFAS μακράς αλυσίδας παρά το μικρότερο ιστορικό παραγωγής τους [20], με τα PFAS βραχείας αλυσίδας να παρουσιάζουν αντίστοιχη ή και υψηλότερη ανθεκτικότητα και βιοσυσσώρευση [31], αλλά και χαμηλότερη ικανότητα προσρόφησης σε στερεά [25].

2.4 Κύριες Δυσκολίες και Αντιμετώπιση των PFAS

Η τοξικότητα και η ευρεία εφαρμογή των PFAS έχει οδηγήσει σε μεγάλης κλίμακας ρύπανση του εδάφους και των υπόγειων υδάτων σε περιοχές σε όλο τον κόσμο [9]. Λόγω θερμικής αντοχής καθώς και υψηλής χημικής και βιολογικής σταθερότητας, η αφαίρεση των PFAS τόσο από το νερό όσο και από το έδαφος αποτελεί εξαιρετικά δύσκολη διαδικασία [15]. Ανάλογα με το επίπεδο της ρύπανσης απαιτείται και η αντίστοιχη επεξεργασία των ρυπασμένων τοποθεσιών για τον μετριασμό της μετανάστευσης ρύπων στα υπόγεια ύδατα και τη μείωση των σχετικών κινδύνων. Μέχρι σήμερα έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετές τεχνολογίες επεξεργασίας με σκοπό τη μείωση ή την καταστροφή των PFAS, με μεγαλύτερη έμφαση στην επεξεργασία υδατικών περιβαλλόντων (εικόνα 13) [9]. Οι PFAS όπως προαναφέρθηκε ανιχνεύονται και στο νερό βρύσης, υποδεικνύοντας την παρουσία τους και επιβεβαιώνοντας την αναποτελεσματική αφαίρεσή τους σε συμβατικές τεχνικές επεξεργασίας νερού [20].

Το κύριο πρόβλημα για την αντιμετώπιση των PFAS πηγάζει από την υδροφοβικότητα και την ανθεκτικότητα των δεσμών μεταξύ άνθρακα και φθορίου, γεγονός που καθιστά αρκετά αναποτελεσματικές πολλές από τις τεχνολογίες αποδόμησης. Στις δυσκολίες συγκαταλέγεται επίσης και ο περίπλοκος μετασχηματισμός και η ανίχνευση των πρόδρομων ουσιών τους, καθώς η ύπαρξή τους στο περιβάλλον είναι εκτεταμένη και μπορούν να μετασχηματίζονται σε τελικά προϊόντα PFAS. Ένα ακόμη εμπόδιο που συναντάται στην αποδόμησή τους σχετίζεται με το μήκος της αλυσίδας τους. Αφού υποβληθούν σε τεχνικές αποδόμησης, τα PFAS μακράς αλυσίδας μπορούν να διασπαστούν σε PFAS μικρότερης αλυσίδας που είναι πολύ πιο δύσκολο να διασπαστούν περαιτέρω σε σύγκριση με τα πρώτα. Ο τελικός στόχος της αφαίρεσης των PFAS είναι η αποφθορίωση του δεσμού C–F. Ωστόσο, αυτή είναι μια δαπανηρή διαδικασία που απαιτεί εξελιγμένα συστήματα [19].

Οι διαθέσιμες τεχνολογίες για την αντιμετώπιση των PFAS στα υδατικά μέσα βασίζονται κυρίως στον διαχωρισμό και την αποδόμηση. Σκοπός των τεχνολογιών της πρώτης κατηγορίας είναι ο διαχωρισμός και η συμπύκνωση των PFAS. Στη συνέχεια, η συμπυκνωμένη ουσία PFAS αποφθοριώνεται με τις τεχνολογίες της

δεύτερης κατηγορίας. Πιο συγκεκριμένα, η αποδόμηση περιλαμβάνει οξειδοαναγωγικές, ηχοχημικές, ηλεκτροχημικές και θερμικές διεργασίες, στις οποίες για την πλήρη καταστροφή των PFAS απαιτούνται θερμοκρασίες άνω των 1000 K, καθώς και προηγμένες διεργασίες οξείδωσης και τεχνολογίες πλάσματος [19, 20, 23]. Ωστόσο, οι περισσότερες από τις οποίες καταναλώνουν υψηλά ποσά χημικών και ενέργειας αυξάνοντας σημαντικά το κόστος λειτουργίας [35]. Οι μέθοδοι διαχωρισμού περιλαμβάνουν τεχνολογίες διήθησης με μεμβράνη, ανταλλαγής ανιόντων και προσρόφησης, από τις οποίες οι δύο τελευταίες είναι οι συχνότερες μέθοδοι για τον διαχωρισμό των PFAS από τα υπόγεια ύδατα [20, 36].

dvantages and disadvantages of PFAS remediation technologies.

Categories	Technology	Application	*Ex situ/In situ*	Major factors	Advantages	Disadvantages	Applied compounds	Applied water matrix
Separation - Concentration	Adsorption	• Full scale (drinking water treatment plant, treatment train)	• *Ex situ*	• Sorbent dose • Retention time • Nature of sorbent	• Phase out PFAS from aqueous phase • Low on-site disturbance • Regeneration • Low cost (depend on sorbents) • Easy O&M	• Need post treatment by destructive technology • Impotent to short chain and precursor PFAS • Competition of co-contaminant • Time consuming	• Efficient for long chain PFAS	• Drinking water • Surface water • Ground water (not impacted by AFFF)
	Stabilization and solidification	• Full scale • Commercial reagents: • RemBind, MatCare	• *Ex situ* • *In situ*	• Reagent dose • pH • Additive (activated carbon, alginate)	• Reduce PFAS leaching • Cheap s/s reagents	• Longevity of solid phase is unclear, depending on environmental conditions. • Interference by co-contaminants	• Applicable for short chain PFAS • Some commercial reagents work only for PFOS (i.e. MatCare)	• Sorbent used for those water matrix
	Membrane process	• Lab scale to full scale (NF and RO)	• *In situ* (drinking water treatment plant)	• Type of membrane • Fouling control • Flux	• NF effective for short and long chain PFAS	• Need post treatment by destructive technology • Reject water needs to be treated and disposed • Inefficient for precursor. • Costly	• Most long chain and short chain PFAS	• Wastewater • Ground water or water matrix related to AFFF
Destruction	Advanced Oxidation Processes	• Lab scale	• Can be *in situ* or *ex situ*	• Type of catalyst • Dose of catalyst	• Applicable for gases, liquids and solids • Destructive	• Toxic by-products • Unclear degradation pathway of PFAS • Costly • Chemical consuming	• PFOA and PFOS	• Wastewater • Ground water related to AFFF
	Plasma	• Pilot scale	• *Ex situ*	• Used voltage • Inert gas	• Destructive technology • Non-fluorine by-products detected	• High voltage (30 kV) • Costly	• Several PFAS	• Concentrate of membrane • Wastewater • Ground water related to AFFF
	Thermal	• Pilot	• *Ex situ*	• Used high temperature • Steamed atmosphere/N2	• Destructive technology • Non-fluorine and gaseous byproducts detected	• Energy cost • Toxic gas generation	• Several PFAS	• Need pretreatment technology to separate PFAS from water
	Sonochemical	• Lab scale to pilot	• *In situ*	• Sonowave	• Destructive technology • Non-fluorine by-products detected	• Need additive to shorten treatment duration	• Several PFAS	• AFFF-impacted water
	Bioprocess	• Lab scale	• Unknown	• Strain of microorganism • Type of protein	• Unclear if the process can be destructive • Work for liquid phase and potential for solid phase	• Time consuming, up to 100 d • Not work for short chain PFAS • Unclear mechanism	• PFOA and PFOS	• Wastewater

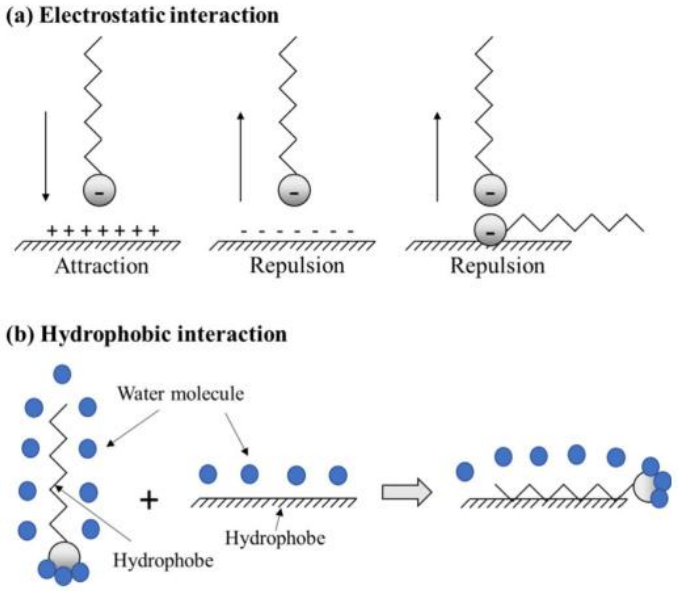
Εικόνα 13: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα τεχνολογιών επεξεργασίας των PFAS [19]

2.5 Μέθοδοι Διαχωρισμού των PFAS

2.5.1 Προσρόφηση

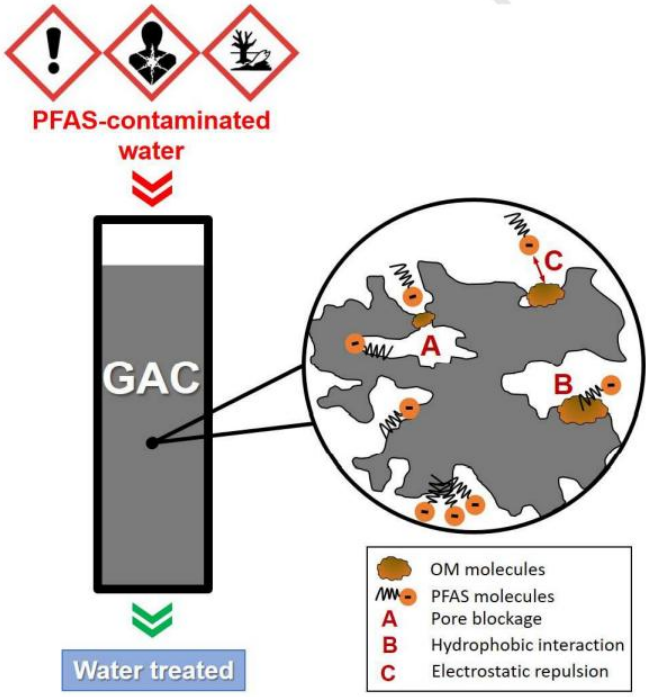
Ο όρος προσρόφηση αναφέρεται στη διεργασία κατά την οποία μόρια αερίου ή υγρού έρχονται σε επαφή και προσκολλώνται στην επιφάνεια ενός στερεού. Η προσρόφηση έχει εφαρμοστεί με επιτυχία στην επεξεργασία νερού και λυμάτων για την απομάκρυνση ενός ευρέος φάσματος ρύπων που περιλαμβάνουν χρωστικές ουσίες, φυτοφάρμακα και βαρέα μέταλλα. Μεταξύ των διαφόρων τεχνικών διαχωρισμού και αφαίρεσης οργανικών ρύπων από το νερό, η προσρόφηση θεωρείται κατάλληλη και προτιμώμενη προσέγγιση λόγω του σχετικά χαμηλού κόστους, της απλότητας του σχεδιασμού, της υψηλής απόδοσης αφαίρεσης και της εύκολης λειτουργίας [7, 18, 20].

Η απόδοση μιας διαδικασίας προσρόφησης εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως τις ιδιότητες του προσροφητικού υλικού (εμβαδόν επιφάνειας, κατανομή μεγέθους πόρων (PSD), χημεία επιφάνειας), τη φύση των προσροφώμενων ενώσεων (λειτουργικές ομάδες, πολικότητα, διαλυτότητα) και συνθήκες όπως θερμοκρασία, τιμή pH, συνυπάρχουσες διαλυμένες ουσίες και άλλα [20]. Ο μηχανισμός προσρόφησης των PFAS καθορίζεται από αλληλεπιδράσεις, όπως η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση, ο δεσμός π-π, ο δεσμός υδρογόνου, η ανταλλαγή ιόντων και οι δυνάμεις van der Waals (εικόνα 14) [7].



Εικόνα 14: Σχηματικό διάγραμμα (A) ηλεκτροστατικών και (B) υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων [18]

Επί του παρόντος, μεταξύ των διαθέσιμων προσροφητικών και άλλων τεχνολογιών, ο ενεργός άνθρακας (activated carbon) είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνολογία για την αφαίρεση PFAS κατά την επεξεργασία μολυσμένου νερού και λυμάτων. Η προσρόφηση των PFAS σε ενεργό άνθρακα λαμβάνει χώρα μέσω ηλεκτροστατικών και υδροφοβικών αλληλεπιδράσεων (εικόνα 15). Η ηλεκτροστατική έλξη εμφανίζεται μεταξύ των ανιονικών λειτουργικών ομάδων των PFAS και των θετικών θέσεων των προσροφητικών, ενώ οι υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις εμφανίζονται μεταξύ των ουρών φθοροαλκυλίου των PFAS και των υδρόφοβων επιφανειών των προσροφητικών. Στην πράξη, τα PFAS συνυπάρχουν με άλλες ενώσεις που ανταγωνίζονται την προσρόφησή τους κυριαρχώντας στις θέσεις προσρόφησης. Στην επιφάνεια του προσροφητικού δημιουργείται αρνητικό φορτίο το οποίο εκκινεί την ηλεκτροστατική απώθηση μεταξύ των PFAS και του προσροφητικού υλικού [18-20].



Εικόνα 15: Κύριες αλληλεπιδράσεις που δημιουργούνται μεταξύ της οργανικής ύλης και των μορίων PFAS κατά την προσρόφηση σε κοκκώδη ενεργό άνθρακα GAC [24]

Τα PFAS βραχείας αλυσίδας απορροφώνται με διαφορετικούς τρόπους από τα μακράς αλυσίδας, λόγω ανομοιότητας στη δομή και την υδροφοβικότητα. Τα PFAS βραχείας αλυσίδας που συγκριτικά είναι περισσότερο υδρόφιλα τείνουν να

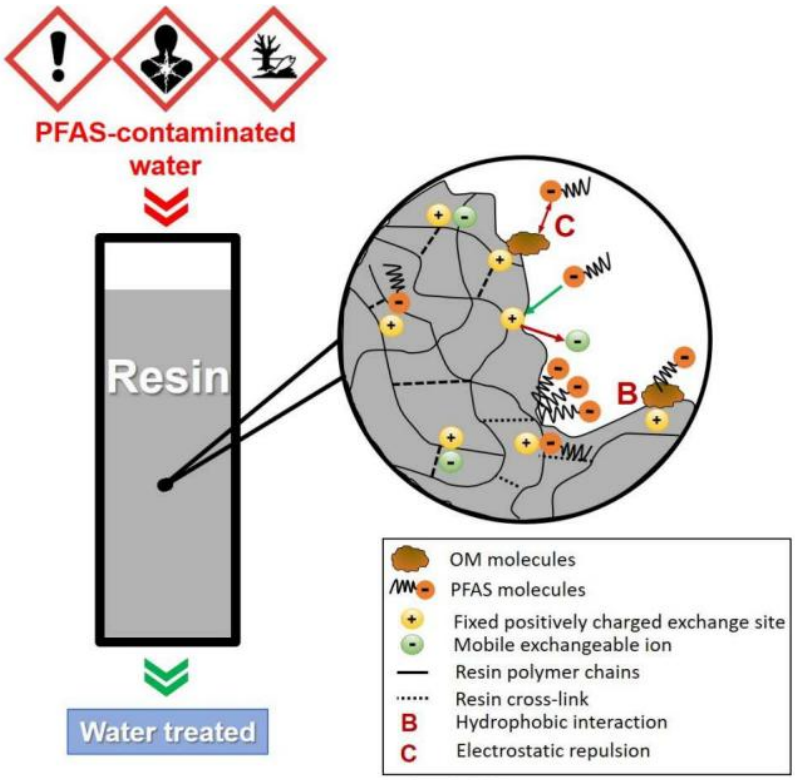
απορροφώνται λιγότερο από τις ενώσεις μακράς αλυσίδας. Ομοίως, και ο χρόνος διέλευσης των PFAS από το προσροφητικό υλικό σχετίζεται με το μήκος της αλυσίδας [19]. Έχουν καταγραφεί συντομότεροι χρόνοι διέλευσης για PFAS βραχείας αλυσίδας σε προσροφητικό υλικό ενεργού άνθρακα συγκριτικά με PFAS μεγαλύτερης αλυσίδας [20, 37]. Έχει αποδειχθεί επίσης πως η προσρόφηση PFAS βραχείας αλυσίδας είναι ανεξάρτητη από τους τύπους ενεργού άνθρακα, καθώς αρκετοί τύποι που έχουν μελετηθεί κρίνονται αναποτελεσματικοί [19].

Καθώς τα PFAS συγκεντρώνονται μέσω της παραπάνω μεθόδου από υγρή φάση σε στερεή φάση, απαιτείται είτε απόρριψη είτε αναγέννηση και επανενεργοποίηση μέσω θερμικής επεξεργασίας με καύση σε υψηλή θερμοκρασία. Για χρησιμοποιημένα προσροφητικά υλικά ενεργού η αναγέννηση αποτελεί την πιο κοινή και ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική. Η θερμοκρασία που απαιτείται για τη θερμική αποτέφρωση των PFAS είναι συνήθως υψηλότερη των 1000°C . Ωστόσο, σε εργαστηριακές μελέτες έχει αποδειχθεί αποδόμηση ορισμένων PFAS κοντά στους 600°C. Τα μειονεκτήματα που σημειώνονται κατά τη διαδικασία είναι η υψηλή χρήση ενέργειας άρα και το υψηλό κόστος λειτουργίας, η απώλεια άνθρακα σε ποσοστό περίπου 10% μετά από κάθε κύκλο αναγέννησης και η διεύρυνση των πόρων που ενδέχεται να επηρεάσει αρνητικά την προσρόφηση μικρότερων μορίων [7, 37].

Με στόχο τη βελτίωση της αφαίρεσης των PFAS από το νερό, οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes) βρίσκονται σε στάδιο αξιολόγησης ως πιθανά υποψήφια προσροφητικά υλικά λόγω της υψηλής προσρόφησης των οργανικών ρύπων σε αυτούς [7, 18, 19]. Γενικά, η προσρόφηση των PFAS στους νανοσωλήνες άνθρακα είναι ανάλογη του μεγέθους της ανθρακικής τους αλυσίδας ενώ κυριαρχούν οι υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις. Οι νανοσωλήνες άνθρακα που περιέχουν υδρόφιλες υδροξυλικές και καρβοξυλικές ομάδες εμφανίζουν χαμηλότερη ικανότητα προσρόφησης, ενώ η διαδικασία προσρόφησης αναστέλλεται όταν ανιονικές PFAS και αρνητικά φορτισμένοι νανοσωλήνες άνθρακα απωθούνται ηλεκτροστατικά. Μέχρι στιγμής, οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι λιγότερο αποτελεσματικοί στην προσρόφηση των PFAS και σημαντικά ακριβότεροι συγκριτικά με άλλα προσροφητικά υλικά. Ωστόσο θεωρούνται υλικά

υψηλής απόδοσης και αποτελεσματικότητας στην απομάκρυνση ενός ευρέος φάσματος ρύπων [7, 18].

Για την επεξεργασία του πόσιμου νερού χρησιμοποιούνται συχνά ρητίνες ανταλλαγής ιόντων (ion exchange resins) κυρίως για την αφαίρεση των ανόργανων ιόντων καθώς και για την αφαίρεση φυσικής οργανικής ύλης. Η ανταλλαγή ανιόντων είναι μία διαδικασία αναστρέψιμης ανταλλαγής αρνητικά φορτισμένων ιόντων μεταξύ της ρητίνης και της περιβάλλουσας υδατικής μήτρας. Οι ανιονικές ρητίνες IX (ion exchange) κατηγοριοποιούνται συχνά με βάση τις εγγενείς ιδιότητες όπως η λειτουργική ομάδα, η πολυμερική μήτρα και η έκταση της διασύνδεσης. Η εφαρμογή τους έχει συγκεντρώσει το ενδιαφέρον λόγω της αποτελεσματικότητας, της εύκολης λειτουργίας και το εύρος διαθέσιμων δυνατοτήτων ανταλλαγής και αναγέννησής τους. Τα τελευταία χρόνια, βιομηχανίες όπως η Purolite, η DuPont και η Calgon Carbon Corporation κατασκευάζουν ρητίνες ειδικές για PFAS. Η αφαίρεσή τους επιτυγχάνεται μέσω ανταλλαγής ιόντων και υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων, όπου οι υδρόφοβοι σταυροδεσμοί των ρητινών προσροφούν τις υδρόφοβες ουρές των PFAS ενώ οι θετικά φορτισμένες θέσεις των ρητινών προσελκύουν τις αρνητικά φορτισμένες κεφαλές των PFAS. Οι κύριες αλληλεπιδράσεις που δημιουργούνται μεταξύ μορίων PFAS και ρητίνης, όπως και μεταξύ οργανικής ύλης και ρητίνης, παρουσιάζονται στην εικόνα 16. Η παρουσία ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων έχει επαληθευτεί από την επίδραση της μεταβολής του pH. Οι ρητίνες αυτές συνήθως χρησιμοποιούνται μία φορά μέχρι εξάντλησης και απορρίπτονται έπειτα από θερμική καταστροφή [12, 20]. Κύριες αλληλεπιδράσεις που δημιουργούνται μεταξύ της οργανικής ύλης και των μορίων PFAS κατά την προσρόφηση σε ρητίνες ανταλλαγής ανιόντων Για την αναγέννησή τους χρησιμοποιούνται είτε οργανικοί διαλύτες όπως η μεθανόλη που είναι εύφλεκτη, τοξική και πτητική είτε ανόργανοι διαλύτες όπως το υδροξείδιο του νατρίου που είναι διαβρωτικό. Όμως, η χρήση των διαλυτών δεν συνεπάγεται καταστροφή των PFAS, αλλά μόνο την αφαίρεσή τους από τις ρητίνες προκειμένου αυτές να αναγεννηθούν. Τα συγκεκριμένα χημικά απόβλητα απαιτούν περαιτέρω επεξεργασία, καθιστώντας τη διαδικασία της αναγέννησης δυσκολότερη και δαπανηρή προσέγγιση για την επεξεργασία υδάτων σε μεγάλη κλίμακα [7].

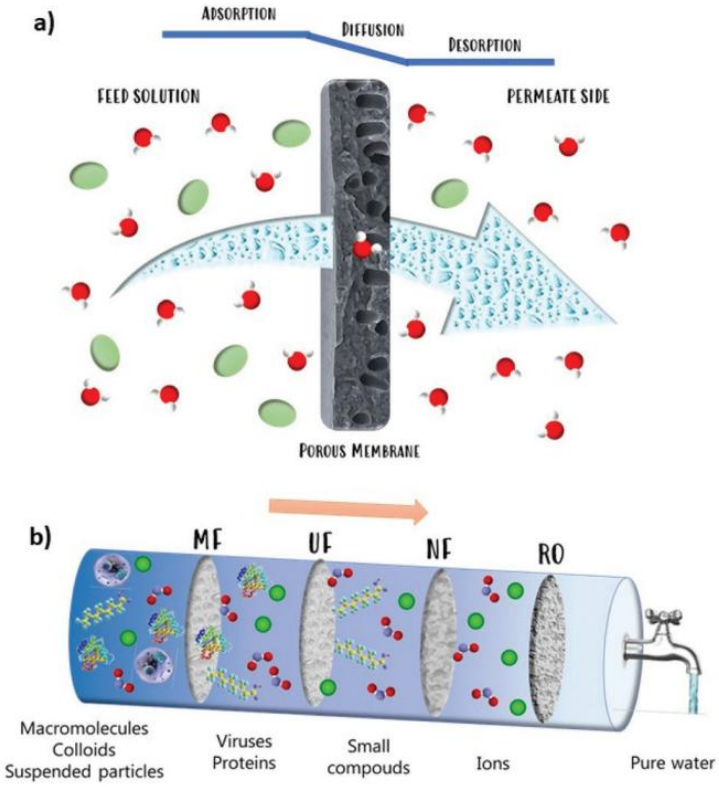


Εικόνα 16: : Κύριες αλληλεπιδράσεις που δημιουργούνται μεταξύ της οργανικής ύλης και των μορίων PFAS κατά την προσρόφηση σε ρητίνες ανταλλαγής ανιόντων [24]

2.5.2 Διήθηση

Οι τεχνολογίες μεμβράνης διακρίνονται για την προσαρμοστικότητα και την ευελιξία τους και προτιμώνται για διάφορες εφαρμογές όπως η αφαλάτωση και η επεξεργασία λυμάτων. Οι υπάρχουσες μεμβράνες για την επεξεργασία του νερού είναι συνήθως κατασκευασμένες από οργανικά πολυμερή. Οι οργανικές πολυμερικές μεμβράνες πλεονεκτούν σε σύγκριση με τις ανόργανες μεμβράνες, λόγω της ευκολότερης επεξεργασίας και της κατάλληλης στιβαρότητας. Ο κύριος μηχανισμός λειτουργίας της μεμβράνης βασίζεται στον αποκλεισμό μεγέθους, επομένως διαθέτει την ικανότητα να απορρίπτει διαλυτές ουδέτερες και φορτισμένες οργανικές ενώσεις με βάση το μοριακό βάρος (εικόνα 17). Στην αφαίρεση των PFAS μπορεί να χρησιμοποιηθεί μια ποικιλία από διαφορετικές μεμβράνες, στις οποίες συμπεριλαμβάνονται μεμβράνες μικροδιήθησης (microfiltration-MF), υπερδιήθησης (ultrafiltration-UF), νανοδιήθησης (nanofiltration-NF) και μεμβρανών αντίστροφης όσμωσης (reverse osmosis-RO). Οι

μεμβράνες NF και RO λόγω του επιθυμητού μεγέθους των πόρων είναι αποτελεσματικές στην αφαίρεση πολλών PFAS, συμπεριλαμβανομένων καθώς και των προδρόμων ενώσεών τους, ανεξάρτητα από το μήκος της αλυσίδας και τη χημική τους δομή. Για την κατασκευή τους χρησιμοποιείται κυρίως σύνθετο λεπτό φιλμ πολυαμιδίου. Οι μεμβράνες τριμεσοϋλοχλωριδίου (TMC) – πιπεραζίνης (PIP) πολυαμιδίου (PA), που συνήθως χρησιμοποιούνται για τη διεργασία NF των PFAS, έχουν συχνά λεία υδρόφιλη επιφάνεια και ως εκ τούτου, ενισχυμένες αντιρρυπαντικές ιδιότητες. Το μέσο μέγεθος πόρων του στρώματος TMC–PIP κυμαίνεται μεταξύ 0,8 - 2 nm. Τόσο η χημεία πολυαμιδίου όσο και η επιφανειακή επίστρωση μπορούν να επηρεάσουν έντονα τις ιδιότητες της μεμβράνης. Ανάλογα με το μέγεθος και το σχήμα τους, τα μόρια PFAS είναι πιθανό να συγκρατούνται ή να διαπερνούν τους πόρους των μεμβρανών RO και NF. Γενικά, οι μηχανισμοί αποκλεισμού μεγέθους κατευθύνουν την συγκράτηση των PFAS στην περίπτωση μεγάλων μορίων, ειδικά σε διαδικασίες διήθησης RO. Ωστόσο, έχει παρατηρηθεί ότι ακόμη και γραμμικά μόρια PFAS μπορούν να εισέλθουν στους μικρούς πόρους των μεμβρανών RO, όπου η δίοδός τους πιθανότατα καθορίζεται από την ελάχιστη μοριακή τους διάσταση. Πράγματι, τα γραμμικά PFAS είναι άκαμπτα μόρια, λόγω των ενισχυμένων δεσμών C-F και της έλλειψης περιστροφής στους δεσμούς C-C μικρής διατομής. Όπως άλλες επιφανειοδραστικές ουσίες, τα PFAS μπορούν να σχηματίσουν μικκύλια ή δομές διπλής στιβάδας σε υψηλή συγκέντρωση ή σε υψηλή ιοντική ισχύ, που συχνά περιπλέκουν τη διαδικασία της διήθησης. Τέλος, η δυνατότητα μεταφοράς και διάχυσης μπορεί να βελτιωθεί με την αύξηση της θερμοκρασίας. Ωστόσο, αν και επιτρέπουν την αποτελεσματική αφαίρεση των PFAS, το σημαντικό μειονέκτημα σε αυτές τις τεχνικές είναι η διατήρηση της μεμβράνης και συνεπώς το πολύ υψηλό κόστος για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Τέλος, η κακή ροή νερού θα μπορούσε να μειώσει την απόδοση της μεμβράνης με την πάροδο του χρόνου [7, 19, 20, 30, 31, 37].



Εικόνα 17: (A) επιλεκτική διαπερατότητα πορώδους μεμβράνης σε διαδικασία διήθησης που βασίζεται στην πίεση (B) διαφορετικά στάδια φιλτραρίσματος [30]

2.6 Μέθοδοι Αποδόμησης των PFAS

Υπάρχουν αρκετές εμπορικά διαθέσιμες και υπό μελέτη τεχνολογίες για την αφαίρεση, αλλά όχι την καταστροφή, των PFAS από μολυσμένα ύδατα οι οποίες όπως προαναφέρθηκε περιλαμβάνουν μεθόδους προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα, τεχνολογίες μεμβρανών όπως αντίστροφη όσμωση (reverse osmosis) και νανοδιήθηση (nanofiltration), αλλά και μεθόδους ανταλλαγής ιόντων. Δεδομένου τα PFAS δεν διασπώνται από αυτές τις διεργασίες, πρέπει αυτές να χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με κάποια μορφή τεχνολογίας καταστροφής. Ομοίως, αρκετές μέθοδοι καταστροφής είναι πιο αποτελεσματικές σε συγκεντρώσεις που υπερβαίνουν αυτές των περιβαλλοντικών επιπέδου, γεγονός που απαιτεί ένα προκαταστροφικό βήμα διαχωρισμού και συγκέντρωσης. Επιπλέον, άλλοι ρυπογόνοι παράγοντες μπορεί να επηρεάσουν τους ρυθμούς αποδόμησης, ενώ τα λύματα από καταστροφικές τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για τη διάσπαση

των PFAS ενδέχεται να απαιτούν περαιτέρω επεξεργασία, πριν από την εκπομπή νερού στο περιβάλλον [38].

2.6.1 Βιοαποδόμηση

Μέχρι σήμερα έχει επικρατήσει η πεποίθηση ότι οι βιοτεχνολογικές μέθοδοι αποδόμησης δεν είναι αποτελεσματικές. Ο δεσμός μεταξύ άνθρακα και φθορίου είναι εξαιρετικά ισχυρός, ενώ τα ιόντα F^- διαθέτουν υψηλή αρνητικότητα. Η ενέργεια που απαιτείται για τη διάσπαση του δεσμού C-F είναι μεγαλύτερη από αυτή που μπορούν να παρέχουν οι μικροοργανισμοί. Επιπλέον, η δυσκολία στην οξειδωτική αντικατάσταση των ατόμων φθορίου έγκειται στην ικανότητά τους να σχηματίζουν ένα πυκνό υδρόφοβο στρώμα που περιβάλλει τους δεσμούς άνθρακα-άνθρακα, αποτρέποντας την οξειδωτική αποδόμηση. Αυτό το χαρακτηριστικό στοιχείο αλυσίδας άνθρακα κορεσμένης με φθόριο παρέχει αντίσταση στην οξείδωση υπό περιβαλλοντικές συνθήκες ή στη χρήση τους από μικροοργανισμούς ως πηγές άνθρακα και ενέργειας. Μόνο οι πολυφθοριωμένες μορφές, δηλαδή όσες ενώσεις διαθέτουν τουλάχιστον ένα άτομο υδρογόνου στην αλκυλική αλυσίδα, έχουν τη δυνατότητα να μετατραπούν πολύ αργά σε εξαιρετικά ανθεκτικά υπερφθοροαλκυλικά οξέα, ενώ ορισμένα από τα ενδιάμεσα προϊόντα που προκύπτουν δεν έχουν ακόμα ταυτοποιηθεί [7, 19, 37].

Ορισμένα βακτηριακά στελέχη που πραγματοποιούν αναερόβια οξείδωση του αμμωνίου (anammox: **an**aerobic **amm**onium **ox**idation) στα πλαίσια της αζωτοδέσμευσης κρίθηκαν κατάλληλα για τον μετασχηματισμό και την αποδόμηση των PFAS. Χαρακτηριστική περίπτωση αποτελεί το βακτήριο *Acidimicrobium* sp. A6 που επιτελεί anammox με ταυτόχρονη αναγωγή του Fe^{3+} προς Fe^{2+}, παρέχοντας τη δυνατότητα μετατροπής των PFOA ή PFOSσε φθόριο, οξικό οξύ και υπερφθοριωμένα προϊόντα βραχύτερης αλυσίδας. Ωστόσο, απαιτήθηκαν τουλάχιστον 100 ημέρες για τη σταδιακή διάσπαση του 60 % του αρχικού PFAS [39]. Έχουν δοκιμαστεί ορισμένα φυτικά ένζυμα για την ικανότητά τους να διασπούν PFAS τα οποία περιέχονται σε πρωτεϊνικά παρασκευάσματα των αντίστοιχων φυτών. Ιδιαίτερα αποτελεσματικό αποδείχθηκε μίγμα πρωτεϊνών που απομονώθηκε από κονιορτοποιημένους σπόρους κάνναβης (*Cannabis sativa* L.)

μέσω του οποίου πραγματοποιήθηκε αποδόμηση του 98% PFOS και PFHxS μόνο σε 1 ώρα [40].

Γενικά, οι αναφορές πάνω στην αποτελεσματικότητα της μικροβιακής διάσπασης των PFAS είναι μεταξύ τους αντικρουόμενες, ωστόσο υποδηλώνεται σε όλες ότι χρειάζεται περισσότερη μελέτη για την πλήρη κατανόηση της βιοαποδόμησης αυτών των ενώσεων.

2.6.2 Αποτέφρωση

Η τεχνολογία θερμικής καταστροφής βασίζεται στη χρήση υψηλής θερμοκρασίας για την αποτέφρωση και την πλήρη ανοργανοποίηση των PFAS σε ιόντα φθορίου και διοξείδιο του άνθρακα. Δεδομένου ότι η αποτέφρωση πραγματοποιείται συνήθως σε σταθερές τοποθεσίες, απαιτείται η εκ των προτέρων συγκέντρωσή τους στην πλησιέστερη τοποθεσία πριν μεταφερθούν στον αποτεφρωτή. Ένας ακόμη λόγος για τον οποίο είναι αναγκαία η υποστήριξη από τεχνολογίες διαχωρισμού, όπως για παράδειγμα η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, είναι το γεγονός ότι δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί αποτέφρωση των PFAS σε υγρή μήτρα. Για την ανοργανοποίηση των PFAS, υψηλή θερμοκρασία μεταξύ 600 και 1000°C σε οξειδωτική ατμόσφαιρα ή παρουσία αζώτου είναι απαραίτητες. Στην πράξη, οι PFAS αποτεφρώνονται με πρόσθετα για την αύξηση της αποτελεσματικότητας της ανοργανοποίησης. Σημαντικό μειονέκτημα της αποτέφρωσης φαίνεται να αποτελεί η παραγωγή τοξικών αερίων όπως διοξίνες, φουράνια και φθοράνθρακες. Τα φθοριούχα παραπροϊόντα της αποτέφρωσης τυπικά απαιτούν ακόμη υψηλότερες θερμοκρασίες για να αποδομηθούν [7, 19, 38, 41].

2.6.3 Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης

Οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (advanced oxidation processes) αποτελούν ένα σύνολο διαδικασιών χημικής επεξεργασίας που έχουν σχεδιαστεί για την αφαίρεση οργανικών, μερικές φορές και ανόργανων, υλικών στο νερό και τα λύματα με οξείδωση μέσω αντιδράσεων με ρίζες υδροξυλίου (·OH). Ωστόσο, σε πραγματικές εφαρμογές επεξεργασίας λυμάτων αυτός ο όρος συνήθως αναφέρεται πιο συγκεκριμένα σε ένα υποσύνολο τέτοιων χημικών διεργασιών όπου χρησιμοποιούνται όζον, υπεροξείδιο του υδρογόνου, υπερθειικό κάλιο/νάτριο,

υπερμαγγανικό κάλιο/νάτριο, σε συνδυασμό με υπεριώδη ακτινοβολία, καταλύτες (ιόντα μετάλλων μετάπτωσης, ευγενή μέταλλα ή φωτοκαταλύτες), υπερήχους και ηλεκτροχημική οξείδωση.

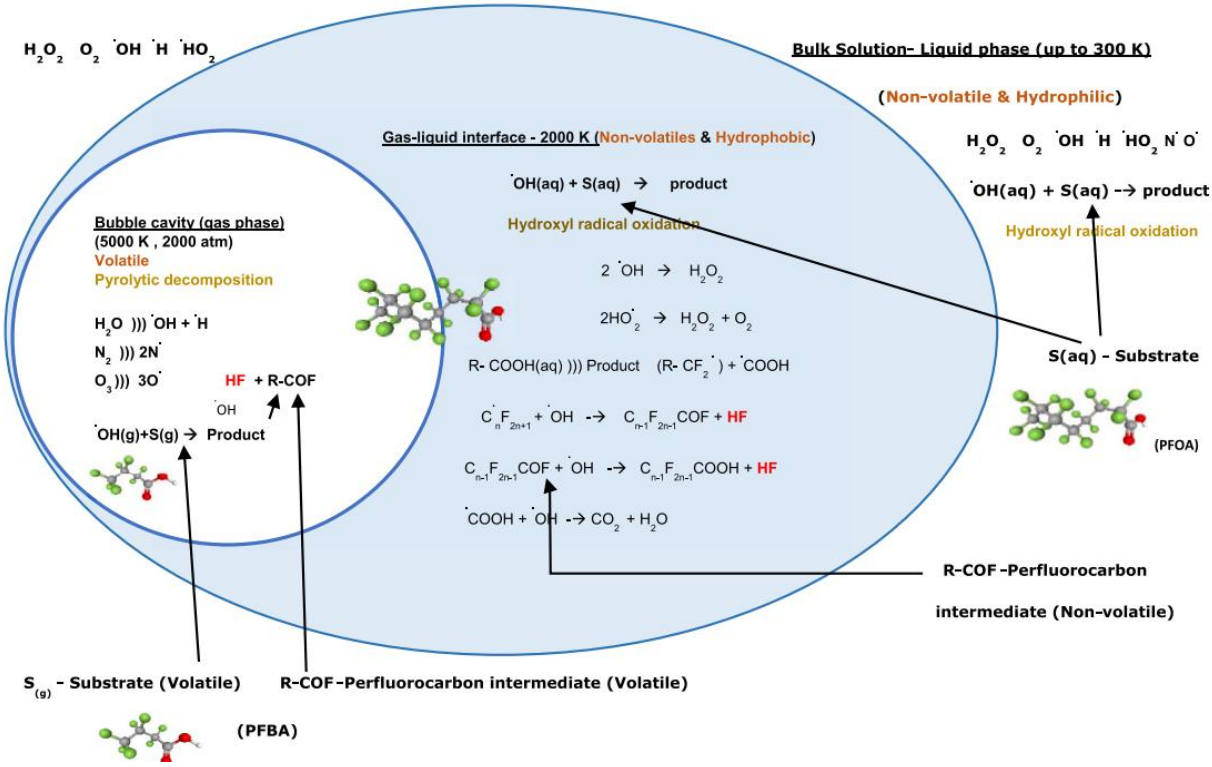
Μέσω των προηγμένων διεργασιών οξείδωσης παράγονται ισχυρές ρίζες υδροξυλίου οι οποίες μπορούν να διασπάσουν δεσμούς άνθρακα-άνθρακα, άνθρακα-αζώτου, άνθρακα-θείου και άλλους, δημιουργώντας μια ισχυρή κατάσταση οξείδωσης για την αποδόμηση των PFAS. Αφού αντιδράσουν με τις ρίζες υδροξυλίου, οι ρύποι διασπώνται σε μικρότερα μη τοξικά μόρια ή ανοργανοποιούνται πλήρως σε CO_2 και H_2O. Ο γενικός μηχανισμός αποδόμησης των PFAS από τις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης ακολουθεί δύο πιθανές οδούς. Κατά την πρώτη το φθόριο του δεσμού άνθρακα – φθορίου αντικαθίστανται από το υδρογόνο της ελεύθερης ρίζας. Κατά τη δεύτερη, η αλυσίδα των PFAS διασπάται σε μικρότερα τμήματα ακολουθώντας διαδοχικά την αλληλουχία αποκαρβοξυλίωση – υδροξυλίωση – απόσπαση – υδρόλυση.

Η εφαρμογή των προηγμένων διεργασιών οξείδωσης με αντιδραστήρια όπως το υπεροξείδιο του υδρογόνου έχει αποδώσει και θετικά και αρνητικά αποτελέσματα σε εργαστηριακό περιβάλλον. Επιπλέον, οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης για την επεξεργασία των υπόγειων υδάτων διαμορφώνονται συχνά ως τεχνολογίες ex situ. Οι αντιδράσεις συμβαίνουν κυρίως στην υδατική φάση και, ως εκ τούτου, είναι περισσότερο αποτελεσματικές στην επεξεργασία ρύπων που βρίσκονται σε διαλυμένη φάση από ότι στις προσροφημένες ενώσεις. Οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης μπορούν να αποδομήσουν PFAS σε σύντομο χρονικό διάστημα. Ωστόσο, εξακολουθούν να μην μπορούν να αντιμετωπίσουν αποτελεσματικά PFAS βραχείας αλυσίδας. Για παράδειγμα**,** κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση απαιτούνται 8 ώρες για την αποδόμηση του PFBA βραχείας αλυσίδας κατά 50%. Πρέπει να σημειωθεί ότι η σκοπιμότητα της ηλεκτροχημικής οξείδωσης σε μελέτες πλήρους κλίμακας εξακολουθεί να είναι περιορισμένη [7, 19, 37].

2.6.4 Ηχόλυση

Η ηχοχημική αποδόμηση ή ηχόλυση (Sonolysis) είναι μία εναλλακτική για την καταστροφή των PFAS κατά την οποία τα μόρια διασπώνται μέσω της χρήσης υπερηχητικών κυμάτων συχνότητας 20 – 1000 kHz. Αυτή η τεχνική βασίζεται στην

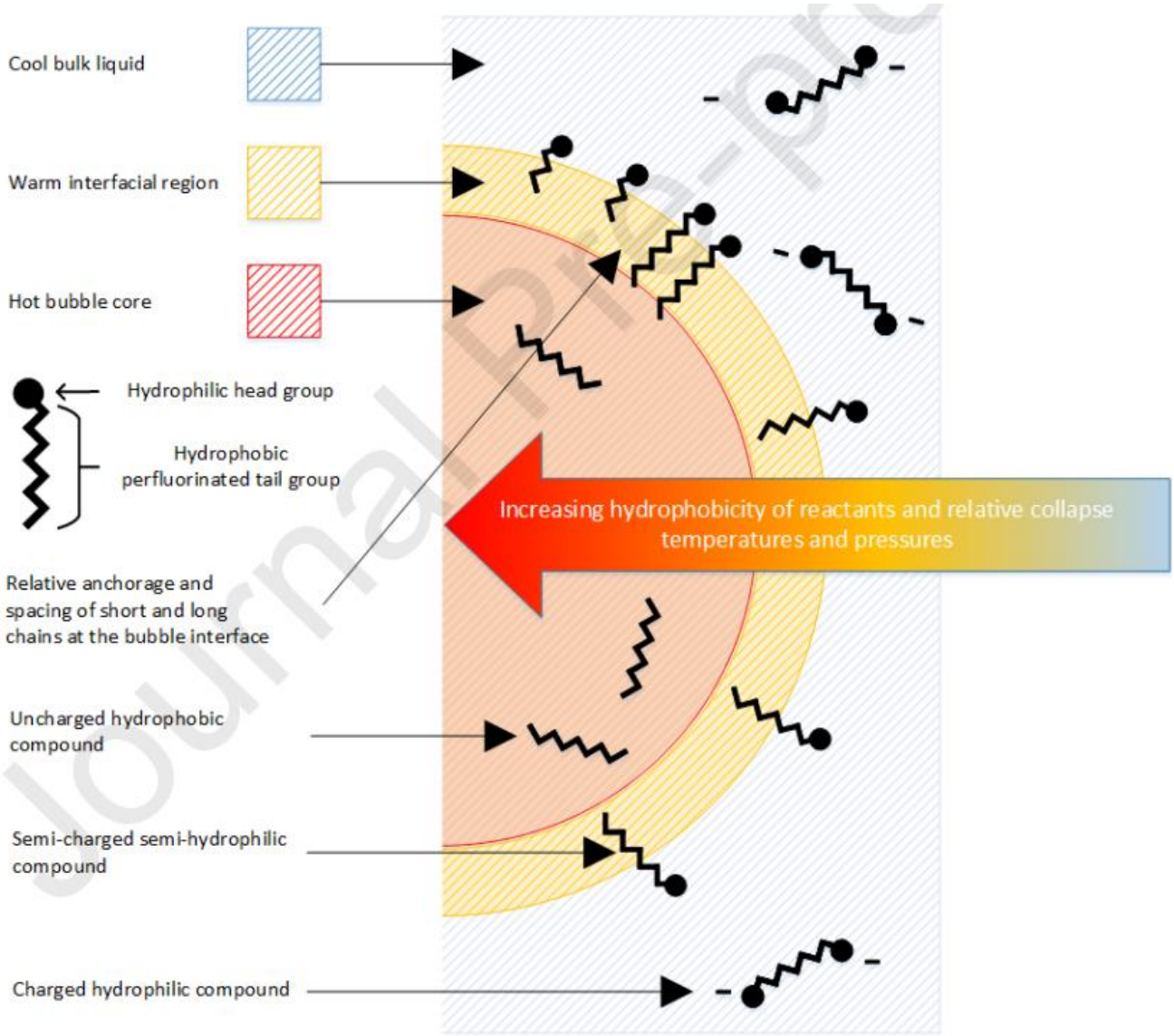
επίδραση της σπηλαίωσης. Όταν τα κύματα υπερήχων διαδίδονται σε ένα υδατικό διάλυμα, συνήθως δημιουργούνται δύο φαινόμενα: συμπίεση (υψηλή πίεση) και εκτόνωση (χαμηλή πίεση). Το πρώτο ασκεί θετική πίεση στο υγρό πιέζοντας τα μόρια μεταξύ τους και το δεύτερο παράγει αρνητική πίεση απομακρύνοντας τα. Λόγω μεγάλης αρνητικής πίεσης, σχηματίζονται φυσαλίδες στις περιοχές αραίωσης. Αυτές οι φυσαλίδες αναπτύσσονται σε διαδοχικούς κύκλους, φτάνουν σε ασταθή διάμετρο και στη συνέχεια καταρρέουν βίαια. Αυτή η διαδικασία είναι γνωστή ως σπηλαίωση και μπορεί συνοπτικά να περιγραφεί ως ο διαδοχικός σχηματισμός, ανάπτυξη και κατάρρευση φυσαλίδων (εικόνα 18). Η κατάρρευση αυτών των φυσαλίδων είναι πηγή ακραίων τοπικών συνθηκών, όπως η υψηλή θερμοκρασία πάνω από 5000 K και η υψηλή πίεση έως 2000 bar [42-44].



Εικόνα 18: μοντέλο αντιδράσεων σε τρεις ζώνες φυσαλίδων σπηλαίωσης υπερήχων [7]

Οι συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας είναι επαρκείς για την ηχόλυση υπερφθοριωμένων τασιενεργών που τείνουν να παραμένουν στη διεπιφάνεια αέρα – νερού (εικόνα 19). Η θερμότητα διαμορφώνει ένα κατάλληλο περιβάλλον για την ηχόλυση των PFAS οι οποίες προσκολλώνται στη διεπιφάνεια φυσαλίδων – νερού, καθώς πριν από την κατάρρευση της φυσαλίδας, η υδρόφιλη

κεφαλή προσανατολίζεται προς την υγρή φάση, ενώ η υδρόφοβη υπερφθοριωμένη ουρά προσανατολίζεται προς την αέρια φάση των φυσαλίδων. Παράλληλα με τη διαδικασία της πυρόλυσης δημιουργούνται επίσης ομάδες ελεύθερων ριζών, όπως αυτές του υδρογόνου και του υδροξυλίου, οι οποίες εμπλέκονται στην αποδόμηση των PFAS ταυτόχρονα με την ηχολυτική αποσύνθεση [19, 37, 44]. Μετά τη διεπιφανειακή προσρόφηση, η αποδόμηση των PFAS μπορεί να ξεκινήσει μέσω ηχολυτικής διάσπασης μεταξύ της υδρόφιλης λειτουργικής ομάδας και της υπερφθοριωμένης αλκυλικής αλυσίδας. Η διάσπαση της ομάδας κεφαλής θα μπορούσε να είναι ένα πιο πιθανό στάδιο αρχικής αποδόμησης από την αποφθορίωση, καθώς οι ενέργειες των δεσμών μεταξύ άνθρακα και φθορίου της αλκυλικής αλυσίδας υπερβαίνουν αυτές των δεσμών μεταξύ ανθράκων ή των δεσμών μεταξύ άνθρακα και θείου της λειτουργικής ομάδας [38].



Εικόνα 19: Θέσεις, θερμοκρασίες και πιέσεις κατάρρευσης υδρόφιλων, ημι-υδρόφιλων και υδρόφοβων τασιενεργών, καθώς και σχετική αγκύρωση και απόσταση βραχειών και μακριών αλυσίδων στις φυσαλίδες σπηλαίωσης [38]

Οι υπέρηχοι μπορούν να αποδομήσουν τις PFAS σε καθαρά υδατικά διαλύματα, πραγματικά και προσομοιωμένα υπόγεια ύδατα και ιλύες εδάφους. Η εφαρμογή ηχόλυσης στις PFAS έχει ως τελικό αποτέλεσμα τη σχάση του δεσμού μεταξύ άνθρακα και φθορίου και τη δημιουργία ανόργανων ιόντων ή μορίων όπως τα φθοριόντα (F^-), τα θειικά ιόντα (SO_4^-), το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2). Έχουν επίσης παρατηρηθεί μικρές ποσότητες PFAS μικρότερων αλυσίδων μαζί με τα παραπάνω ιόντα. Η ηχόλυση δεν παρουσιάζει επιλεκτικότητα ως προς το μήκος της αλυσίδας, όπως άλλες τεχνολογίες, καθώς η

αφαίρεση λαμβάνει χώρα διαδοχικά από μακριές σε κοντές αλυσίδες και από PFCA σε PFSA. Τέλος, προσφέρει συγκρίσιμα αποτελέσματα αντιμετώπισης των PFAS σε σχέση με ορισμένες μεθόδους φυσικής αφαίρεσης αλλά χωρίς την ανάγκη αναγέννησης των μέσων αφαίρεσης [38].

Διάφορες λειτουργικές παράμετροι μπορούν να επηρεάσουν την αποτελεσματικότητα αποδόμησης των PFAS κατά τη διάρκεια της ηχοχημικής επεξεργασίας όπως αυτές της συγκέντρωσης, της θερμοκρασίας και της συχνότητας. Διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις PFAS ενδέχεται να επηρεάσουν τη συγκέντρωση PFAS γύρω από τις φυσαλίδες σπηλαίωσης και να καθορίσουν την αποτελεσματικότητα της ηχοχημικής αποδόμησης [44]. Η αύξηση της συγκέντρωσης των PFAS ενισχύει τους ρυθμούς αντίδρασης έως ότου, σε επαρκώς υψηλή συγκέντρωση, οι ρυθμοί παραμένουν σταθεροί. Υπάρχει ωστόσο ένα επιχείρημα που αντιτίθεται της διάσπασης της ομάδας κεφαλής που προκαλείται από ηχόλυση, βάσει του οποίου σε συγκεντρώσεις κάτω από την κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίου, οι PFAS θα προσανατολίζονται ανομοιόμορφα στη διεπιφάνεια της φυσαλίδας, επομένως δεν θα διασπώνται απαραίτητα στην ομάδα κεφαλής. Ωστόσο, αυτό έρχεται σε αντίθεση με πολλές άλλες παρατηρήσεις στις οποίες υποστηρίζεται ότι η ομοιόμορφη προσρόφηση των PFAS στη διεπιφάνεια δεν εξαρτάται πλήρως από την υδροφοβικότητα άρα ούτε και από την κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίου. Η αβεβαιότητα επομένως παραμένει σχετικά με τον τρόπο διάσπασης της ομάδας κεφαλής [38].

Έχει αναφερθεί ότι η αφαίρεση του PFOA (Perfluorooctanoic Acid) μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Το PFOA είναι ένα ανιονικό επιφανειοδραστικό με ισχυρή πολικότητα. Στο εύρος των 25-45°C, οι υψηλότεροι ρυθμοί αποσύνθεσης και η αποτελεσματικότητα αποφθορίωσης παρατηρούνται στους 25°C. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, η επιφανειακή τάση του διαλύματος μειώνεται, με αποτέλεσμα τη μείωση της προσρόφησης του PFOA στη διεπιφάνεια νερού-φυσαλίδων. Όσο χαμηλότερη είναι η επιφανειακή τάση του διαλύματος, τόσο μικρότερη είναι η τάση μετακίνησης των μορίων προς τη διεπιφάνεια φυσαλίδας - νερού. Επομένως, η μείωση του ρυθμού μεταφοράς μάζας στη διεπιφάνεια των φυσαλίδων μπορεί να μειώσει τους ρυθμούς αποσύνθεσης και αποφθορίωσης. Η

βέλτιστη απόδοση αποδόμησης για τις ενώσεις PFOS και PFOA επιτυγχάνεται στους 20°C [44].

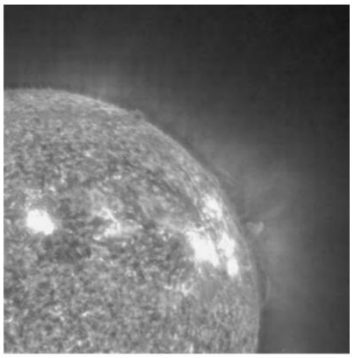
Σε ένα σύστημα υπερήχων, η συχνότητα υπερήχων καθορίζει το κρίσιμο μέγεθος της φυσαλίδας σπηλαίωσης. Αν και οι χαμηλότερες συχνότητες δημιουργούν πιο βίαια καταρρέουσες φυσαλίδες με υψηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις, στις υψηλότερες συχνότητες οι φυσαλίδες καταρρέουν γρηγορότερα, ενώ παράλληλα δημιουργούνται περισσότερες ρίζες υδροξυλίου οδηγώντας έτσι σε αύξηση συμβάντων σπηλαίωσης στη μονάδα χρόνου βελτιώνοντας την απόδοση της ηχόλυσης. Έχει παρατηρηθεί ότι οι υψηλότερες συχνότητες υπερήχων αποδίδουν πιο αποτελεσματικά από τις χαμηλότερες συχνότητες. Η βέλτιστη συχνότητα καθορίζεται από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του οργανικού ρύπου ανάλογα με την οδό αντίδρασης είτε μέσω ριζών είτε μέσω πυρόλυσης [7, 44].

2.6.5 Πλάσμα

Το πλάσμα, η τέταρτη κατάσταση της ύλης, που ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά το 1928 από τον Langmuir, είναι ένα μερικώς ή πλήρως ιονισμένο αέριο που αποτελείται από ηλεκτρόνια, ιόντα, ελεύθερες ρίζες και ουδέτερα είδη. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, η ύλη μετασχηματίζεται σύμφωνα με την ακολουθία: στερεό, υγρό, αέριο και τέλος πλάσμα, κάτι που δικαιολογεί τον τίτλο «τέταρτη κατάσταση της ύλης» [23, 45-47]. Τα ελεύθερα ηλεκτρικά φορτία (ηλεκτρόνια και ιόντα) καθιστούν το πλάσμα ηλεκτρικά αγώγιμο, με εσωτερικές αλληλεπιδράσεις και έντονα ανταποκρινόμενο στα ηλεκτρομαγνητικά πεδία. Το ιονισμένο αέριο ονομάζεται συνήθως πλάσμα όταν είναι ηλεκτρικά ουδέτερο, όταν δηλαδή η πυκνότητα των ηλεκτρονίων εξισορροπείται από αυτή των θετικών ιόντων, και όταν περιέχει σημαντικό αριθμό ηλεκτρικά φορτισμένων σωματιδίων, επαρκή ώστε να επηρεάζονται οι ηλεκτρικές του ιδιότητες και η συμπεριφορά του. Εκτός από τον σημαντικό ρόλο που κατέχει σε πολλές πτυχές της καθημερινής μας ζωής, το πλάσμα υπολογίζεται ότι αποτελεί περισσότερο από το 99% του ορατού σύμπαντος [45].

Παραδείγματα της ύλης του σύμπαντος που βρίσκεται υπό τη μορφή πλάσματος αποτελούν το ηλιακό στέμμα (εικόνα 20), ο ηλιακός άνεμος, το νεφέλωμα και η ιονόσφαιρα της Γης. Σε υψόμετρα περίπου 100 km, η ατμόσφαιρα

δεν παραμένει πλέον μη αγώγιμη λόγω του ιονισμού και του σχηματισμού πλάσματος από την ηλιακή ακτινοβολία. Σε μεγαλύτερο υψόμετρο και πιο κοντά στο διάστημα, το μαγνητικό πεδίο της Γης αλληλεπιδρά με φορτισμένα σωματίδια που ρέουν από τον ήλιο. Αυτά τα σωματίδια εκτρέπονται και συχνά παγιδεύονται από το μαγνητικό πεδίο της Γης. Τα παγιδευμένα σωματίδια είναι πιο πυκνά κοντά στους πόλους και ευθύνονται για το βόρειο σέλας (εικόνα 21). Το βόρειο σέλας και ο κεραυνός είναι τα δύο πιο γνωστά φυσικά φαινόμενα πλάσματος στην ατμόσφαιρα της Γης [45].



Εικόνα 20: Ηλιακό πλάσμα [45]

Εικόνα 21: Βόρειο Σέλας [45]

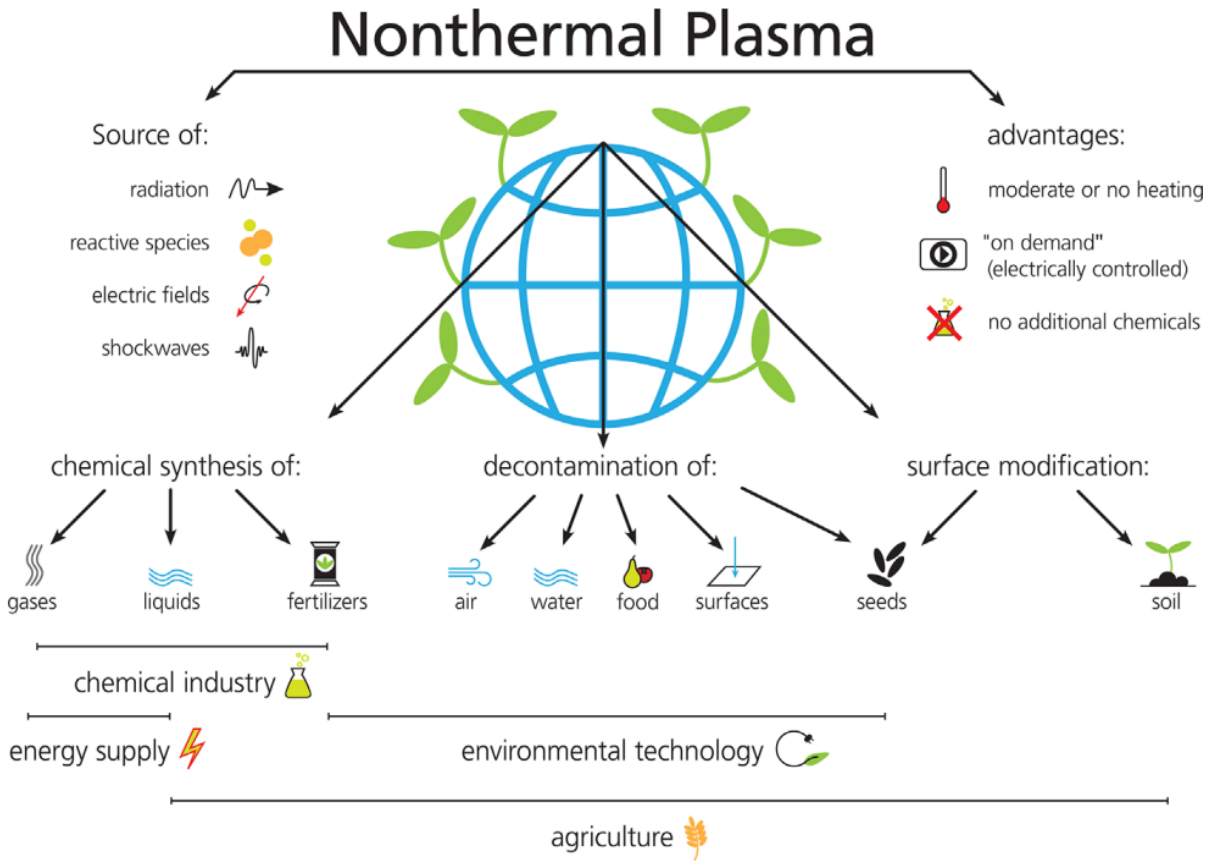
Το πλάσμα μπορεί επίσης να κατασκευαστεί αποτελεσματικά και από τον άνθρωπο στο εργαστήριο και στη βιομηχανία, γεγονός που παρέχει ευκαιρίες για πολλές εφαρμογές, όπως η θερμοπυρηνική σύνθεση, τα λέιζερ, οι λαμπτήρες φθορισμού, οι τηλεοράσεις πλάσματος και άλλες. Το πλάσμα προσφέρει τρία βασικά χαρακτηριστικά για τα οποία επιλέγεται για εφαρμογές στη χημεία και συναφείς κλάδους. Αρχικά, οι θερμοκρασίες ορισμένων συστατικών του και η ενεργειακή πυκνότητά του μπορεί να υπερβαίνει σημαντικά εκείνες των

συμβατικών χημικών τεχνολογιών. Δεύτερον, το πλάσμα είναι σε θέση να παράγει πολύ υψηλές συγκεντρώσεις χημικά ενεργών ειδών, όπως ηλεκτρόνια, ιόντα, άτομα και ρίζες, διεγερμένες καταστάσεις και φωτόνια διαφορετικού μήκους κύματος, και τέλος, τα συστήματα πλάσματος μπορούν να απέχουν πολύ από τη θερμοδυναμική ισορροπία, παρέχοντας εξαιρετικά υψηλές συγκεντρώσεις των χημικά ενεργών ειδών και διατηρώντας τη θερμοκρασία όγκου τόσο χαμηλή όσο η θερμοκρασία δωματίου [35, 45, 48].

Το πλάσμα μπορεί να παραχθεί από μια ποικιλία ηλεκτρικών εκκενώσεων, δηλαδή από την απελευθέρωση και τη μεταφορά ηλεκτρισμού σε ένα ηλεκτρικό πεδίο μέσα από κάποιο μέσο, όπως ένα αέριο. Όλες οι ποικιλίες συστημάτων πλάσματος χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τις θερμικές και μη θερμικές, όσον αφορά την ηλεκτρονική πυκνότητα ή θερμοκρασία. Το θερμικό πλάσμα (thermal plasma) σχετίζεται με επαρκή ενέργεια που εισάγεται για να επιτρέψει στα συστατικά του πλάσματος να βρίσκονται σε θερμική ισορροπία. Το μη θερμικό (non thermal plasma) πλάσμα λαμβάνεται με λιγότερη ισχύ και η θερμοκρασία των ηλεκτρονίων υπερβαίνει σημαντικά την θερμοκρασία του κυρίου μέρους του αερίου. Σε αυτού του είδους το πλάσμα, τα ενεργητικά ηλεκτρόνια μπορούν να συγκρουστούν με μόρια του αερίου (N_2, O_2, H_2O, κ.λπ.) παράγοντας δευτερεύοντα ηλεκτρόνια, φωτόνια, ιόντα και ρίζες. Το θερμικό πλάσμα διατηρείται με την εισαγωγή υψηλής ηλεκτρικής ενέργειας, έτσι ώστε να δημιουργείται μια υψηλή ροή θερμότητας, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην επεξεργασία ακόμη και των πιο ανθεκτικών αποβλήτων μέσω διαδικασιών θερμικής αποτέφρωσης. Όσο για το μη θερμικό πλάσμα, δεν εκφράζει τοπική θερμοδυναμική ισορροπία, η οποία, ως εκ τούτου, προσφέρει υψηλή εκλεκτικότητα και ενεργειακή απόδοση στις χημικές αντιδράσεις του πλάσματος [23, 46, 47].

Για τον έλεγχο της περιβαλλοντικής ρύπανσης, οι διεργασίες θερμικού πλάσματος χρησιμοποιούνται για την απολύμανση στερεών όπως λάσπη, τέφρα φίλτρου, αστικά και νοσοκομειακά απόβλητα, ενώ το μη θερμικό πλάσμα εφαρμόζεται κυρίως στον έλεγχο αερίων ρύπων όπως SO_x, NO_x καθώς και πτητικών οργανικών ουσιών σε υδατικές και αέριες φάσεις [47, 49], τον καθαρισμό και την αποστείρωση επιφανειών, τη μείωση βιοτικής και αβιοτικής ύλης στα δείγματα

νερού [23, 50], την αποδόμηση και γενικότερα την αποδόμηση οργανικών ρύπων χωρίς δευτερογενή ρύπανση (εικόνα 22) [51].



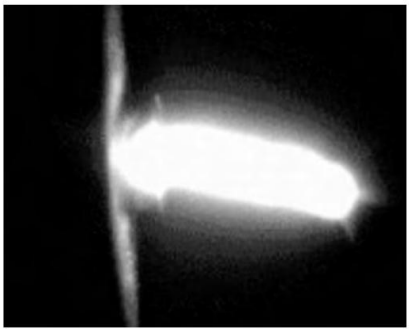
Εικόνα 22: Τα πλεονεκτήματα μη θερμικού πλάσματος, τα διαφορετικά πεδία εφαρμογών και οι αντίστοιχες βιομηχανίες τους [52]

Ένα πλεονέκτημα των διεργασιών που βασίζονται στο μη θερμικό πλάσμα είναι η παραγωγή δραστικών ειδών χωρίς την προσθήκη χημικών ουσιών [50, 53]. Το πλάσμα που δημιουργείται σε αέριες ή υδατικές φάσεις παράγει πολλαπλά δραστικά είδη, συμπεριλαμβανομένων οξειδωτικών (ρίζες $OH^{\bullet -}$, $O_2^{\bullet -}$, $HO_2^{\bullet}$, O_3, H_2O_2) και αναγωγικών ειδών (υδατικά ηλεκτρόνια), μαζί με φυσικές επιδράσεις όπως υπεριώδη ακτινοβολία, κρουστικά κύματα κ.λπ. [49, 53].

Η τυπική εκκένωση μη θερμικού πλάσματος στα υγρά μπορεί να χωριστεί σε τρία μέρη, δηλαδή, άμεση εκκένωση σε υγρά, εκκένωση σε αέρια φάση πάνω από ένα υγρό και εκκένωση σε περιβάλλον πολλαπλών φάσεων όπως φυσαλίδες ή αφροί μέσα σε υγρά. Για την εκκένωση σε αέρια φάση πάνω από ένα υγρό, η

διάσπαση του αερίου συμβαίνει στο κενό μεταξύ υγρού και πλάκας υψηλής τάσης. Έτσι, παράγονται ενεργά είδη πλάσματος και ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας και στη συνέχεια μεταφέρονται στο υγρό για να αντιδράσουν με την εκάστοτε προς αποδόμηση ένωση. Η απόδοση των αντιδραστήρων NTP σχετίζεται κυρίως με την απόδοση της μεταφοράς μάζας μεταξύ αέριων και υγρών φάσεων [53].

Υπάρχουν αρκετοί τύποι αντιδραστήρων μη θερμικού πλάσματος. Παραδείγματα αυτών αποτελούν οι dielectric barrier discharge (DBD), gliding arc (GAD) και corona discharge (εικόνες 23, 24, 25, 26)[47, 50]. Το μη θερμικό πλάσμα, το οποίο είναι σχετικά νέα διεργασία προηγμένης οξείδωσης, παράγεται από ηλεκτρικές εκκενώσεις υψηλής τάσης [49].

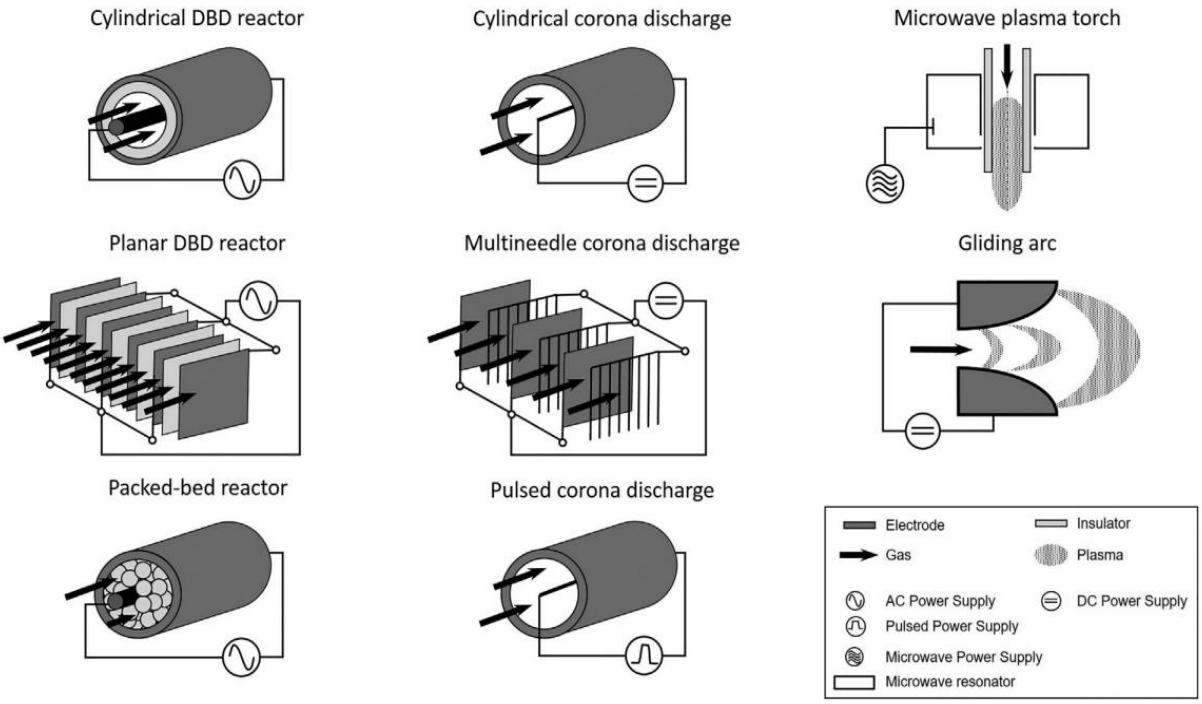


Εικόνα 23: Arc discharge [45]

Εικόνα 24: Corona discharge [45]

Έχουν περάσει πάνω από 150 χρόνια από την εφεύρεση της εκκένωσης διηλεκτρικού φραγμού από τον W. Siemens το 1857. Η πρώτη συσκευή DBD επικεντρώθηκε στη δημιουργία όζοντος και ήταν η πρώτη περιβαλλοντική εφαρμογή ενός αντιδραστήρα μη θερμικού πλάσματος [47]. Η εκκένωση διηλεκτρικού φραγμού (DBD), είναι μια τυπική εκκένωση αερίου AC υψηλής πίεσης χωρίς ισορροπία. Το DBD λαμβάνεται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων, τουλάχιστον ένα

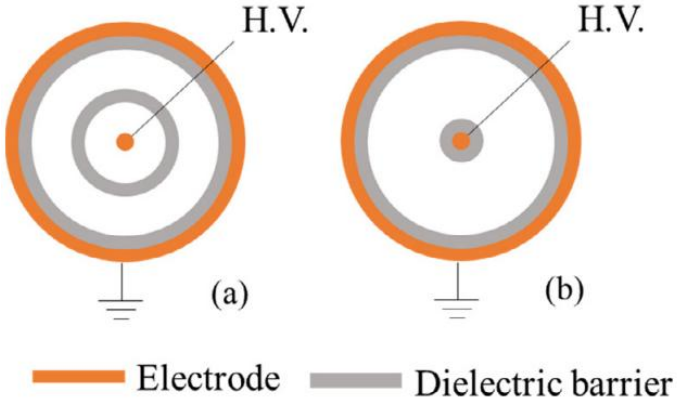
από τα οποία καλύπτεται με διηλεκτρικό, με υψηλή τάση AC που εφαρμόζεται στα ηλεκτρόδια. Το διηλεκτρικό είναι ο βασικός παράγοντας για την καλή λειτουργία της εκκένωσης. Περιορίζει το φορτίο που μεταφέρεται στην εκκένωση, δηλαδή περιορίζει τη ροή ρεύματος στο σύστημα και κατανέμει την εκφόρτιση σχεδόν ομοιόμορφα σε ολόκληρη την περιοχή του ηλεκτροδίου και εμποδίζει το σχηματισμό σπινθήρων. Το DBD είναι μια εξαιρετική πηγή ενεργητικών ηλεκτρονίων (ενέργεια 1–10 eV) με υψηλή πυκνότητα ηλεκτρονίων. Μπορεί να παράγει υπεριώδες φως και πολλά αντιδραστικά είδη όπως ελεύθερα ηλεκτρόνια, αρνητικά ιόντα, θετικά ιόντα, H_2O_2 και O_3 [46, 54].



Εικόνα 25: Αντιδραστήρες μη θερμικού πλάσματος [52]

Προτιμώμενα υλικά για το διηλεκτρικό φράγμα είναι το γυαλί, ο χαλαζίας, κεραμικά υλικά ή πολυμερή. Σε ορισμένες εφαρμογές ενδέχεται να τοποθετηθούν πρόσθετες προστατευτικές ή λειτουργικές επικαλύψεις. Σε πολύ υψηλές συχνότητες ο περιορισμός ρεύματος από το διηλεκτρικό γίνεται λιγότερο αποτελεσματικός. Όταν το ηλεκτρικό πεδίο στο διάκενο εκφόρτισης είναι αρκετά υψηλό ώστε να προκαλέσει διάσπαση, στα περισσότερα αέρια παρατηρείται μεγάλος αριθμός

μικροεκφορτίσεων όταν η πίεση είναι της τάξης των 10^5 Pa. Αυτό είναι ένα προτιμώμενο εύρος πίεσης για την παραγωγή όζοντος [55].



Εικόνα 26: Απεικονίσεις διάφορων αντιδραστήρων DBD [47]

Ο αντιδραστήρας DBD παρουσιάζει ορισμένα πλεονεκτήματα. Αρχικά διαθέτει αρκετά απλή γεωμετρική διαμόρφωση. Επιπλέον μπορεί να κλιμακωθεί για βιομηχανική εφαρμογή χωρίς πρόσθετες δυσκολίες και τέλος οι συνθήκες πλάσματος στον αντιδραστήρα DBD είναι σταθερές. Στις εφαρμογές του DBD περιλαμβάνονται η τροποποίησης επιφανειών, οι λαμπτήρες υπεριώδους ακτινοβολίας excimer, τα λέιζερ CO_2, ο έλεγχος μόλυνσης ανακύκλωσης και χρήσης αερίων θερμοκηπίου [47].

Η ηχόλυση είναι επί του παρόντος η πιο ρεαλιστική τεχνολογία για μεγάλης κλίμακας θεραπεία PFAS, αν και η θεραπεία με πλάσμα είναι ένας σκληρός ανταγωνιστής [38]. Η μείωση των πτητικών οργανικών ρύπων με DBD ξεκίνησε γύρω στο 1990. Από τότε, το DBD εφαρμόστηκε κυρίως για τη δημιουργία όζοντος για την απολύμανση του νερού [47]. Η απολύμανση του νερού με τεχνικές πλάσματος δεν περιλαμβάνει εξωτερικά οξειδωτικά, αυξήσεις θερμοκρασίας ή τροποποιήσεις του pH και έτσι επιτρέπει την επαναχρησιμοποίηση των επεξεργασμένων λυμάτων [56]. Το μη θερμικό πλάσμα αποτελεί μία εναλλακτική προσέγγιση για την απομάκρυνση των ενώσεων PFAS από υδατικά δείγματα μέσω αποσύνθεσης και ανοργανοποίησης σε μη επιβλαβή προϊόντα [36].

2.7 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

Σύμφωνα με έρευνα του Οργανισμού Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης (OECD), η Υπηρεσία Chemical Abstracts (CAS) καταγράφει περισσότερες από 4.000 ενώσεις ταξινομημένες ως PFAS που διανέμονται επί του παρόντος στην παγκόσμια αγορά. Στα αρχικά στάδια της έρευνας των PFAS, αναπτύχθηκαν μέθοδοι για την ανάλυση των αρχικών κατηγοριών PFAS, συμπεριλαμβανομένων και των PFOS και PFOA σε διάφορα μέσα όπως αέρας, νερό, τρόφιμα και καταναλωτικά προϊόντα. Οι αναλυτικές μέθοδοι για PFAS σε υδατικά μέσα όπως το πόσιμο νερό, τα υπόγεια ύδατα, τα επιφανειακά ύδατα, το θαλασσινό νερό και τα λύματα συνοψίζονται στην εικόνα 27. Σύμφωνα με προηγούμενες ανασκοπήσεις, τα αρχικά PFAS αναλύθηκαν τυπικά με εκχύλιση υγρού-υγρού (Liquid-Liquid-Extraction – LLE), εκχύλιση ζευγών ιόντων (Ion – Pair Extraction - IPE) ή καθαρισμός με φυσίγγια SPE (Solid Phase Extraction), δηλαδή εκχύλιση στερεάς φάσης, ακολουθούμενος από HPLC-MS/MS ή GC-MS. Επίσης ουσίες που βασίζονται σε φθοροτελομερή, όπως τα φθοροτελομερή σουλφονικά και καρβοξυλικά οξέα (FTSAs και FTCAs) και τα ακόρεστα φθοριοτελομερή καρβοξυλικά οξέα (FTUCAs) έχουν αναλυθεί χρησιμοποιώντας αυτές τις μεθόδους. Για την επίτευξη υψηλής απόδοσης και ευαισθησίας σε επίπεδο sub-ng/L, φυσίγγια SPE χρησιμοποιούνται ευρέως για τον εμπλουτισμό και τον καθαρισμό δειγμάτων. Συνήθως για ανάλυση PFAS χρησιμοποιούνται φυσίγγια SPE με βάση το πολυμερές, ενώ η μεθανόλη χρησιμοποιείται συχνά ως διαλύτης έκλουσης. Η LLE είναι μια άλλη τεχνική που εφαρμόζεται συχνά ως μέθοδος καθαρισμού για την ανάλυση PFAS, ωστόσο, η υδροφοβικότητα των διαλυτών εκχύλισης που χρησιμοποιούνται για τις μεθόδους αυτές τείνει να μειώνει την ανάκτηση των PFAS βραχείας αλυσίδας (17%-57% για PFAS από τέσσερις έως έξι άνθρακες) [57].

Compounds			Matrix	Sample volume	Pre-treatment	Extraction	Clean-up	Instrument
PFCAs[a]	PFSAs[a]	Other						
5–12	4, 6, 8	FOSA, PPCPs, Pesticide, Food additives	Drinking water	5000 mL	–	SPE (Oasis HLB, Bond-Elut ENV)	–	UPLC-ESI(–) QTOF-MS
–	–	MeFOSA, EtFOSA, MeFOSE, EtFOSE, n:2 FTSAs (n = 4, 6, 8, 10), 7-Me-FTOH	River water	500 mL	–	SPE (Oasis HLB)	Column wash	HPLC-APCI(–)/ APPI-MS/MS
6–12	6, 8	–	Wastewater	50–100 mL	Adjusted to pH 7	SPE (Oasis HLB, Strata-X)	ENVI-Carb	HPLC-ESI(–) MS/MS
4–12, 14, 16, 18	4, 6, 8	F-53B (6:2 Cl-PFESA), 6:2 FTSA	Ground water	2000 mL	Filtration	SPE (Oasis WAX)	Column wash	HPLC-ESI(–) MS/MS
4–14, 16, 18	4, 6, 8, 10	FOSA, MeFOSA, EtFOSA, MeFOSE, EtFOSE, FOSAA, MeFOSAA, EtFOSAA, 6:2 FTSA	Wastewater, surface water	500 mL	Filtration	SPE (Oasis WAX)	Column wash	HPLC-ESI(–) MS/MS
2–8	–	–	Surface water, ground water, drinking water	50 mL	Adjusted to pH 3.9 ± 0.1	SPE (Oasis WAX)	–	HPLC-ESI(–) MS/MS
7–10	6, 8	–	Drinking water, tap water, pond water	100 mL	–	SPE (bamboo charcoal)	Column wash	HPLC-ESI(–) MS/MS
4–5, 7–10	–	–	Tap water, river water, wastewater	20 mL	Adjusted to pH 7	MMF-SPME	–	HPLC-ESI(–) MS/MS

Εικόνα 27: Αναλυτικές μέθοδοι για PFAS σε υδατικές μήτρες [57]

3. Πειραματικό Μέρος

3.1 Πειραματική Διάταξη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται η ανάκτηση υδάτινων ρύπων από υδατικά μέσα και η αποδόμησή τους με τεχνολογία πλάσματος. Ο ρύπος που επιλέγεται είναι το υπερφθοροπεντανοϊκό οξύ ή αλλιώς, όπως θα αναφέρεται και στη συνέχεια, PFPeA (Perfluoropentanoic Acid, εικόνα 28). Ανήκει στα υπερφθοριωμένα καρβοξυλικά οξέα και η αλκαλική του αλυσίδα αποτελείται από πέντε άτομα άνθρακα. Το PFPeA απομονώνεται από το νερό είτε μέσω εκχύλισης υγρών είτε μέσω σύριγγας Solid Phase Extraction (SPE). Στη συνέχεια αποδομείται σε έναν ειδικά διαμορφωμένο αντιδραστήρα πλάσματος.

Εικόνα 28: PFPeA

Ο αντιδραστήρας DBD λαμβάνεται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων, τουλάχιστον ένα από τα οποία καλύπτεται με διηλεκτρικό υλικό. Ο αντιδραστήρας που μελετάται στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι ένας DBD αντιδραστήρας κυλινδρικού σχήματος. Ο διάφανος εξωτερικός κύλινδρος αποτελείται από χαλαζία. Το εύκαμπτο μεταλλικό υλικό που καλύπτει μέρος της εξωτερικής επιφάνειας του κυλίνδρου χαλαζία αποτελεί το εξωτερικό ηλεκτρόδιο. Στο εσωτερικό του κυλίνδρου από χαλαζία εντοπίζονται ομοαξονικά το εσωτερικό μεταλλικό ηλεκτρόδιο και το

κεραμικό υλικό, δηλαδή το διηλεκτρικό υλικό, με το οποίο καλύπτεται το εσωτερικό ηλεκτρόδιο (εικόνα 29).

Εικόνα 29: Αντιδραστήρας Πλάσματος

Αυτό το ομοαξονικό σύστημα καταλήγει σε biker στο οποίο βρίσκεται το υδατικό διάλυμα PFPeA. Στο επάνω μέρος του ομοαξονικού συστήματος εντοπίζεται η αντλία, η οποία είναι συνδεδεμένη με τροφοδοτικό (εικόνα 30). Κατά τη λειτουργία της το υδατικό διάλυμα PFPeA ακολουθεί έναν κύκλο όπου ξεκινώντας από το biker μέσα από το σωληνάκι μεγαλύτερου μήκους κινείται με σταθερή ροή έως το επάνω τμήμα του ομοαξονικού συστήματος, μέσω του δεύτερου σωλήνα μικρότερου μήκους περνάει ανάμεσα από τον κύλινδρο χαλαζία και το κεραμικό υλικό και καταλήγει ξανά στο biker. Όσο η αντλία βρίσκεται σε λειτουργία ο κύκλος αυτός επαναλαμβάνεται. Τα δύο ηλεκτρόδια συνδέονται με τροφοδοτικό υψηλής τάσης που τους παρέχει το απαραίτητο ρεύμα για την παραγωγή πλάσματος. Όταν το υδατικό διάλυμα PFPeA διέρχεται ανάμεσά τους, το πλάσμα αποδομεί το PFPeA. Τα γκρι τμήματα άνω και κάτω του ομοαξονικού συστήματος έχουν τυπωθεί με τρισδιάστατη εκτύπωση και είναι απαραίτητα για την είσοδο και την έξοδο του διαλύματος από τον αντιδραστήρα.

Εικόνα 30: Αντιδραστήρας Πλάσματος με την Αντλία σε Λειτουργία

Η σύριγγες SPE που χρησιμοποιήθηκαν για τον διαχωρισμό του PFPeA από το νερό εικονίζονται παρακάτω (εικόνα 31) και είναι της εταιρίας Macherey Nagel.

Εικόνα 31: Σύριγγες Solid Phase extraction (SPE)

3.2 Πειραματική Διαδικασία

3.2.1 Βαθμονόμηση LC-MS

Η υγρή χρωματογραφία είναι μία τεχνική φυσικού διαχωρισμού και προσδιορισμού ουσιών από μείγμα τους, ενώ η φασματομετρία μάζας στηρίζεται στην παραγωγή θραυσμάτων του μορίου μιας ένωσης, με διάφορους λόγους φορτίου / μάζας (m/z), και στην ανάλυση αυτών. Κατά την αναλυτική τεχνική υγρής χρωματογραφίας – φασματομετρία μάζας (LC-MS) συνδυάζονται η υψηλή διαχωριστική ικανότητα της υγρής χρωματογραφίας με τις ικανότητες ανάλυσης μάζας της φασματομετρίας μάζας. Ενώ η υγρή χρωματογραφία διαχωρίζει μείγματα με πολλαπλά συστατικά, η φασματομετρία μάζας παρέχει ταυτοποίηση μεμονωμένων συστατικών με μεγάλη ευαισθησία ανίχνευσης.

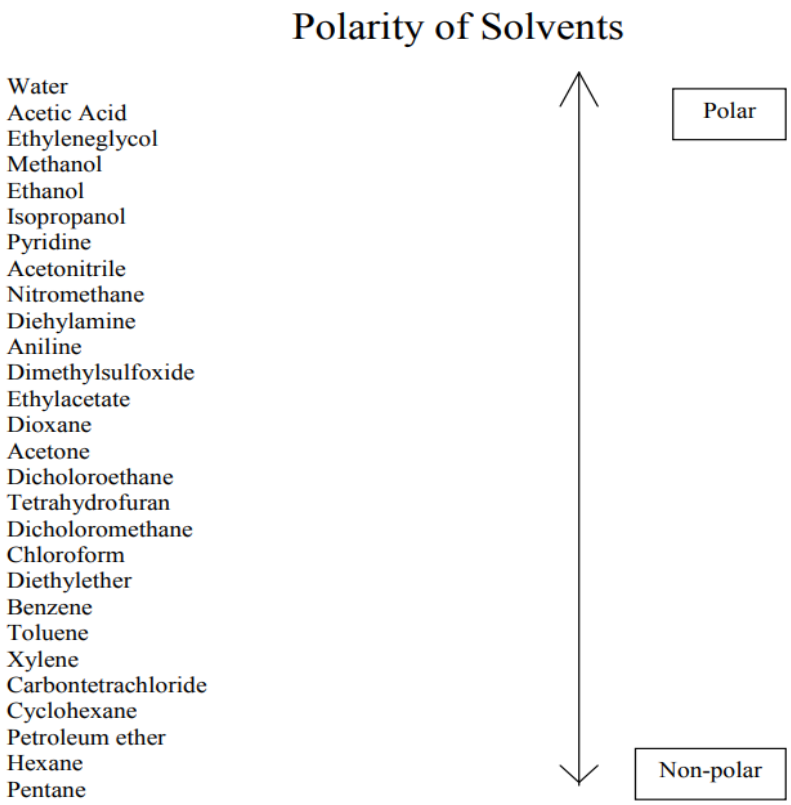
Η βαθμονόμηση του συστήματος LC-MS αποτελεί το πρώτο βήμα της πειραματικής διαδικασίας και είναι αναγκαίο στάδιο για την ποσοτικοποίηση των συγκεντρώσεων του PFPeA. Το αποτέλεσμα που δίνει ο χρωματογράφος έπειτα από κάθε μέτρηση είναι η καμπύλη σήματος σε σχέση με τον χρόνο. Κατά την ολοκλήρωση αυτής της καμπύλης υπολογίζεται το εμβαδόν της, το οποίο ισούται με την ποσότητα και πιο συγκεκριμένα με την συγκέντρωση της ένωσης.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε κατά τη βαθμονόμηση είναι η εξής. Δείγματα διαλυμάτων γνωστών συγκεντρώσεων από 250 έως 1500 ppm PFPeA σε μεθανόλη εισάγονται στο σύστημα LC-MS και λαμβάνονται οι καμπύλες των μετρήσεων. Από αυτές μέσω της ολοκλήρωσης υπολογίζεται η επιφάνεια για κάθε συγκέντρωση. Αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι μία γραμμική σχέση ανάμεσα στις γνωστές συγκεντρώσεις και τις αντίστοιχες επιφάνειές τους. Σε όλες τις καμπύλες επιτευχθήκαν υψηλά ποσοστά προσαρμογής (R^2> 98%). Για κάθε δείγμα άγνωστης συγκέντρωσης που θα αναλύεται έπειτα από κάθε πείραμα, προκύπτει μία τιμή εμβαδού. Οι άγνωστες συγκεντρώσεις των προς ανάλυση δειγμάτων υπολογίζονται με βάση διάγραμμα βαθμονόμησης και μέσω της τιμής του εμβαδού που προκύπτει μετά από τη μέτρηση.

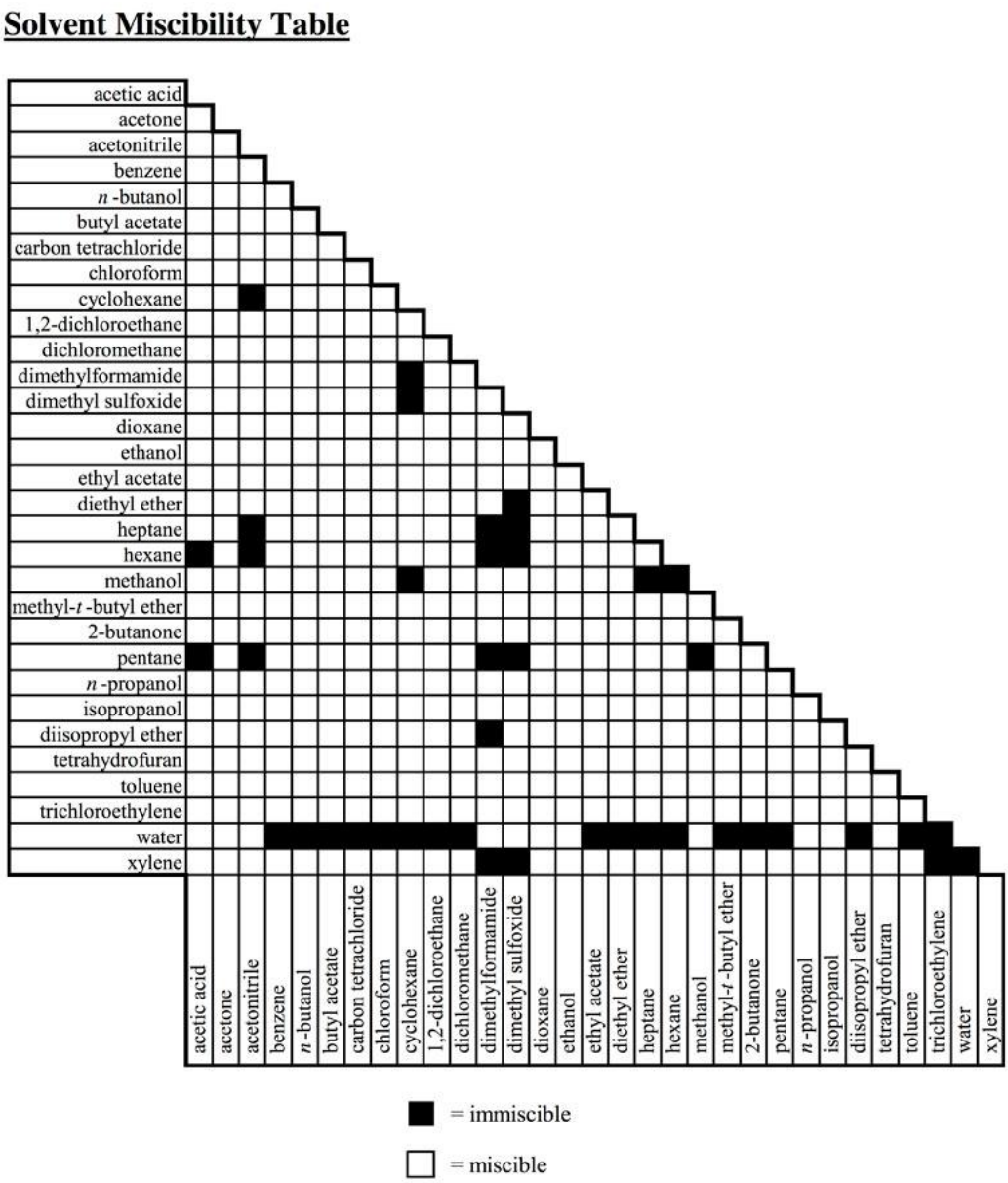
3.2.2 Διαχωρισμός PFPeA με εκχύλιση υγρού – υγρού (liquid – liquid extraction)

Απαραίτητο βήμα πριν την επεξεργασία του PFPeA με τεχνολογία πλάσματος σε υδατικό διάλυμα, είναι η εκχύλιση του PFPeA από το νερό, καθώς τα δείγματα PFPeA άγνωστης συγκέντρωσης που θα μετρηθούν στο LC-MS ύστερα από την επεξεργασία με πλάσμα χρειάζεται να έχουν ως βάση τη μεθανόλη και όχι το νερό. Η εκχύλιση προηγείται της επεξεργασίας με πλάσμα, ώστε να βρεθεί η διαδικασία με την οποία θα επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή ανάκτησή του και να μπορέσει να χρησιμοποιηθεί επιτυχώς μετά την επεξεργασία με πλάσμα. Έπειτα από την εκχύλιση, ο διαλύτης εκχύλισης που θα περιέχει πλέον PFPeA τοποθετείται στο rotary vacuum evaporator. Ο διαλύτης διαχωρίζεται από το PFPeA με απόσταξη και το PFPeA συλλέγεται με γνωστή ποσότητα μεθανόλης ώστε να γίνει μέτρηση του δείγματος στο LC-MS και να υπολογιστεί η συγκέντρωσή του. Σημαντική παράμετρο αποτελεί το σημείο ζέσεως του διαλύτη με τον οποίο θα γίνει η εκχύλιση καθώς θα πρέπει να είναι χαμηλότερο από το σημείο ζέσεως του PFPeA.

Η εκχύλιση υγρού – υγρού αποτελεί πρόκληση για την ανάκτηση του PFPeA από το νερό, καθώς είναι υδρόφιλο PFCA βραχείας αλυσίδας και η υδροφοβικότητα των διαλυτών εκχύλισης που χρησιμοποιούνται για αυτές τις μεθόδους τείνει να μειώνει την ανάκτηση των PFAS βραχείας αλυσίδας. Η επιλογή του διαλύτη εκχύλισης έγινε με βάση τους πίνακες πολικότητας διαλυτών (εικόνα 32) και αναμειξιμότητας (εικόνα 33), τα σημεία ζέσεώς τους, καθώς και τη διαθεσιμότητά τους από το εργαστήριο. Ο διαλύτης που επιλέχθηκε για την εκχύλιση του PFPeA από το νερό είναι το χλωροφόρμιο, το οποίο είναι μη αναμίξιμο με το νερό, κατέχει μεσαία θέση στην κατάταξη πολικότητας οργανικών διαλυτών και το σημείο ζέσεώς του είναι χαμηλότερο από του PFPeA (61,2°C και 140°C αντίστοιχα).



Εικόνα 32: Πολικότητα Διαλυτών



Εικόνα 33: Αναμειξιμότητα διαλυτών

Η ανάδευση κατά τη διαδικασία της εκχύλισης προσεγγίστηκε με δύο τρόπους, είτε μηχανικά είτε μέσω υπερήχων. Επίσης, παραλείποντας τη διαδικασία της εκχύλισης, έγινε προσπάθεια ανάκτησης του PFPeA από το νερό μέσω απόσταξης συλλέγοντας ομοίως το PFPeA με γνωστή ποσότητα μεθανόλης.

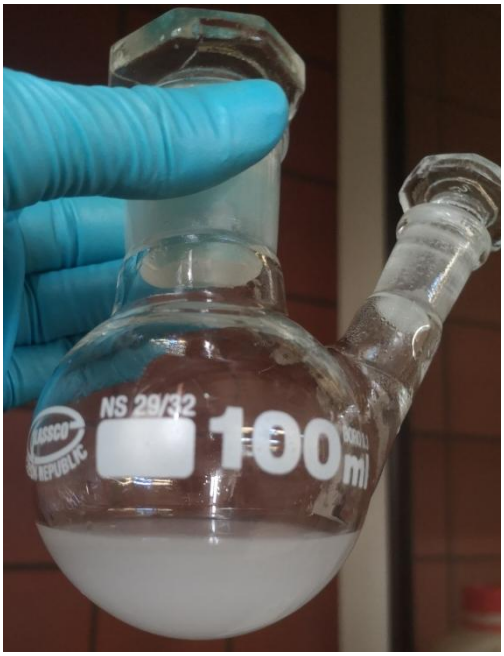
3.2.2.1 Διαδικασία Εκχύλισης με τη βοήθεια υπερήχων

Στον πίνακα 1 που ακολουθεί αναγράφονται αναλυτικά οι ποσότητες και οι αναλογίες των διαλυτών, ο αριθμός συνολικών εκχυλίσεων για κάθε πείραμα καθώς και η ποσότητα μεθανόλης με την οποία συλλέγεται το PFPeA στο τέλος της διαδικασίας.

Πίνακας 1: Σχεδιασμός πειραμάτων εκχύλισης PFPeAμέσω υπερήχων

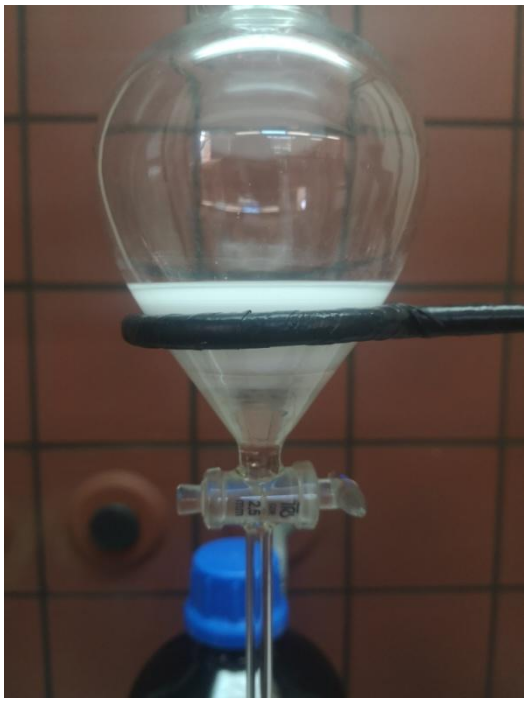
$CHCl_3$	PFPeA 1500 ppm	Αναλογία σε κάθε εκχύλιση ($CHCl_3$: PFPeA)	Αριθμός εκχυλίσεων	MeOH
75 ml	25 ml	1 : 1	3	100 ml
200 ml	4 ml	10 : 1	5	10 ml

Συγκεκριμένη ποσότητα PFPeA υδατικού διαλύματος συγκέντρωσης 1500 ppm και χλωροφόρμιο προστίθενται σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη όπου αναδεύονται με τη βοήθεια ράβδου υπερήχων (εικόνα 34).



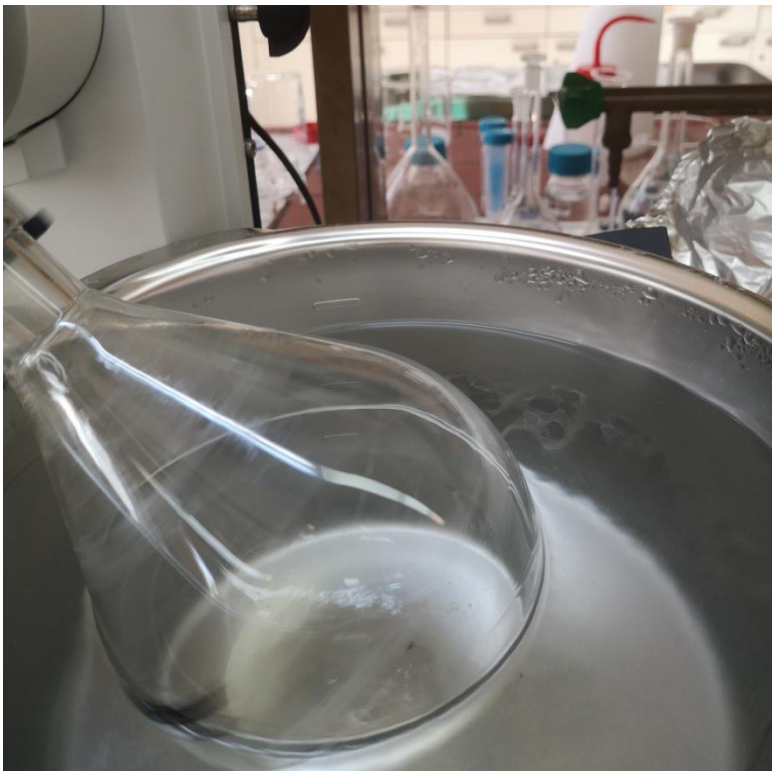
Εικόνα 34:Υδατικό διάλυμα PFPeA και χλωροφόρμιο έπειτα από την ανάδευση με υπερήχους

Το μίγμα μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη και αφού αποκαθίσταται η ισορροπία των δύο φάσεων (εικόνα 35), το χλωροφόρμιο απομακρύνεται από αυτήν.



Εικόνα 35: Αποκατάσταση της ισορροπίας των δύο φάσεων

Το ίδιο υδατικό διάλυμα PFPeA μεταφέρεται ξανά πίσω στη δίλαιμη σφαιρική φιάλη όπου προστίθεται εκ νέου χλωροφόρμιο ώστε να επαναληφθεί η διαδικασία ανάδευσης με υπερήχους. Το χλωροφόρμιο που απομακρύνεται από τη χοάνη μετά από κάθε ανάδευση συλλέγεται σε φιάλη προκειμένου να χρησιμοποιηθεί στο επόμενο βήμα της απόσταξης. Μετά το πέρας του συνολικού αριθμού εκχυλίσεων ολοκληρώνεται η διαδικασία της εκχύλισης και το χλωροφόρμιο μεταφέρεται στο rotary vacuum evaporator και συγκεκριμένα στην περιστρεφόμενη φιάλη (εικόνα 36).



Εικόνα 36: Χλωροφόρμιο στην περιστρεφόμενη φιάλη του Rotary Vacuum Evaporator σε υδατόλουτρο

Με υδατόλουτρο και σταθερά ρυθμισμένη θερμοκρασία στους 62°C ξεκινά η διαδικασία απόσταξης του χλωροφορμίου το οποίο από την περιστρεφόμενη φιάλη μεταφέρεται στη φιάλη συλλογής (εικόνα 37).

Εικόνα 37: Χλωροφόρμιο που συγκεντρώνεται τη φιάλη συλλογής έπειτα από την απόσταξη

Η ποσότητα που απομένει στην περιστρεφόμενη φιάλη συλλέγεται σε γνωστή ποσότητα μεθανόλης ώστε να προσδιοριστεί η απόδοση της εκχύλισης έπειτα από τη μέτρηση στο LC-MS.

3.2.2.2 Διαδικασία Εκχύλισης σε Διαχωριστική Χοάνη με μηχανική ανάδευση:

Ο παρακάτω πίνακας περιέχει αναλυτικά τις ποσότητες και τις αναλογίες των διαλυτών, τον αριθμό εκχυλίσεων για κάθε πείραμα καθώς και την ποσότητα μεθανόλης με την οποία συλλέγεται το PFPeA στο τέλος της διαδικασίας.

Πίνακας 2: Σχεδιασμός πειραμάτων εκχύλισης PFPeA σε διαχωριστική χοάνη

$CHCl_3$	PFPeA 1500 ppm	Αναλογία σε κάθε εκχύλιση ($CHCl_3$: PFPeA)	Αριθμός εκχυλίσεων	MeOH
45 ml	15 ml	1 : 1	3	40 ml
100 ml	8 ml	1 : 4	50	30 ml
25 ml	4 ml	1 : 4	25	20 ml
20 ml	4 ml	1 : 4	20	20 ml

Σε αυτή την περίπτωση σε διαχωριστική χοάνη προστίθενται συγκεκριμένη ποσότητα PFPeA υδατικού διαλύματος συγκέντρωσης 1500 ppm και χλωροφόρμιο. Η ανάμειξη των δύο φάσεων γίνεται μέσα στο διαχωριστικό χωνί, όπου αναταράσσονται έτσι ώστε να έρθουν σε επαφή και να αποκατασταθεί ισορροπία της διαλυμένης ουσίας στις δύο φάσεις και έπειτα διαχωρίζονται (εικόνα 38).

Εικόνα 38: Χλωροφόρμιο και υδατικό διάλυμα PFPeA στη διαχωριστική χοάνη

Ομοίως με προηγουμένως, μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας των δύο φάσεων, το χλωροφόρμιο απομακρύνεται από τη διαχωριστική χοάνη και συλλέγεται για απόσταξη. Προστίθεται εκ νέου ίση ποσότητα χλωροφορμίου στο ίδιο υδατικό διάλυμα PFPeA και η ανάδευση επαναλαμβάνεται. Αφού ολοκληρωθεί ο συνολικός αριθμός εκχυλίσεων κάθε πειράματος, η συνολική ποσότητα χλωροφορμίου μεταφέρεται στην περιστρεφόμενη φιάλη του rotary vacuum evaporator για απόσταξη. Η ποσότητα που παραμένει στην περιστρεφόμενη φιάλη συλλέγεται με γνωστή ποσότητα μεθανόλης ώστε μετά τη μέτρηση του δείγματος στο LC-MS να προσδιοριστεί η απόδοση της εκχύλισης.

3.2.3 Διαχωρισμός PFPeA με απόσταξη νερού

Εφόσον το PFPeA χαρακτηρίζεται από χαμηλότερο σημείο ζέσεως συγκριτικά με το νερό, δοκιμάστηκε και απευθείας απόσταξη του νερού από το διάλυμα χωρίς να προηγηθεί εκχύλιση με χλωροφόρμιο. Υδατικό διάλυμα PFPeA προστίθενται στην περιστρεφόμενη φιάλη του rotary vacuum evaporator και έπειτα από την απόσταξη του νερού, η ποσότητα που παραμένει στη φιάλη συλλέγεται με γνωστή ποσότητα μεθανόλης. Στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται οι ποσότητες των διαλυμάτων πριν και μετά την απόσταξη.

Πίνακας 3: Σχεδιασμός πειραμάτων διαχωρισμού PFPeA με απόσταξη νερού

PFPeA 1500 ppm	MeOH
50 ml	50 ml
50 ml	10 ml

Κατά την απόσταξη η πίεση και η θερμοκρασία ρυθμίζονται στις τιμές των 100mbar και 50°C αντίστοιχα.

3.2.4 Διαχωρισμός PFPeA με εκχύλιση στερεής Φάσης (Solid Phase Extraction – SPE)

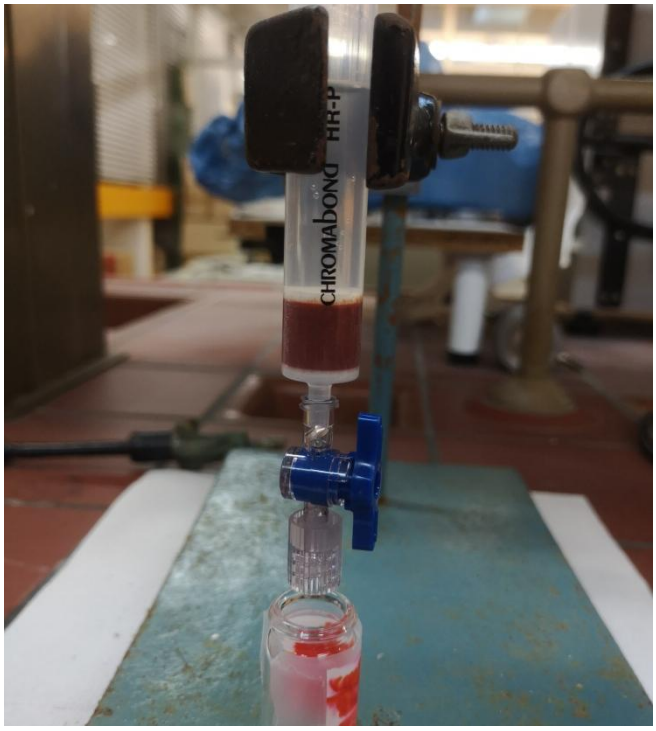
Μία διαφορετική προσέγγιση διαχωρισμού του PFPeA από το νερό επιτυγχάνεται μέσω σύριγγας SPE. Όπως και με την εκχύλιση υγρών, το βήμα αυτό προηγείται της επεξεργασίας με πλάσμα, προκειμένου να είναι γνωστή εξαρχής η μέγιστη ανάκτηση του PFPeA από τη σύριγγα SPE.

Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής. Αρχικά το pH του υδατικού διαλύματος PFPeA προσαρμόζεται στην τιμή 9 με τη βοήθεια ρυθμιστικού διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 10M. Πριν το διάλυμα εισέλθει στη σύριγγα, αυτή ενυδατώνεται με διάλυμα συνολικού όγκου 6 mL που αποτελείται από 4 ml MeOH και 2 ml NaOH συγκέντρωσης $C=10^{-5}$M (εικόνες 39, 40).

Εικόνα 39: Σύριγγα SPE πριν την ενυδάτωση του πληρωτικού υλικού

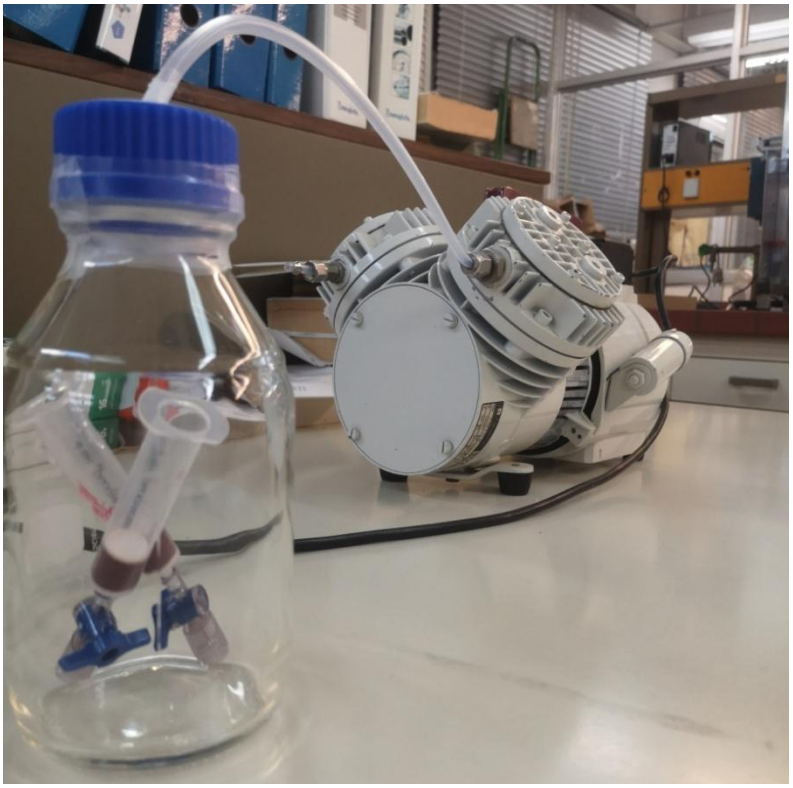
Εικόνα 40: Ενυδάτωση της σύριγγας πριν εισέλθει το υδατικό διάλυμα PFPeA

Έπειτα, 6 ml διαλύματος περνάνε μέσα από τη σύριγγα SPE προκειμένου τα μόρια PFPeA να κατακρατηθούν στο εσωτερικό της και να διαχωριστούν από το νερό όσο το διάλυμα θα διέρχεται από αυτή (εικόνα 41).



Εικόνα 41: Υδατικό διάλυμα PFPeA εντός της σύριγγας SPE

Στη συνέχεια η σύριγγα ξεπλένεται με 2 ml απεσταγμένου νερού ώστε να απομακρυνθούν οποιεσδήποτε άλλες ενώσεις και αφήνεται υπό κενό για πέντε λεπτά (εικόνα 42).



Εικόνα 42: Αντλία κενού

Στο τελευταίο πείραμα αυτό το βήμα παραλείπεται καθώς το υδατικό διάλυμα PFPeA δεν περιέχει άλλες ενώσεις. Τέλος, το PFPeA που κατακρατείται στη σύριγγα ανακτάται από τον διαλύτη έκλουσης δηλαδή τη μεθανόλη, σε συνολικό όγκο 3 ml. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι κάθε σύριγγα SPE προορίζεται για μία μόνο χρήση.

Δείγμα του τελικού διαλύματος PFPeA άγνωστης συγκέντρωσης σε μεθανόλη μετράται στο LC-MS ώστε να υπολογιστεί το ποσοστό ανάκτησης από τη σύριγγα SPE. Στον πίνακα που ακολουθεί αναγράφονται οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν σε συνδυασμό με τα βήματα που ακολουθήθηκαν για την ανάκτηση του PFPeA.

Πίνακας 4: Σχεδιασμός πειραμάτων ανάκτησης PFPeA με εκχύλιση στερεής φάσης (SPE)

Συγκέντρωση PFPeA	Loading	Drying	Washing	Elution
750 ppm	6 ml	5 min	2 ml	3x1 ml MeOH
250 ppm	6 ml	5 min	2 ml	3x1 ml MeOH
250 ppm	6 ml	0 min	2 ml	3x1 ml MeOH
250 ppm	6 ml	0 min	0 ml	3x1 ml MeOH

3.2.5 Προβλήματα και Δυσκολίες

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων προέκυψαν ορισμένες δυσκολίες. Αρχικά οι σύριγγες SPE δεν ήταν εξαρχής διαθέσιμες, οπότε η ο διαχωρισμός του PFPeA από το νερό προσεγγίστηκε πρώτα μέσω εκχύλισης υγρού – υγρού. Αυτή η μέθοδος δεν εγγυάται ιδιαίτερα ικανοποιητικά επίπεδα ανάκτησης του PFPeA από το νερό, καθώς αυτό ανήκει στα PFAS βραχείας αλυσίδας και παρουσιάζει υδρόφιλο χαρακτήρα, γεγονός που έρχεται σε αντίθεση με την υδροφοβικότητα των διαλυτών εκχύλισης. Η δυσκολία έγκειται στην κατάλληλη επιλογή διαλύτη εκχύλισης ο οποίος θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν περισσότερο πολικός γίνεται, αλλά και μη αναμίξιμος με το νερό. Επίσης, εφόσον ακολουθεί απόσταξη, οι παραπάνω ιδιότητες θα πρέπει να συνδυάζονται με σημείο ζέσεως χαμηλότερο από αυτό του PFPeA. Για τους παραπάνω λόγους, όπως προαναφέρθηκε, ο διαλύτης εκχύλισης που επιλέγεται είναι το χλωροφόρμιο.

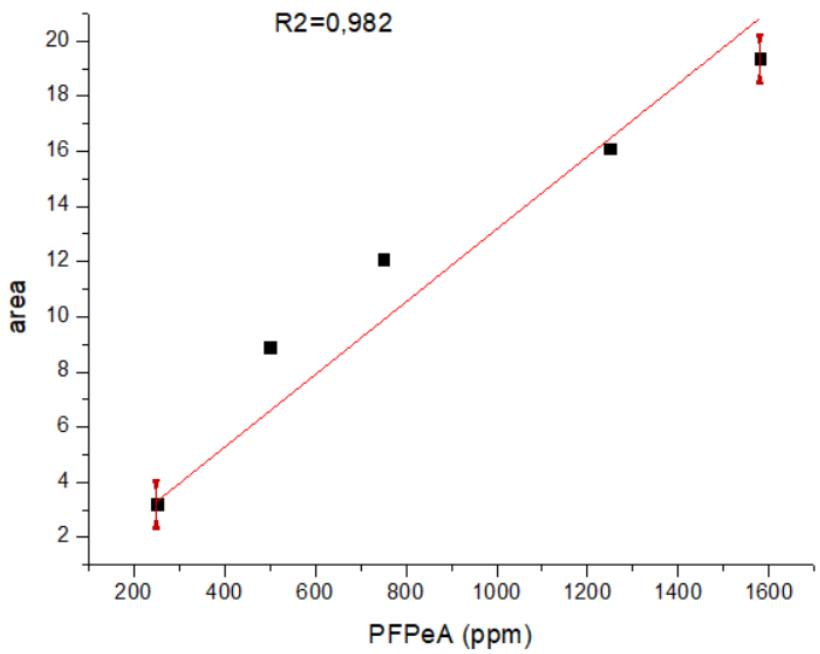
Η κυριότερη δυσκολία συναντάται στο σύστημα LC-MS. Τα αποθέματα αδρανούς αερίου (ήλιο) που χρησιμοποιείται στο σύστημα κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του δεν ήταν επαρκή, με αποτέλεσμα να μην μπορέσουν να πραγματοποιηθούν μετρήσεις όλων των δειγμάτων έπειτα από κάθε πείραμα. Ειδικότερα, δεν ήταν εφικτή η μέτρηση των τελευταίων και σημαντικότερων πειραμάτων ανάκτησης του PFPeA από τη σύριγγα SPE, από τα οποία αναμενόταν ένα ικανοποιητικό ποσοστό ανάκτησης. Επίσης, η διαθεσιμότητα των συρίγγων SPE ήταν περιορισμένη. Το γεγονός αυτό δυσκόλεψε και καθυστέρησε περισσότερο την

πειραματική διαδικασία, καθώς απαιτούνταν ιδιαίτερα προσεκτικός προγραμματισμός των βημάτων των επόμενων πειραμάτων βάσει του αποτελέσματος των προηγούμενων. Ως αποτέλεσμα της έλλειψης αδρανούς αερίου στο σύστημα LC-MS, δεν ήταν δυνατή η μέτρηση τόσο ορισμένων πειραμάτων ανάκτησης που είχαν ήδη διεξαχθεί, όσο και κάθε άλλου πειράματος που θα ακολουθούσε στη συνέχεια.

Η σημαντικότερη συνέπεια όλων των παραπάνω δυσκολιών εντοπίζεται στα πειράματα του πλάσματος. Ο διαχωρισμός του PFPeA από το νερό προηγείται της επεξεργασίας με πλάσμα, διότι πρώτα πρέπει να είναι γνωστή η διαδικασία με την οποία επιτυγχάνεται η μέγιστη δυνατή αλλά και ικανοποιητική σε ποσοστό ανάκτησή του ώστε να μπορέσει να χρησιμοποιηθεί επιτυχώς μετά την επεξεργασία με πλάσμα. Ακόμη και να πραγματοποιούνταν οι μετρήσεις των τελευταίων πειραμάτων ανάκτησης με σύριγγα SPE, δεν θα ήταν ούτως ή άλλως εφικτή η μέτρηση δειγμάτων των πειραμάτων με επεξεργασία πλάσματος εφόσον δεν υπήρχαν άλλα αποθέματα αδρανούς αερίου. Επομένως, τα πειράματα αποδόμησης του PFPeA με τεχνολογία πλάσματος δυστυχώς δεν μπόρεσαν να πραγματοποιηθούν.

4. Αποτελέσματα

Αρχικό και κυριότερο βήμα ήταν η βαθμονόμηση του συστήματος LC-MS. Στο παρακάτω διάγραμμα απεικονίζεται η γραμμική σχέση ανάμεσα στις γνωστές συγκεντρώσεις διαλυμάτων και τις αντίστοιχες επιφάνειές τους. Οι τελευταίες προκύπτουν από την ολοκλήρωση της καμπύλης που δίνεται από τη μέτρηση. Σε όλες τις καμπύλες επιτευχθήκαν υψηλά ποσοστά προσαρμογής (R^2> 98%).



Διάγραμμα 1: διάγραμμα υπολογισμού της συγκέντρωσης διαλυμάτων PFPeA συναρτήσει του εμβαδού τους.

Οι άγνωστες συγκεντρώσεις των προς ανάλυση δειγμάτων υπολογίζονται με βάση το διάγραμμα βαθμονόμησης και την τιμή του εμβαδού που προκύπτει μετά από τη μέτρηση, σύμφωνα με την γραμμική εξίσωση y=ax, όπου a=0,01318, y: το εμβαδό και x: τα ppm.

4.1 Διαχωρισμός PFPeA με εκχύλιση υγρού – υγρού (LLE)

4.1.1 Εκχύλιση PFPeA με ανάδευση μέσω υπερήχων

Τα πειράματα εκχύλισης PFPeA με ανάδευση μέσω υπερήχων που διεξήχθησαν συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 1: Σχεδιασμός πειραμάτων εκχύλισης PFPeAμέσω υπερήχων

$CHCl_3$	PFPeA 1500 ppm	Αναλογία σε κάθε εκχύλιση ($CHCl_3$: PFPeA)	Αριθμός εκχυλίσεων	MeOH
75 ml	25 ml	1 : 1	3	100 ml
200 ml	4 ml	10 : 1	5	10 ml

Αρχικά υπολογίζονται τα mg που περιέχονται στα ml κάθε αρχικού διαλύματος PFPeA μέσω της συγκέντρωσης. Στη συνέχεια, σύμφωνα με την τιμή του εμβαδού της καμπύλης του δείγματος και την παραπάνω εξίσωση y=0.0138x προσδιορίζονται τα ppm μετά την εκχύλιση. Τέλος, από τα ppm, δηλαδή τη συγκέντρωση, και την ποσότητα του διαλύτη (μεθανόλη) υπολογίζονται τα mg του τελικού διαλύματος, άρα και το ποσοστό ανάκτησης. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται αναλυτικά οι ποσότητες και τα αποτελέσματα για κάθε πείραμα.

Πίνακας 5: Αποτελέσματα ανάκτησης PFPeA μετά από εκχύλιση με υπερήχους

PFPeA 1500 ppm	mg PFPeA αρχικά	Επιφάνεια (y)	ppm (x)	MeOH (L)	mg PFPeA τελικά	% ανάκτηση
25 ml	37,5	0,217	16,464	0,1	1,646	4,390
4 ml	6	0,424	32,170	0,01	0,322	5,362

Το ποσοστό ανάκτησης της εκχύλισης είναι αρκετά χαμηλό, επομένως δεν είναι και ικανοποιητικά. Μία πιθανή ερμηνεία είναι ότι κατά την απομάκρυνση του χλωροφορμίου από τη διαχωριστική χοάνη ενδέχεται να απομακρύνεται μέρος της ποσότητας του υδατικού διαλύματος PFPeA το οποίο να μεταφέρεται μαζί με το χλωροφόρμιο στη φιάλη περιστροφής του rotary vacuum evaporator για εξάτμιση. Το χλωροφόρμιο χαρακτηρίζεται από υψηλότερο σημείο ζέσεως, κατά συνέπεια το υδατικό διάλυμα PFPeA δεν θα εξατμιστεί αλλά θα παραμείνει στη φιάλη περιστροφής. Επομένως, δεν είναι ξεκάθαρο εάν το χλωροφόρμιο ως διαλύτης εκχύλισης συμπαρασύρει ελάχιστη ποσότητα PFPeA (περίπου 5%) ή εάν η ποσότητα

που ανακτάται οφείλεται στο υδατικό διάλυμα PFPeA που απέμεινε στη φιάλη περιστροφής.

4.2.1 Εκχύλιση PFPeA σε Διαχωριστική Χοάνη με Μηχανική Ανάδευση

Τα πειράματα εκχύλισης PFPeA σε διαχωριστική χοάνη που διεξήχθησαν συνοψίζονται στον πίνακα 2.

Πίνακας 2: Σχεδιασμός πειραμάτων εκχύλισης PFPeA σε διαχωριστική χοάνη

$CHCl_3$	PFPeA 1500 ppm	Αναλογία σε κάθε εκχύλιση ($CHCl_3$: PFPeA)	Αριθμός εκχυλίσεων	MeOH
45 ml	15 ml	1 : 1	3	40 ml
100 ml	8 ml	1 : 4	50	30 ml
25 ml	4 ml	1 : 4	25	20 ml
20 ml	4 ml	1 : 4	20	20 ml

Στον πίνακα 6 αναγράφονται αναλυτικά οι ποσότητες και τα αποτελέσματα για κάθε πείραμα. Οι υπολογισμοί έγιναν με τον ίδιο ακριβώς τρόπο που περιγράφεται στα πειράματα εκχύλισης PFPeA με ανάδευση μέσω υπερήχων.

Πίνακας 6: Αποτελέσματα ανάκτησης PFPeA μετά από εκχύλιση σε διαχωριστική χοάνη

PFPeA 1500 ppm	mg PFPeA αρχικά	Επιφάνεια (y)	ppm (x)	MeOH (L)	mg PFPeA τελικά	% ανάκτηση
15 ml	22,5	0,251	19,044	0,04	0,762	3,386
4 ml	6	0,207	15,706	0,02	0,314	5,235
8 ml	12	0,448	33,991	0,03	1,020	8,498

Τα ποσοστό ανάκτησης της εκχύλισης είναι και πάλι αρκετά χαμηλό. Ωστόσο, με αυτόν τον τρόπο εκχύλισης και με την αύξηση του αριθμού των εκχυλίσεων παρατηρείται και αύξηση του ποσοστού ανάκτησης. Ειδικότερα, σε κάθε επόμενο

πείραμα πραγματοποιούνται επιπλέον περίπου 20 εκχυλίσεις (από 3 εκχυλίσεις σε 25 και από 25 εκχυλίσεις σε 50). Το ποσοστό αντίστοιχα αυξάνεται περίπου κατά 3% κάθε φορά. Παρόλα αυτά, ακόμα και έπειτα και από 50 εκχυλίσεις το ποσοστό ανάκτησης του PFPeA από το νερό ανέρχεται στο 10%, ποσοστό πολύ χαμηλό για τον τόσο μεγάλο αριθμό εκχυλίσεων.

Συμπερασματικά, τα πειράματα εκχύλισης με ανάδευση μέσω υπερήχων και με μηχανική ανάδευση σε διαχωριστική χοάνη δεν επέφεραν έγκυρα και ικανοποιητικά ποσοστά ανάκτησης. Επομένως, οι συγκεκριμένες μέθοδοι κρίνονται ακατάλληλες για την ανάκτηση του PFPeA από το νερό έπειτα από την επεξεργασία με πλάσμα.

4.2 Διαχωρισμός PFPeA με απόσταξη νερού

Τα πειράματα απόσταξης νερού και ανάκτησης του PFPeA που διεξήχθησαν συνοψίζονται στον πίνακα 3 και 7.

Πίνακας 3: Σχεδιασμός πειραμάτων εκχύλισης PFPeA σε διαχωριστική χοάνη

PFPeA 1500 ppm	MeOH
50 ml	50 ml
50 ml	10 ml

Πίνακας 7: Αποτελέσματα ανάκτησης διαχωρισμού PFPeA μετά από απόσταξη νερού

PFPeA 1500 ppm	mg PFPeA αρχικά	Επιφάνεια (y)	ppm (x)	MeOH (L)	mg PFPeA τελικά	% ανάκτηση
50 ml	75	2,744	208,194	0,05	10,410	13,880
50 ml	75	14,650	1.111,532	0,01	11,115	14,820

Παρόλο που το ποσοστό ανάκτησης για ίδια ποσότητα υδατικού διαλύματος PFPeA βρίσκεται σχεδόν σε συμφωνία και πάλι δεν είναι ικανοποιητικό.

Ακόμη, το αποτέλεσμα ενδέχεται να μην είναι απόλυτα έγκυρο. Δεν είναι ξεκάθαρο εάν η περισσότερη ποσότητα του PFPeA έχει εξατμιστεί μαζί με το νερό ή εάν παραμένει νερό στη φιάλη περιστροφής μαζί με το PFPeA το οποίο στο τέλος εφόσον συλλέγεται μαζί με το PFPeA από τη μεθανόλη αραιώνει τη συγκέντρωση.

Συμπερασματικά, όπως και τα πειράματα εκχύλισης έτσι και η απόσταξη του νερού δεν επέφερε έγκυρα και ικανοποιητικά ποσοστά ανάκτησης. Επομένως, και αυτή η μέθοδος κρίνεται ακατάλληλη για την ανάκτηση του PFPeA από το νερό έπειτα από την επεξεργασία με πλάσμα.

4.3 Διαχωρισμός PFPeA με εκχύλιση στερεής φάσης (SPE)

Στον πίνακα 4 καταγράφονται λεπτομερώς τα πειράματα ανάκτησης SPE. Όπως προαναφέρθηκε, λόγω έλλειψης αδρανούς αερίου στο σύστημα LC-MS, ήταν δυνατή η μέτρηση μόνο των δύο πρώτων δειγμάτων συγκέντρωσης 750 και 250 ppm.

Πίνακας 4: Σχεδιασμός πειραμάτων ανάκτησης PFPeA με εκχύλιση στερεής φάσης (SPE)

Συγκέντρωση PFPeA	Loading	Drying	Washing	Elution	Μέτρηση LC-MS
750 ppm	6 ml	5 min	2 ml	3x1 ml MeOH	Ναι
250 ppm	6 ml	5 min	2 ml	3x1 ml MeOH	Ναι
250 ppm	6 ml	0 min	2 ml	3x1 ml MeOH	Όχι
250 ppm	6 ml	0 min	0 ml	3x1 ml MeOH	Όχι

Η αρχική ποσότητα διαλύματος που εισέρχεται στη σύριγγα SPE ισούται με 6 ml. Το PFPeA ανακτάται από τη σύριγγα σε 3ml μεθανόλης, δηλαδή στον μισό όγκο διαλύτη από αυτόν που προϋπήρχε. Εάν υποθέσουμε την πλήρη ανάκτηση του PFPeA από τη σύριγγα SPE, τότε αναμένεται η διπλάσια συγκέντρωση έπειτα από τη μέτρηση στο σύστημα LC-MS, καθώς ίση ποσότητα ουσίας βρίσκεται πλέον στον μισό όγκο διαλύματος. Ειδικότερα, για το διάλυμα PFPeA 750 ppm αναμένεται

μέγιστη ανάκτηση 1500 ppm, ενώ για το διάλυμα PFPeA 250 ppm αναμένεται μέγιστη ανάκτηση 500 ppm.

Τα 6 ml διαλύματος PFPeA διέρχονται συνολικά πέντε φορές από τη σύριγγα SPE. Λαμβάνονται επομένως πέντε διαλύματα PFPeA σε μεθανόλη, δηλαδή ένα σε κάθε έκλουση, με όγκο 3 ml έκαστο.

Με βάση την εξίσωση y=0,01318x, όπου x: το εμβαδόν της καμπύλης της μέτρησης του συστήματος LC-MS και y: η συγκέντρωση του διαλύματος PFPeA σε ppm, υπολογίζονται η ανάκτηση σε ppm και το ποσοστό ανάκτησης για κάθε μία από τις πέντε εκλούσεις. Η συνολική ανάκτηση σε ppm και το συνολική ποσοστό ανάκτησης και για τις πέντε φορές που διέρχεται το διάλυμα PFPeA από τη σύριγγα SPE υπολογίζονται από το άθροισμα των επιμέρους στοιχείων. Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται οι μετρήσεις και τα ποσοστά ανάκτησης.

Πίνακας 8: Αποτελέσματα ανάκτησης ppm PFPeA με εκχύλιση στερεής φάσης (SPE)

SPE	**Επιφάνεια** (**y**)	**ppm** (**x**=y/0,01318)
1η	0,780	59,181
2η	0,433	32,853
3η	0,236	17,906
4η	0,056	4,249
5η	0,043	3,263

Πίνακας 9: Αποτελέσματα ποσοστού ανάκτησης PFPeA με εκχύλιση στερεής φάσης (SPE)

SPE	Ανάκτηση σε ppm	% ανάκτηση
1η	59,181	3,945
2η	32,853	2,190
3η	17,906	1,194
4η	4,249	0,283
5η	3,263	0,218
Συνολική Ανάκτηση:	**117,451**	**7,830**

Επομένως, από τα 1500 ppm που αναμένονταν, ανακτήθηκαν περίπου 117 ppm δηλαδή σχεδόν το 8%. Όπως διακρίνεται και από τους πίνακες, κατά την πρώτη εκχύλιση ανακτάται αρκετή από την ποσότητα του PFPeA και στη συνέχεια μειώνεται σταδιακά. Το μικρό ποσοστό ανάκτησης ενδέχεται να οφείλεται στη μεγάλη συγκέντρωση του διαλύματος, η οποία πιθανώς να φράζει τη σύριγγα SPE. Για το λόγο αυτό, στο επόμενο πείραμα χρησιμοποιήθηκε διάλυμα PFPeA μικρότερης συγκέντρωσης, δηλαδή 250 ppm.

Όπως εξηγήθηκε και παραπάνω, η τιμή της μέγιστης ανάκτησης που αναμένεται για το διάλυμα PFPeA 250 ppm είναι τα 500 ppm. Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία και με βάση την ίδια εξίσωση (y=0,1318x) υπολογίζονται ομοίως τόσο η ανάκτηση σε ppm και το ποσοστό ανάκτησης για κάθε έκλουση, όσο και για όλες τις φορές συνολικά που το διάλυμα διέρχεται από τη σύριγγα SPE.

Πίνακας 10: Αποτελέσματα ανάκτησης ppm PFPeA με εκχύλιση στερεής φάσης (SPE)

SPE	**Επιφάνεια (y)**	**ppm (x**=y/0,01318)
1η	1,778	134,901
2η	0,494	37,481
3η	0,118	8,953
4η	0,050	3,794
5η	0,018	1,366

Πίνακας 9: Αποτελέσματα ποσοστού ανάκτησης PFPeA με εκχύλιση στερεής φάσης (SPE)

SPE	**Ανάκτηση σε ppm**	**% ανάκτηση**
1η	134,901	26,980
2η	37,481	7,496
3η	8,953	1,791
4η	3,794	0,759
5η	1,366	0,273
Συνολική Ανάκτηση:	**186,495**	**37,299**

Επομένως, ανακτήθηκαν σχεδόν 186 ppm από τα 500 που αναμένονταν, δηλαδή περίπου το 37% της ποσότητας. Ομοίως, κατά την πρώτη εκχύλιση ανακτάται η περισσότερη ποσότητα PFPeA και στη συνέχεια μειώνεται σταδιακά. Συγκριτικά με το προηγούμενο πείραμα, η ανάκτηση είναι περίπου τέσσερις φορές μεγαλύτερη. Συμπεραίνεται λοιπόν πως η μείωση της συγκέντρωσης του αρχικού διαλύματος PFPeA επιδρά θετικά στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου. Αν ήταν εφικτή η μέτρηση επόμενων πειραμάτων, επόμενο βήμα θα αποτελούσε η περαιτέρω μείωση της συγκέντρωσης.

5. Συμπεράσματα και προτάσεις

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν πειράματα ανάκτησης του PFPeA από το νερό με εκχύλιση υγρού – υγρού, είτε με υπερήχους είτε με μηχανική ανάδευση, καθώς και με εκχύλιση στερεής φάσης με σύριγγα SPE.

Όσον αφορά τα πειράματα εκχύλισης υγρού – υγρού, το ποσοστό ανάκτησης είτε με ανάδευση μέσω υπερήχων είτε με μηχανική ανάδευση σε διαχωριστική χοάνη είναι χαμηλό. Ακόμη, δεν είναι αρκετά ξεκάθαρο εάν αυτό το χαμηλό ποσοστό οφείλεται στο διαλύτη εκχύλισης ή σε ποσότητα υδατικού διαλύματος PFPeA που έχει απομακρυνθεί μαζί με αυτόν. Η συγκεκριμένη μέθοδος εξαρτάται κυρίως από τον ανθρώπινο παράγοντα, συνεπώς δεν είναι τόσο ακριβής, καθώς υπάρχουν περιθώρια σφάλματος.

Αντίθετα, στα πειράματα εκχύλισης στερεής φάσης με σύριγγα SPE, η οποία ενδείκνυται για τον διαχωρισμό των PFAS από υδατικά μέσα, παρατηρήθηκε υψηλότερο ποσοστό ανάκτησης, ειδικότερα στο πείραμα χαμηλότερης συγκέντρωσης, όπου η ανάκτηση ανέρχεται στο 37%. Δυστυχώς, λόγω έλλειψης αδρανούς αερίου δεν ήταν εφικτή η μέτρηση επόμενων πειραμάτων στα οποία η συγκέντρωση είχε μειωθεί περαιτέρω και αναμένονταν ακόμα υψηλότερα ποσοστά ανάκτησης.

Όσον αφορά τα πειράματα αποδόμησης του PFPeA με τεχνολογία πλάσματος, όπως εξηγήθηκε και σε προηγούμενη ενότητα, δυστυχώς δεν μπόρεσαν να πραγματοποιηθούν.

Σημαντικό βήμα για το μέλλον αποτελεί η βελτιστοποίηση της εκχύλισης στερεής φάσης με σύριγγα SPE ώστε να βρεθεί η μέγιστη δυνατή ανάκτηση του PFPeA. Έπειτα, για το εύρος των συγκεντρώσεων όπου το ποσοστό ανάκτησης θα είναι το επιθυμητό, μπορεί να μελετηθεί η αποδόμηση με πλάσμα σε σχέση με τον χρόνο.

6. Βιβλιογραφία

1. Ajibade, F.O., et al., *Environmental pollution and their socioeconomic impacts.* 2021: p. 321-354.
2. *<3. ENVIRONMENTAL POLLUTION CAUSES AND CONSEQUENCES - A ASTUDY.pdf>.*
3. Ukaogo, P.O., U. Ewuzie, and C.V. Onwuka, *Environmental pollution: causes, effects, and the remedies.* 2020: p. 419-429.
4. Aryal, N., et al., *Fate of environmental pollutants: A review.* Water Environ Res, 2020. **92**(10): p. 1587-1594.
5. Alharbi, O.M.L., et al., *Health and environmental effects of persistent organic pollutants.* Journal of Molecular Liquids, 2018. **263**: p. 442-453.
6. Ahrens, L. and M. Bundschuh, *Fate and effects of poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: a review.* Environ Toxicol Chem, 2014. **33**(9): p. 1921-9.
7. Wanninayake, D.M., *Comparison of currently available PFAS remediation technologies in water: A review.* J Environ Manage, 2021. **283**: p. 111977.
8. Villagrasa, M., M. Lopez de Alda, and D. Barcelo, *Environmental analysis of fluorinated alkyl substances by liquid chromatography-(tandem) mass spectrometry: a review.* Anal Bioanal Chem, 2006. **386**(4): p. 953-72.
9. Mahinroosta, R. and L. Senevirathna, *A review of the emerging treatment technologies for PFAS contaminated soils.* J Environ Manage, 2020. **255**: p. 109896.
10. Ojo, A.F., C. Peng, and J.C. Ng, *Assessing the human health risks of per- and polyfluoroalkyl substances: A need for greater focus on their interactions as mixtures.* J Hazard Mater, 2021. **407**: p. 124863.
11. Lu, D., et al., *Treatment train approaches for the remediation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): A critical review.* J Hazard Mater, 2020. **386**: p. 121963.
12. Dixit, F., et al., *PFAS removal by ion exchange resins: A review.* Chemosphere, 2021. **272**: p. 129777.
13. Hassan, M., et al., *Adsorption of Perfluorooctane sulfonate (PFOS) onto metal oxides modified biochar.* Environmental Technology & Innovation, 2020. **19**: p. 100816.
14. Park, M., et al., *Adsorption of perfluoroalkyl substances (PFAS) in groundwater by granular activated carbons: Roles of hydrophobicity of PFAS and carbon characteristics.* Water Res, 2020. **170**: p. 115364.
15. Bolan, N., et al., *Remediation of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) contaminated soils - To mobilize or to immobilize or to degrade?* J Hazard Mater, 2021. **401**: p. 123892.
16. Trojanowicz, M., et al., *Advanced Oxidation/Reduction Processes treatment for aqueous perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctanesulfonate (PFOS) – A review of recent advances.* Chemical Engineering Journal, 2018. **336**: p. 170-199.
17. Zhang, J., et al., *PFAS removal from wastewater by in-situ formed ferric nanoparticles: Solid phase loading and removal efficiency.* Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. **9**(4): p. 105452.
18. Zhang, W., D. Zhang, and Y. Liang, *Nanotechnology in remediation of water contaminated by poly- and perfluoroalkyl substances: A review.* Environ Pollut, 2019. **247**: p. 266-276.
19. Phong Vo, H.N., et al., *Poly-and perfluoroalkyl substances in water and wastewater: A comprehensive review from sources to remediation.* Journal of Water Process Engineering, 2020. **36**: p. 101393.

20. Militao, I.M., et al., *Removing PFAS from aquatic systems using natural and renewable material-based adsorbents: A review.* Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. **9**(4): p. 105271.
21. Arvaniti, O.S., et al., *Occurrence of different classes of perfluorinated compounds in Greek wastewater treatment plants and determination of their solid-water distribution coefficients.* J Hazard Mater, 2012. **239-240**: p. 24-31.
22. Barisci, S. and R. Suri, *Electrooxidation of short- and long-chain perfluoroalkyl substances (PFASs) under different process conditions.* Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. **9**(4): p. 105323.
23. Jovicic, V., et al., *Degradation of Low Concentrated Perfluorinated Compounds (PFCs) from Water Samples Using Non-Thermal Atmospheric Plasma (NTAP).* Energies, 2018. **11**(5): p. 1290.
24. Gagliano, E., et al., *Removal of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) from water by adsorption: Role of PFAS chain length, effect of organic matter and challenges in adsorbent regeneration.* Water Res, 2020. **171**: p. 115381.
25. Ghisi, R., T. Vamerali, and S. Manzetti, *Accumulation of perfluorinated alkyl substances (PFAS) in agricultural plants: A review.* Environ Res, 2019. **169**: p. 326-341.
26. Domingo, J.L., *Health risks of dietary exposure to perfluorinated compounds.* Environ Int, 2012. **40**: p. 187-195.
27. Gardener, H., Q. Sun, and P. Grandjean, *PFAS concentration during pregnancy in relation to cardiometabolic health and birth outcomes.* Environ Res, 2021. **192**: p. 110287.
28. Barreca, S., et al., *Online Solid-Phase Extraction LC-MS/MS: A Rapid and Valid Method for the Determination of Perfluorinated Compounds at Sub ng·L−1 Level in Natural Water.* Journal of Chemistry, 2018. **2018**: p. 1-9.
29. Bonato, M., et al., *PFAS Environmental Pollution and Antioxidant Responses: An Overview of the Impact on Human Field.* Int J Environ Res Public Health, 2020. **17**(21).
30. Mastropietro, T.F., et al., *Reverse osmosis and nanofiltration membranes for highly efficient PFASs removal: overview, challenges and future perspectives.* Dalton Trans, 2021. **50**(16): p. 5398-5410.
31. Xu, B., et al., *PFAS and their substitutes in groundwater: Occurrence, transformation and remediation.* J Hazard Mater, 2021. **412**: p. 125159.
32. Domingo, J.L. and M. Nadal, *Human exposure to per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) through drinking water: A review of the recent scientific literature.* Environ Res, 2019. **177**: p. 108648.
33. Navarro, I., P. Sanz, and M.A. Martinez, *Analysis of perfluorinated alkyl substances in Spanish sewage sludge by liquid chromatography-tandem mass spectrometry.* Anal Bioanal Chem, 2011. **400**(5): p. 1277-86.
34. Lenka, S.P., M. Kah, and L.P. Padhye, *A review of the occurrence, transformation, and removal of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in wastewater treatment plants.* Water Res, 2021. **199**: p. 117187.
35. Stratton, G.R., et al., *Plasma-Based Water Treatment: Efficient Transformation of Perfluoroalkyl Substances in Prepared Solutions and Contaminated Groundwater.* Environ Sci Technol, 2017. **51**(3): p. 1643-1648.
36. Mahyar, A., et al., *Development and Application of Different Non-thermal Plasma Reactors for the Removal of Perfluorosurfactants in Water: A Comparative Study.* Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2019. **39**(3): p. 531-544.
37. Kucharzyk, K.H., et al., *Novel treatment technologies for PFAS compounds: A critical review.* J Environ Manage, 2017. **204**(Pt 2): p. 757-764.

38. Sidnell, T., et al., *Sonolysis of Per- And Poly Fluoroalkyl Substances (PFAS): A meta-analysis.* Ultrasonics Sonochemistry, 2022: p. 105944.
39. Huang, S. and P.R. Jaffe, *Defluorination of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) by Acidimicrobium sp. Strain A6.* Environ Sci Technol, 2019. **53**(19): p. 11410-11419.
40. Turner, B.D., S.W. Sloan, and G.R. Currell, *Novel remediation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) from contaminated groundwater using Cannabis Sativa L. (hemp) protein powder.* Chemosphere, 2019. **229**: p. 22-31.
41. Longendyke, G.K., S. Katel, and Y. Wang, *PFAS fate and destruction mechanisms during thermal treatment: a comprehensive review.* Environmental Science: Processes & Impacts, 2022. **24**(2): p. 196-208.
42. Maroudas, A., et al., *Synergetic decolorization of azo dyes using ultrasounds, photocatalysis and photo-fenton reaction.* Ultrason Sonochem, 2021. **71**: p. 105367.
43. Poulia, A., et al., *Preparation of metal-ceramic composites by sonochemical synthesis of metallic nano-particles and in-situ decoration on ceramic powders.* Ultrason Sonochem, 2016. **31**: p. 417-22.
44. Cao, H., et al., *Sonochemical degradation of poly- and perfluoroalkyl substances - A review.* Ultrason Sonochem, 2020. **69**: p. 105245.
45. *<Alexander Fridman - Plasma Chemistry (Cambridge 2008)-Cambridge University Press (2008).pdf>.*
46. Jiang, B., et al., *Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation.* Chemical Engineering Journal, 2014. **236**: p. 348-368.
47. Li, S., et al., *The application of dielectric barrier discharge non-thermal plasma in VOCs abatement: A review.* Chemical Engineering Journal, 2020. **388**: p. 124275.
48. Singh, R.K., et al., *Breakdown Products from Perfluorinated Alkyl Substances (PFAS) Degradation in a Plasma-Based Water Treatment Process.* Environ Sci Technol, 2019. **53**(5): p. 2731-2738.
49. Jose, J. and L. Philip, *Continuous flow pulsed power plasma reactor for the treatment of aqueous solution containing volatile organic compounds and real pharmaceutical wastewater.* J Environ Manage, 2021. **286**: p. 112202.
50. Iervolino, G., V. Vaiano, and V. Palma, *Enhanced removal of water pollutants by dielectric barrier discharge non-thermal plasma reactor.* Separation and Purification Technology, 2019. **215**: p. 155-162.
51. Jiang, B., et al., *Degradation of azo dye using non-thermal plasma advanced oxidation process in a circulatory airtight reactor system.* Chemical Engineering Journal, 2012. **204-206**: p. 32-39.
52. Brandenburg, R., et al., *White paper on the future of plasma science in environment, for gas conversion and agriculture.* Plasma Processes and Polymers, 2018. **16**(1): p. 1700238.
53. Wu, L., et al., *Degradation of Methylene Blue via Dielectric Barrier Discharge Plasma Treatment.* Water, 2019. **11**(9): p. 1818.
54. Dojcinovic, B.P., et al., *Decolorization of reactive textile dyes using water falling film dielectric barrier discharge.* J Hazard Mater, 2011. **192**(2): p. 763-71.
55. Kogelschatz, U., Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2003. **23**(1): p. 1-46.
56. Hijosa-Valsero, M., et al., *Removal of priority pollutants from water by means of dielectric barrier discharge atmospheric plasma.* J Hazard Mater, 2013. **262**: p. 664-73.
57. Nakayama, S.F., et al., *Worldwide trends in tracing poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in the environment.* TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2019. **121**: p. 115410.