



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΟΥ & ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ
ΧΗΜΕΙΑΣ

ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΩΝ ΕΜΜΟΝΩΝ
ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ ΜΕ
ΜΕΘΟΔΟ ΠΑΘΗΤΙΚΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ.
ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ.

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΜΠΑΡΚΑ ΑΘΑΝΑΣΙΑ

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:
Μ. ΟΞΕΝΚΙΟΥΝ-ΠΕΤΡΟΠΟΥΛΟΥ
ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2008

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Παρακολούθηση επιλεγμένων έμμονων οργανικών ρύπων της ατμόσφαιρας με μέθοδο παθητικής δειγματοληψίας. Βελτιστοποίηση αναλυτικών παραμέτρων.», πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της εκπαιδευτικής διαδικασίας του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.

Το πειραματικό μέρος της εργασίας πραγματοποιήθηκε κατά το χρονικό διάστημα 03/2005- 08/2005 στα Εργαστήρια του Ινστιτούτου Οικολογικής Χημείας του ερευνητικού κέντρου GSF στο Μόναχο της Γερμανίας (GSF- Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, GmbH, Institut für Ökologische Chemie), στα πλαίσια του ευρωπαϊκού προγράμματος ανταλλαγής φοιτητών Erasmus-Socrates. Το πρόγραμμα αποτέλεσε συνεργασία του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και του Τεχνικού Πανεπιστημίου του Μονάχου (Technische Universität München).

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στην καθηγήτρια κα. Μαρία Οξενκιουν- Πετροπούλου του Τομέα Χημικών Επιστημών, Εργαστήριο Ανόργανου και Αναλυτικής Χημείας του Τμήματος Χημικών Μηχανικών στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο για τις πολύτιμες συμβουλές και υποδείξεις της και τη ουσιαστική προσφορά γνώσης αναφορικά με τη διπλωματική εργασία αλλά και καθ'όλη τη διάρκεια των σπουδών μου στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. Το διαρκές και δραστήριο εκπαιδευτικό και ερευνητικό της έργο μου έδωσε την ευκαιρία να αποκομίσω μια ανεκτίμητη εκπαιδευτική και πολιτιστική εμπειρία.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον κ. Dr.Karl-Werner Schramm, υπεύθυνο του Ινστιτούτου Οικολογικής Χημείας του ερευνητικού κέντρου GSF, για την συνεργασία και την βοήθεια που μου προσέφερε στην εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Ευχαριστώ επίσης για την συνεχή συνεργασία και καθοδήγηση του κατά τη διεξαγωγή του πειραματικού μέρους της παρούσας διπλωματικής εργασίας τον κ. Bernhard Henkelmann, συντονιστή του εργαστηρίου Διοξινών του Ινστιτούτου Οικολογικής Χημείας του ερευνητικού κέντρου GSF, που είχε την ευθύνη του αρχικού σχεδιασμού του πειραματικού μέρους της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Παρακολούθηση επιλεγμένων έμμονων οργανικών ρύπων της ατμόσφαιρας με μέθοδο παθητικής δειγματοληψίας. Βελτιστοποίηση αναλυτικών παραμέτρων.», έχει σκοπό τη βελτιστοποίηση των αναλυτικών παραμέτρων της ενόργανης ανάλυσης με συνδυασμό θερμικής εκρόφησης- αέριας χρωματογραφίας- φασματομετρίας μάζας, του ειδικού τύπου μαγνητικών αναδευτήρων Twister™, προκειμένου να ελεγχθεί η καταλληλότητα της παθητικής μεθόδου δειγματοληψίας με χρήση Twister™ για την παρακολούθηση επιλεγμένων έμμονων οργανικών ρύπων (Persistent Organic Pollutants-POPs) στην ατμόσφαιρα.

Βελτιστοποιήθηκαν τρεις αναλυτικές παράμετροι: η τελική θερμοκρασία εκρόφησης, η διάρκεια της θερμικής εκρόφησης και η τελική θερμοκρασία ψυχρής εστίασης του συστήματος ψυχρής έγχυσης του εκροφητή, T_{des} , t_{des} και T_{cryo} αντίστοιχα. Επίσης αναλύθηκαν ενδεικτικά ορισμένα δείγματα Twister™ για επιλεγμένους οργανικούς ρύπους που προέρχονταν από περιοχές στα περίχωρα του εθνικού δρυμού της Βαυαρίας της Γερμανίας.

Οι έμμονοι οργανικοί ρύποι (POPs) είναι ρύποι κυρίως ανθρωπογενούς προέλευσης, πολύ τοξικοί για τον άνθρωπο και το περιβάλλον, ανθεκτικοί σε κάθε είδους διάσπαση, εισέρχονται και βιοσυσσωρεύονται σε εδαφικό και υδατικό περιβάλλον και μεταφέρονται ατμοσφαιρικά σε μεγάλες αποστάσεις. Περιλαμβάνουν ομάδες ενώσεων όπως οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια, οι διοξίνες, τα συνθετικά ζιζανιοκτόνα και εντομοκτόνα.

Η δειγματοληψία τους μπορεί να γίνει με ενεργές και παθητικές μεθόδους. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια λόγω των απαιτήσεων των διεθνών και ευρωπαϊκών οδηγιών για ανάπτυξη εκτεταμένων δικτύων παρακολούθησης των έμμονων οργανικών ρύπων της ατμόσφαιρας σε αστικές και μη αστικές περιοχές, το ερευνητικό ενδιαφέρον έχει στραφεί στη δυνατότητα χρήσης παθητικών μεθόδων δειγματοληψίας καθώς είναι περισσότερο πρακτικές για ατμοσφαιρική δειγματοληψία έμμονων οργανικών ρύπων σε απομακρυσμένες περιοχές αφού δεν απαιτείται παροχή ηλεκτρικού ρεύματος για τη λειτουργία τους και η συνεχή παρακολούθησή τους από τους αναλυτές. Επιπλέον, ο εξοπλισμός των παθητικών

μεθόδων δειγματοληψίας είναι περισσότερο οικονομικός, με απλούστερο σχεδιασμό, ενώ διευκολύνουν τη μέτρηση του μέσου όρου των συγκεντρώσεων των παρακολουθούμενων ουσιών σε συνάρτηση με το χρόνο (TWA- time weighted average concentrations) τόσο για χρονικό διάστημα ορισμένων ημερών έως και μηνών.

Η δειγματοληψία και παρακολούθηση των έμμονων οργανικών ρύπων γίνεται, μεταξύ άλλων, με την παθητική μέθοδο με μαγνητικούς αναδευτήρες (stir bar sorptive extraction, SBSE) χρησιμοποιώντας μαγνητικούς αναδευτήρες σφραγισμένους με απενεργοποιημένο γυαλί και επικαλυμμένους με PolyDiMethyl-Siloxane (PDMS). Οι εμπορικά διαθέσιμοι μαγνητικοί αναδευτήρες που είναι κατάλληλοι για τη συγκεκριμένη μέθοδο κατασκευάζονται μόνο από την εταιρεία Gerstel GmbH & Co KG (Mülheim, Germany) και ονομάζονται Twister™.

Η συγκεκριμένη μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για παρακολούθηση των έμμονων οργανικών ρύπων σε υγρά και στερεά δείγματα. Στην παρούσα διπλωματική εργασία βελτιστοποιήθηκαν οι αναφερθείσες αναλυτικές παράμετροι ώστε να εξεταστεί η καταλληλότητά της μεθόδου για ατμοσφαιρική δειγματοληψία επιλεγμένων πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και συνθετικών ζιζανιοκτόνων και εντομοκτόνων.

Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων διαπιστώθηκε η καταλληλότητα, για ανάλυση υπό τις βελτιστοποιημένες αναλυτικές παραμέτρους, της παθητικής μεθόδου με χρήση Twister™ για την ατμοσφαιρική παρακολούθηση των επιλεγμένων έμμονων οργανικών ρύπων καθώς και η καλή επαναληψιμότητα της μεθόδου. Σε σύγκριση με άλλες εφαρμοζόμενες για τον ίδιο σκοπό μεθόδους, η συγκεκριμένη πλεονεκτεί στο γεγονός ότι είναι υψηλά αυτοματοποιημένη και δεν απαιτεί χρονοβόρα προετοιμασία του δείγματος.

Η εν λόγω εργασία αποτελεί τμήμα μιας ευρύτερης έρευνας του Ινστιτούτου Οικολογικής Χημείας του ερευνητικού κέντρου GSF που έχει ως σκοπό τη σύγκριση τριών παθητικών μεθόδων παρακολούθησης επιλεγμένων έμμονων οργανικών ρύπων στην ατμόσφαιρα τόσο μεταξύ τους όσο και με μια ενεργή μέθοδο παρακολούθησης. Οι υπόλοιπες δυο παθητικές μέθοδοι είναι οι συσκευές ημιπερατής μεμβράνης (semipermeable membrane devices, SPMDs) και η τεχνική των πευκοβελόνων. Η ενεργή μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε είναι η μεγάλου όγκου δειγματοληψία αέρα με χρήση παγίδας ρόφησης ρητίνης XAD. Σε εξέλιξη βρίσκεται η βελτιστοποίηση και

αξιολόγηση της τεχνικής των πευκοβελόνων. Τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας συμπεριλήφθηκαν και παρουσιάστηκαν υπό τη μορφή άρθρου στο διεθνές συνέδριο DIOXIN 2007, που πραγματοποιήθηκε κατά την περίοδο 02-07/09/2007 στο Τόκιο, Ιαπωνίας.

ABSTRACT

The present diploma thesis entitled “Monitoring of selected persistent organic pollutants in the atmosphere using a passive sampling method. Optimization of the analytical parameters.”, aims to the optimization of the analytical parameters of the instrumental analysis of the passive sampler Twister™ using thermal desorption, gas chromatography and mass spectrometry in combination, so as to verify the suitability of Twister™ as a passive sampling method for air monitoring of selected persistent organic pollutants (POPs).

Three analytical parameters were optimized, those being the final desorption temperature, the total desorption time and the final cryofocusing temperature of the cooled injection system of the thermal desorption unit, T_{des} , t_{des} and T_{cryo} respectively. Some Twister™ samples originated from areas in the vicinity of the National Park of the Bavarian Forest (Nationalpark Bayerischer Wald) were also analyzed for selected persistent organic pollutants.

POPs are mostly human made pollutants that are very toxic to living beings and the environment, they are resistant to the degradation of any kind, they entry in aquatic and terrestrial environments and bioaccumulate. Moreover, they can travel long distances through air. POPs consist of chemical groups such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), dioxins, synthetic pesticides and other.

Sampling of POPs can be conducted with active and passive sampling methods. However, due to the demands of international and european directives for the development of extensive air monitoring networks of POPs in urban and rural areas, the scientific interest in recent years has turned to the ability of using passive sampling techniques. Passive sampling techniques are more convenient for atmospheric monitoring of POPs in distant areas, because they do not require power supply in order to function and they can be left unattended for several days or even months. Moreover, the equipment of passive sampling techniques is of simpler design and inexpensive, while they additionally facilitate the measurement of time weighted average (TWA) concentrations of pollutants over periods of several days or even up to months.

Among other methods, sampling and monitoring of POPs can be conducted by using the passive technique of stir bar sorptive extraction, SBSE, where stir bars are enclosed in deactivated glass and homogeneously coated with PolyDiMethyl-Siloxane (PDMS). The only commercially available suitable for SBSE stir bars are produced by the company Gerstel GmbH & Co KG (Mülheim, Germany) and are named Twister[™].

SBSE has been extensively used for monitoring POPs in aqueous and solid samples. In the present diploma thesis the referred analytical parameters were optimized so as to examine the suitability of the method for air monitoring of selected PAHs and synthetic pesticides.

From the obtained results and their procession, it was concluded that the passive sampling method using Twister[™] is suitable for monitoring selected POPs, presenting satisfying repeatability. The major advantage of the specific method in comparison to the other applied for the same purposes methods, is that it does not require time-consuming sample preparation and it is highly automated.

The present diploma thesis is part of a general research project of the Institute of Ecological Chemistry of the GSF research institute in Germany. The aim of the general project is to compare three passive sampling methods for air monitoring of selected POPs to one other as well as in contrast to an active sampling technique. The other two passive sampling methods under comparison are semipermeable membrane devices (SPMDs) and pine needles technique. The active sampling method used is high volume air sampling using a sorbent trap of XAD resin. Still in progress is the optimization of the analytical parameters and the suitability of pine needles. The findings of this thesis were included and presented as a short paper in the international conference DIOXIN 2007, which took place during the period 02-07/09/2007 in Tokio, Japan.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΝΟΤΗΤΑ Ι ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ.....	1
1.1. Εισαγωγή.....	1
1.2. Ρύποι.....	2
1.3. Πηγές ρύπανσης.....	2
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΈΜΜΟΝΟΙ ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ.....	4
2.1. Εισαγωγή.....	4
2.2. Ρύποι.....	5
2.3. Σημαντικές διεθνείς συμβάσεις.....	8
2.3.1. Εισαγωγή.....	8
2.3.2. Πρωτόκολλο της σύμβασης του 1979 για τη διασυνοριακή, μεγάλης κλίμακας ατμοσφαιρική ρύπανση από έμμοιους οργανικούς ρύπους.....	9
2.3.3. Συνθήκη της Στοκχόλμης για τους έμμοιους οργανικούς ρύπους.....	12
2.4. Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (PAHs).....	16
2.4.1. Γενικά.....	16
2.4.2. Ναφθαλένιο.....	19
2.4.3. Ακεναφθένιο.....	20
2.4.4. Ακεναφθυλίνιο.....	21
2.4.5. Φλουορένιο.....	21
2.4.6. Φαινανθρένιο.....	22
2.4.7. Ανθρακένιο.....	23
2.4.8. Φλουορανθένιο.....	24
2.4.9. Πυρένιο.....	24
2.4.10. Χρυσένιο.....	25
2.4.11. Βενζο(α)ανθρακένιο.....	26
2.4.12. Βενζο(β)φλουορανθένιο.....	27
2.4.13. Βενζο(κ)φλουορανθένιο.....	27
2.4.14. Βενζο(α)πυρένιο.....	28
2.4.15. Βενζο(ε)πυρένιο.....	29
2.4.16. Περυλένιο.....	30

2.4.17. Βενζο(g,h,i)περυλένιο.....	30
2.4.18. Βενζο(β)ναφθα(2,1-d)θειοφαίνιο.....	31
2.4.19. Ιντένο(1,2,3-cd)πυρένιο.....	32
2.4.17. Διβενζο(a,h)ανθρακένιο.....	32
2.5. Ζιζανιοκτόνα (OCPs).....	34
2.5.1 Γενικά.....	34
2.5.2. Αλδρίνη.....	37
2.5.3. Διελδρίνη.....	38
2.5.4. Χλωρδάνη.....	39
2.5.5. oxy-Χλωρδάνη.....	40
2.5.6. Διγλωροδιφαινυλοτριγλωροαιθάνιο DDT.....	41
2.5.7. DDE.....	43
2.5.8. DDD.....	44
2.5.9. Πενταγλωροβενζόλιο.....	45
2.5.10. Εξαγλωροβενζόλιο.....	46
2.5.11. Επταγλωροβενζόλιο.....	47
2.5.12. Pentachloroanisole.....	47
2.5.13. Octachlorostyrene.....	48
2.5.14. cis, trans-Heptachloroepoxide.....	49
2.5.15. Endosulfane I.....	49
2.5.16. Endosulfane II.....	50
2.5.17. Methoxychlore.....	51
2.5.18. Mirex.....	51
2.6.19. Hexahlorocyclohexane (HCH). Στερεοϊσομερή α, β, γ, δ, ε.....	52

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΡΥΠΩΝ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ.....54

3.1. Εισαγωγή.....	54
3.2. Σημαντικοί παράγοντες για την λήψη αντιπροσωπευτικών δειγμάτων έμμοων οργανικών ρύπων από την ατμόσφαιρα.....	55
3.2.1. Μετεωρολογικοί παράγοντες.....	55
3.2.2. Τοπογραφικοί παράγοντες.....	55
3.2.3. Διάρκεια- συχνότητα δειγματοληψίας.....	56

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ
ΕΜΜΟΝΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ (POPs-AIR
SAMPLING).....57

- 4.1. Εισαγωγή.....57
- 4.2. Ενεργές μέθοδοι ατμοσφαιρικής δειγματοληψίας POPs (active air sampling of POPs).....58
- 4.3. Παθητικές μέθοδοι ατμοσφαιρικής δειγματοληψίας POPs (passive air sampling of POPs).....59
 - 4.3.1. Εισαγωγή.....59
 - 4.3.2. Διαπερατοί παθητικοί δειγματολήπτες (permeative samplers).....61
 - 4.3.3. Παθητικοί δειγματολήπτες διάχυσης (diffusive samplers).....62
 - 4.3.4. Εκχύλιση στερεάς φάσης (solid-phase microextraction, SPME).....62

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΕΜΜΟΝΩΝ
ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ TWISTER™64

- 5.1. Εισαγωγή.....64
- 5.2. Τύποι Twister™.....64
- 5.3. Ροφητικό μέσο του παθητικού δειγματολήπτη Twister™(PDMS).....65
- 5.4. Ποσοτικός προσδιορισμός αναλυτών-ρύπων.....65
- 5.5. Παράγοντες που επιδρούν στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου.....67
- 5.6. Σύγκριση SBSE με άλλες μεθόδους παθητικής δειγματοληψίας.....68
- 5.7. Μειονεκτήματα της μεθόδου ατμοσφαιρικής παρακολούθησης POPs με Twister™.....68
- 5.8. Βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με τις μεθόδους παθητικής δειγματοληψίας.....70
 - 5.8.1. Έρευνες σχετικά με τη μέθοδο SBSE.....70
 - 5.8.2. Έρευνες σχετικά με τη μέθοδο ατμοσφαιρικής δειγματοληψίας με Twister™ ..72
 - 5.8.3. Έρευνες σχετικά με τους παράγοντες που επιδρούν στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου SBSE-Twister™. Προτάσεις για μελλοντικές έρευνες.....73
- 5.9. Καινοτομία παρούσας εργασίας.....75

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΚΡΟΦΗΣΗ- ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ-ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ (TDU-GC-

MS)	77
6.1. Εισαγωγή	77
6.2.Θερμική εκρόφηση (Thermal Desorption)	78
6.2.1. Εισαγωγή	78
6.2.2. Εκροφητής	78
6.2.3. Φέρον αέριο	79
6.2.4. Σύστημα διαχείρισης αέριου ρεύματος	79
6.2.5. Διακρίσεις συστημάτων θερμικής εκρόφησης	80
6.2.6. Εφαρμογές συστημάτων θερμικής εκρόφησης	81
6.3. ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ (GC)	82
6.3.1. Εισαγωγή	82
6.3.2. Φέρον αέριο	83
6.3.3. Διάταξη εισαγωγής του αέριου ρεύματος	83
6.3.4. Κλίβανος	84
6.3.5. Χρωματογραφική στήλη	84
6.3.6. Ανιχνευτής	85
6.4. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ (MS)	85
6.4.1. Εισαγωγή	85
6.4.2. Σύστημα εισαγωγής δείγματος	86
6.4.3. Πηγή ιόντων ή σύστημα ιονισμού	86
6.4.4. Αναλυτής μάζας	87
6.4.5. Ανιχνευτής	88
6.6. ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ GC-MS	89
6.5.1. Εισαγωγή	89
6.5.2. Χρήση- Εφαρμογές	89
6.5.3. Δείγμα	90
6.5.4. Περιορισμοί	90
6.5.5. Σύνδεση GC-MS	91

ΕΝΟΤΗΤΑ ΙΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΠΤΕΣ, ΥΛΙΚΑ, ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ, ΔΕΙΓΜΑΤΑ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ.....93

7.1. Σχεδιασμός πειραμάτων	93
7.2. Δειγματολήπτες	96
7.3. Υλικά.....	96
7.4. Οργανολογία	98
7.5. Συνθήκες λειτουργίας οργάνων ενόργανης ανάλυσης TDU/HRGC/HRMS....	102
7.6. Δείγματα	105

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ. ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ

ΔΕΔΟΜΕΝΑ.....108

8.1. Εισαγωγή.....	108
8.2. Βελτιστοποίηση T_{cryo} για PAHs.....	111
8.3. Βελτιστοποίηση t_{DES} για PAHs.....	113
8.4. Βελτιστοποίηση T_{des} για PAHs.....	116
8.5. Βαθμονόμηση παθητικής μεθόδου ατμοσφαιρικής δειγματοληψίας POPs με Twister™ για PAHs (method calibration PAHs).....	120
8.5.1. Άμεσα εμβολιασμένοι Twister™.....	120
8.5.2. Έμμεσα εμβολιασμένοι Twister™.....	125
8.6. Βελτιστοποίηση T_{cryo} για OCPs.....	128
8.7. Βελτιστοποίηση t_{des} για OCPs.....	129
8.8. Βελτιστοποίηση T_{des} για OCPs.....	131
8.9. Βαθμονόμηση παθητικής μεθόδου ατμοσφαιρικής δειγματοληψίας POPs με Twister™ για OCPs (method calibration OCPs).....	135
8.9.1. Άμεσα εμβολιασμένοι Twister™.....	135
8.9.2. Έμμεσα εμβολιασμένοι Twister™.....	138
8.10. Επανεξέταση των αποτελεσμάτων βελτιστοποίησης των αναλυτικών παραμέτρων T_{cryo} , t_{des} , T_{des} της παθητικής μεθόδου ατμοσφαιρικής παρακολούθησης επιλεγμένων POPs με Twister™.....	140
8.10.1. Επανεξέταση για OCPs.....	140
8.10.2. Επανεξέταση για PAHs.....	142

8.11. Ανάλυση πραγματικών δειγμάτων για τους επιλεγμένους POPs.....	145
8.12. Καθαρισμός- συντήρηση Twisters TM	147

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	149
9.1. Αποτελέσματα βελτιστοποίησης παραμέτρων T_{cryo} , t_{DES} , T_{DES} για PAHs της παθητικής μεθόδου Twister TM	149
9.1.1. Αποτελέσματα βελτιστοποίησης T_{cryo}	149
9.1.2. Αποτελέσματα βελτιστοποίησης t_{DES}	151
9.1.3. Αποτελέσματα βελτιστοποίησης T_{des}	154
9.1.4. Αποτελέσματα «κενής ανάλυσης»	155
9.2. Συμπεράσματα βελτιστοποίησης παραμέτρων T_{cryo} , t_{DES} , T_{DES} για PAHs της παθητικής μεθόδου Twister TM	157
9.3. Αποτελέσματα βαθμονόμησης παθητικής μεθόδου ατμοσφαιρικής δειγματοληψίας POPs με Twister TM για PAHs (method calibration PAHs).....	158
9.3.1. Εισαγωγή στην αξιολόγηση των αποτελεσμάτων.....	158
9.3.2. Αποτελέσματα άμεσα εμβολιασμένων Twister TM	158
9.3.3. Αποτελέσματα έμμεσα εμβολιασμένων Twister TM	165
9.4. Συμπεράσματα βαθμονόμησης παθητικής μεθόδου ατμοσφαιρικής δειγματοληψίας POPs με Twister TM για PAHs.....	169
9.5. Αποτελέσματα βελτιστοποίησης παραμέτρων T_{cryo} , t_{DES} , T_{DES} για OCPs της παθητικής μεθόδου Twister TM	170
9.5.1. Αποτελέσματα βελτιστοποίησης T_{cryo}	170
9.1.2. Αποτελέσματα βελτιστοποίησης t_{DES}	171
9.1.3. Αποτελέσματα βελτιστοποίησης T_{des}	174
9.1.4. Αποτελέσματα «κενής ανάλυσης»	176
9.6. Συμπεράσματα βελτιστοποίησης παραμέτρων T_{cryo} , t_{DES} , T_{DES} για OCPs της παθητικής μεθόδου Twister TM για OCPs	177
9.7. Αποτελέσματα βαθμονόμησης παθητικής μεθόδου ατμοσφαιρικής δειγματοληψίας POPs με Twister TM για OCPs (method calibration OCPs).....	179
9.7.1. Εισαγωγή στην αξιολόγηση των αποτελεσμάτων.....	179

9.7.2. Αποτελέσματα άμεσα εμβολιασμένων Twister™	179
9.7.3. Αποτελέσματα έμμεσα εμβολιασμένων Twister™	181
9.8. Συμπεράσματα βαθμονόμησης παθητικής μεθόδου ατμοσφαιρικής δειγματοληψίας POPs με Twister™ για OCPs	184
9.9. Αποτελέσματα επανεξέτασης των αποτελεσμάτων βελτιστοποίησης των αναλυτικών παραμέτρων T_{cryo} , t_{des} , T_{des} της παθητικής μεθόδου ατμοσφαιρικής παρακολούθησης επιλεγμένων POPs με Twister™	184
9.9.1. Επανεξέταση για OCPs	184
9.9.2. Συμπεράσματα επανεξέτασης για OCPs	187
9.9.3. Επανεξέταση για PAHs	187
9.9.4. Συμπεράσματα επανεξέτασης για PAHs	191
9.10. Συμπεράσματα ανάλυσης πραγματικών δειγμάτων για επιλεγμένους POPs	192
9.11. Συμπεράσματα καθαρισμού- συντήρησης Twisters™	197

ΕΝΟΤΗΤΑ ΙΙΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ. ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ. ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	199
---------------------------------------	-----

<u>ΕΝΟΤΗΤΑ ΙV ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</u>	202
---------------------------------------	-----

<u>ΕΝΟΤΗΤΑ V ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ</u>	209
-----------------------------------	-----

ΕΝΟΤΗΤΑ Ι

Θεωρητικό Μέρος

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ

1.1. Εισαγωγή

Με τον όρο ρύπανση του περιβάλλοντος εννοούμε κάθε ανεπιθύμητη μεταβολή της σύστασης ή της μορφής των συστατικών ή των παραγόντων του φυσικού περιβάλλοντος που μπορεί να οδηγήσει σε απότομες και σημαντικές διαταραχές στην ισορροπία της φύσης και να προκαλέσει βλάβες και φθορές τόσο στον ίδιο τον άνθρωπο, όσο και στην πολιτιστική και παραγωγική δραστηριότητά του. [1]

Ο ατμοσφαιρικός αέρας χαρακτηρίζεται ως ρυπασμένος όταν περιέχει ουσίες στερεές, υγρές ή αέριες σε τέτοιες ποσότητες που να μπορούν να βλάψουν την υγεία του ανθρώπου ή να του προκαλέσουν ακόμη και απλές ενοχλήσεις, ενώ σε ευρύτερη θεώρηση ο αέρας θεωρείται ρυπασμένος όταν μπορεί να διαταράξει την οικολογική ισορροπία της γης σε μικρή ή μεγάλη γεωγραφική κλίμακα. [2]

Η σύσταση του ξηρού μη ρυπασμένου ατμοσφαιρικού αέρα παρουσιάζεται στον πίνακα 1. Δυστυχώς η εκτίμηση της σύστασης αυτής είναι θεωρητική, καθώς εντοπίζονται ρυπαντές από τη στιγμή της διεξαγωγής των πρώτων μετρήσεων της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, ενώ ειδικά σήμερα ο ατμοσφαιρικός αέρας είναι ήπια ρυπασμένος ακόμη και στις πιο απόμακρες περιοχές της γης. [3]

Πίνακας 1.1. Σύσταση αερίων μη ρυπασμένου ξηρού ατμοσφαιρικού αέρα. [3]

	ppm (vol)	μg/m ³
N ₂	780,000	8.95 x 10 ⁸
O ₂	209,400	2.74 x 10 ⁸
H ₂ O	-	-
Ar	9,300	1.52 x 10 ⁷
CO ₂	315	5.67 x 10 ⁵
Ne	18	1.49 x 10 ⁴
He	5.2	8.50 x 10 ²
CH ₄	1.0-1.2	6.56- 7.87 x 10 ²
Kr	1.0	3.43x 10 ³
NO _x	0.5	9.00x 10 ²
H	0.5	4.13x 10 ¹
Xe	0.08	4.29x 10 ²
Ατμοί οργανικών ενώσεων	~0.02	-

1.2. Ρύποι

Οι ρύποι που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα διακρίνονται σε αέριους ρύπους και σε στερεά σωματίδια. Ανάλογα με τον τρόπο παραγωγής τους διακρίνονται σε πρωτογενείς και δευτερογενείς ρύπους. Οι πρωτογενείς ρύποι είναι αυτοί που εκπέμπονται απ' ευθείας από τις διάφορες πηγές στην ατμόσφαιρα χωρίς να υπάρξει καμία διαφοροποίησή τους, ενώ οι δευτερογενείς ρύποι σχηματίζονται από χημικές αντιδράσεις πρωτογενών ρύπων μεταξύ τους καθώς και από χημικές αντιδράσεις πρωτογενών ρύπων με φυσικά συστατικά της ατμόσφαιρας με τη βοήθεια της θερμοκρασίας, της υγρασίας ή και της ηλιακής ακτινοβολίας. Ενδεικτικά, πρωτογενείς ρύποι είναι τα αιωρούμενα σωματίδια, ο καπνός, το μονοξείδιο του άνθρακα, το διοξείδιο του θείου, το χλώριο, οι υδρογονάνθρακες, τα ζιζανιοκτόνα και άλλοι, ενώ δευτερογενείς ρύποι οι οξειδωμένοι υδρογονάνθρακες, το διοξείδιο του αζώτου, τα θειϊκά άλατα και άλλοι. [2]

1.3. Πηγές ρύπανσης

Οι πηγές της ατμοσφαιρικής ρύπανσης διακρίνονται σε φυσικές και ανθρωπογενείς. Η εκπομπή ρύπων από φυσικές πηγές, όπως είναι για παράδειγμα τα ηφαίστεια, οι πυρκαγιές, τα θαλάσσια υδρογονοσταγονίδια, γίνεται σε μεγάλες ποσότητες. Οι ανθρωπογενείς πηγές διαμορφώνουν σε τοπικό κυρίως επίπεδο τη ρύπανση μιας περιοχής. Οι συγκεντρώσεις των ρύπων που προέρχονται από τις ανθρωπογενείς πηγές συνήθως συνδέονται άμεσα με τις πηγές εκπομπής τους.

Στις αστικές περιοχές κάθε ρύπος εκπέμπεται από διαφορετική ανθρώπινη δραστηριότητα σε συνδυασμό με αυτούς που προέρχονται από φυσικές πηγές.

Το διοξείδιο του θείου (SO_2) στις αστικές περιοχές εκπέμπεται κυρίως από τη βιομηχανική δραστηριότητα και τους καυστήρες κεντρικών θερμάνσεων. Τα οξείδια του αζώτου (NO , NO_2) και η αμμωνία (NH_3) εκπέμπονται κυρίως από τους κινητήρες εσωτερικής καύσης και τους θαλάμους καύσεως των βιομηχανιών και των κεντρικών θερμάνσεων. Το διοξείδιο του αζώτου καθώς και τα υπόλοιπα οξείδια (NO_x), όμως, σχηματίζονται κυρίως με έμμεσο τρόπο από οξείδωση του NO με την έξοδό του στην ατμόσφαιρα με φωτοχημικές αντιδράσεις και θεωρούνται δευτερογενείς ρύποι. Το

δηλητηριώδες μονοξείδιο του άνθρακα (CO) εκπέμπεται από κάθε ατελή καύση είτε συμβαίνει στις μηχανές των αυτοκινήτων είτε σε μεγάλης κλίμακας καυστήρες όπως είναι οι βιομηχανικοί. [4] Οι έμμονοι και συχνά τοξικοί και πιθανά καρκινογενείς οργανικοί ρύποι, όπως οι διοξίνες, προέρχονται επίσης από την ατελή καύση του άνθρακα σε βιομηχανικούς ή οικιακούς καυστήρες, ενώ τα πολυχλωριομένα διφαινύλια προέρχονται ακόμα και από πηγές όπως είναι οι μετασχηματιστές, οι πυκνωτές και τα λιπαντικά υγρά. [5]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΈΜΜΟΝΟΙ ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ

2.1. Εισαγωγή

Οι έμμονοι οργανικοί ρύποι (Persistent Organic Pollutants-POPs), είναι οργανικές ενώσεις φυσικής ή ανθρωπογενούς προέλευσης που διακρίνονται από έναν συνδυασμό φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τέτοιο ώστε όταν απελευθερωθούν στο περιβάλλον παραμένουν ανέπαφοι για εξαιρετικά μεγάλο χρονικό διάστημα, ενώ υπό συνθήκες συνθήκες δεν διασπώνται φωτολυτικά, χημικά ή και βιολογικά. Είναι πτητικές ή ημιπτητικές ενώσεις, ελάχιστα υδατοδιαλυτές και υψηλά λιποδιαλυτές, ενώ είναι εγγενώς τοξικές ουσίες. [6]

Ο συνδυασμός των χαρακτηριστικών αυτών έχει σαν αποτέλεσμα τη μεταφορά τους σε μεγάλες αποστάσεις, από το σημείο εκπομπής ή εφαρμογής τους, στην ατμόσφαιρα και τα ύδατα και τη βιοσυσσωρεύσή στους λιπώδεις ιστούς ζώντων οργανισμών, συμπεριλαμβανομένου του ανθρώπου. Οι έμμονοι οργανικοί ρύποι, ως πτητικές ή ημιπτητικές ενώσεις, εξατμίζονται από τις θερμές περιοχές της γης και μεταφέρονται με τα αέρια ρεύματα είτε προσροφημένοι σε αιωρούμενα σωματίδια είτε με τη μορφή ατμών μέχρι να απομακρυνθούν μέσω των μηχανισμών της υγρής και ξηρής απόθεσης. Λόγω της εκτεταμένης μεταφοράς τους στην ατμόσφαιρα οι έμμονοι οργανικοί ρύποι ανιχνεύονται ακόμα και σε απομακρυσμένες περιοχές όπως για παράδειγμα στην Αρκτική, ενώ λόγω της ανθεκτικότητάς τους στη διάσπαση, και της λιποφιλίας τους, δρουν συσσωρευτικά στην τροφική αλυσίδα. Συναντώνται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα ανώτερα μέλη της τροφικής αλυσίδας όπως τα κήτη και ο άνθρωπος, και προκαλούν χρόνια και πιθανά οξεία τοξικά προβλήματα στην πανίδα και τον άνθρωπο. [6,7] Επίσης, αρκετές μελέτες υποδεικνύουν καρκινογόνο δράση των έμμονων οργανικών ρύπων και δυνατότητα πρόκλησης διαταραχών στο ενδοκρινικό σύστημα ζώων και ανθρώπων. [8]

Γενικά οι έμμονοι οργανικοί ρύποι (POPs) χαρακτηρίζονται από τις παρακάτω ιδιότητες:

- ◆ Παρουσία σε όλες τις φάσεις του περιβάλλοντος (ατμόσφαιρα, ύδατα, έδαφος)
- ◆ Μεγάλο χρόνο παραμονής στο περιβάλλον
- ◆ Ικανότητα να μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις από το σημείο εκπομπής ή εφαρμογής τους
- ◆ Είναι επίμονοι στο περιβάλλον. Ανθεκτικοί σε χημική, βιολογική και φωτολυτική αποικοδόμιση
- ◆ Βιολογική δραστικότητα
- ◆ Τάση για βιοσυσσώρευση
- ◆ Είναι πολύ τοξικοί για τον άνθρωπο και το περιβάλλον
- ◆ Δυσκολία στην ανίχνευση λόγω των μικρών συγκεντρώσεων στις οποίες βρίσκονται [6,9]

Σήμερα οι έμμονοι οργανικοί ρύποι θεωρούνται ως μια από τις πιο επικίνδυνες κατηγορίες χημικών ενώσεων και πολλοί διεθνείς οργανισμοί προσπαθούν με διάφορα προγράμματα δράσης να αντιμετωπίσουν τις ενώσεις αυτές, ενώ παγκοσμίως πολλοί ερευνητές παρακολουθούν τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των ενώσεων αυτών σε διάφορα περιβαλλοντικά δείγματα.

2.2. Ρύποι

Ο όρος έμμονοι οργανικοί ρύποι είναι γενικευμένος και μπορεί να περιλαμβάνει διάφορα είδη χημικών ουσιών που χαρακτηρίζονται από τις ιδιότητες που αναφέρθηκαν. Τέτοιες ουσίες μπορεί να είναι τα σκοπίμως παραχθέντα τοξικά ζιζανιοκτόνα και εντομοκτόνα καθώς επίσης και μη σκόπιμα παραχθέντα από βιομηχανικές διεργασίες και καύσεις τοξικά χημικά, όπως τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (poly-chlorinated biphenyls- PCB), οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (polycyclic aromatic hydrocarbons-PAHs) και οι διοξίνες.

Εκτός από το ακρωνύμιο “POPs”, έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν τα ακρωνύμια: PTS (persistent toxic substances- έμμονες τοξικές ουσίες), PEPs (persistent environmental pollutants- έμμονοι περιβαλλοντικοί ρύποι) και PBTs

(persistent bioaccumulative and toxic substances- έμμονες βιοσυσσώρευόμενες και τοξικές ουσίες). Ωστόσο, υπό τη στενότερη έννοια ο όρος έμμονοι οργανικοί ρύποι, POPs, αναφέρεται και χρησιμοποιείται για τα δώδεκα χημικά που αναφέρονται στην συνθήκη της Στοκχόλμης (Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants). Η συνθήκη της Στοκχόλμης είναι παγκόσμιας ισχύος και υπεγράφη από 91 χώρες και την Ευρωπαϊκή Κοινότητα τον Μάιο του 2001 στη Στοκχόλμη στο πλαίσιο του περιβαλλοντικού προγράμματος του Οργανισμού Ηνωμένων Εθνών (UNEP- United Nations Environment Programme). [6]

Οι δώδεκα χημικές ουσίες που ορίζονται ως POPs από τη συνθήκη της Στοκχόλμης είναι:

- Οι ενώσεις:
 - ◆ Αλδρίνη (aldrin)
 - ◆ Χλωρδάνη (chlordane)
 - ◆ Διχλωροδιφαινυλοτριχλωροαιθάνιο (DDT)
 - ◆ Διελδρίνη (dieldrin)
 - ◆ Ενδρίνη (endrin)
 - ◆ Επταχλωροβενζόλιο (heptachlor)
 - ◆ Εξαχλωροβενζόλιο (hexachlor)
 - ◆ Μιρέξ (mirex)
 - ◆ Τοξαφαίνιο (toxaphene)

- Οι ομάδες:
 - ◆ Πολυχλωριωμένα διφαινύλια (polychlorinated biphenyls- PCBs)
 - ◆ Πολυχλωριωμένες διβενζο-π-διοξίνες (polychlorinated dibenzo-p-dioxins- PCDD)
 - ◆ Πολυχλωριωμένα διβενζο-φουράνια (polychlorinated dibenzofurans- PCDF).

Η παρούσα εργασία έχει ως αντικείμενο τη βελτιστοποίηση των αναλυτικών παραμέτρων της παθητικής μεθόδου με μαγνητικούς αναδευτήρες Twister™

για την συμπληρωματική ατμοσφαιρική παρακολούθηση ορισμένων πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) καθώς και ορισμένων ζιζανιοκτόνων και εντομοκτόνων (OCPs-Organochlorine Pesticides). Η έρευνα σε σχέση με τη συγκεκριμένη μέθοδο για την ατμοσφαιρική παρακολούθηση τέτοιου είδους ρύπων βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο και δεν είναι δυνατή ακόμα η αναγωγή των αποτελεσμάτων σε συγκεντρώσεις ρύπων σε ng/m^3 αέρα. Για τις ανάγκες της παρούσας διπλωματικής εργασίας επιλέχθηκαν 19 πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες και 27 ζιζανιοκτόνα και εντομοκτόνα που διακρίνονται από υψηλή έως μέτρια πτητικότητα για την κάθε ομάδα ουσιών. Η επιλογή των ενώσεων δεν έγινε αυστηρώς με κριτήριο τις ενώσεις που αναφέρονται στα ήδη υπάρχοντα διεθνή πρωτόκολλα και στις ήδη υπάρχουσες οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης αλλά κυρίως με επιλογή ορισμένων ουσιών από ένα κατάλογο πολλών έμμονων οργανικών ρύπων όπως είναι αυτός έχει δημοσιοποιηθεί από το Ιαπωνικό Υπουργείο Περιβάλλοντος υπό τον τίτλο “Standard Guidelines for the Environmental Monitoring of Chemicals”. [10] Συμπεριλήφθηκαν οι 15 PAHs που αναφέρονται ως υψηλής προτεραιότητας ρυπαντές από το Πρακτορείο Περιβαλλοντικής Προστασίας των Η.Π.Α. (EPA-Environmental Protection Agency, USA), εξαιρέθηκε μόνο η ένωση dibenzofuran, [11] αλλά καθώς υπάρχουν συνεχώς εξελίξεις όσο αφορά στους έμμοτους οργανικούς ρύπους και στην ποιότητα της ατμόσφαιρας δεν υπάρχει προς το παρόν διαθέσιμος κατάλογος ουσιών POPs προς ατμοσφαιρική παρακολούθηση από την Ευρωπαϊκή Ένωση ή άλλο διεθνή οργανισμό. Συγκεκριμένα τον Δεκέμβριο του τρέχοντος έτους (12/2008) θα πραγματοποιηθεί η εικοστή έκτη σύνοδος του εκτελεστικού οργάνου της Ευρωπαϊκής Κοινότητας με σκοπό τη συμμετοχή στις τροποποιήσεις του πρωτοκόλλου για τους έμμοτους οργανικούς ρύπους (POP) της σύμβασης της ΟΕΕ/ΗΕ για τη διασυνοριακή ατμοσφαιρική ρύπανση μεγάλης απόστασης. Οι τροποποιήσεις θα αφορούν στη:

- ◆ προγραμματισμένη επανεκτίμηση των διατάξεων περί ουσιών, καθώς και τις ενδεχόμενες αναθεωρήσεις των διατάξεων του πρωτοκόλλου σχετικά με τις βέλτιστες διαθέσιμες τεχνικές (ΒΔΤ) και τις οριακές τιμές εκπομπών (ΟΤΕ)
- ◆ την προσθήκη επτά «νέων» ουσιών στα παραρτήματα του πρωτοκόλλου και
- ◆ μια εσπευσμένη διαδικασία για την τροποποίηση των παραρτημάτων [12]

2.3. Σημαντικές διεθνείς συμβάσεις

2.3.1. Εισαγωγή

Κατά το δεύτερο μισό του περασμένου αιώνα, μετά τον δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο, υπήρξε ραγδαία αύξηση της βιομηχανικής παραγωγής και πολλοί έμμονοι οργανικοί ρύποι χρησιμοποιήθηκαν ευρέως καθώς νέα συνθετικά χημικά προϊόντα αναπτύχθηκαν και διατέθηκαν στο εμπόριο. Πολλά από αυτά τα συνθετικά χημικά αποδείχθηκαν ωφέλιμα για τον έλεγχο παρασίτων και αρρωστίων, για τις αγροτικές καλλιέργειες και τη βιομηχανία. Ωστόσο, με τη πάροδο του χρόνου η διεθνής επιστημονική κοινότητα αναγνώρισε ότι τα χημικά αυτά εκτός από ωφέλιμα έχουν ορισμένες απρόβλεπτες και εξαιρετικά δυσμενείς επιδράσεις στον άνθρωπο και το περιβάλλον. Η αναγνώριση και η προσπάθεια αντιμετώπισης του προβλήματος των έμμονων οργανικών ρύπων από την επιστημονική κοινότητα και τους διεθνείς οργανισμούς ξεκίνησε στα μέσα της δεκαετίας του 1970. Σήμερα, οι πιο πρόσφατες και σημαντικότερες διεθνείς συμβάσεις σε ισχύ είναι:

- ◆ Οδηγία 259/2004/ΕΕ της ευρωπαϊκής ένωσης αναφορικά με το πρωτόκολλο της σύμβασης του 1979 για τη διασυνοριακή, μεγάλης κλίμακας ατμοσφαιρική ρύπανση από έμμοτους οργανικούς ρύπους (Protocol to the 1979 Convention on Long Range Transboundary Air Pollution on Persistent Organic Pollutants). Η οδηγία επικυρώθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση στις 30 Απριλίου 2004.
- ◆ Συνθήκη της Στοκχόλμης για τους έμμοτους οργανικούς ρύπους (Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants). Υπεγράφη από 91 χώρες και την ευρωπαϊκή κοινότητα τον Μάιο του 2001. Επικυρώθηκε επίσημα από την ευρωπαϊκή ένωση στις 16 Νοεμβρίου 2004. Θεσμοθετήθηκε ως νόμος 3447 από την ελληνική κυβέρνηση στις 10 Μαρτίου 2006 και ανακοινώθηκε στην εφημερίδα της κυβέρνησης στις 13 Μαρτίου 2006 (ν. 3447, ΦΕΚ Α' 52/13.03.2006).[13]

2.3.2. Πρωτόκολλο της σύμβασης του 1979 για τη διασυνοριακή, μεγάλης κλίμακας ατμοσφαιρική ρύπανση από έμμορους οργανικούς ρύπους

Το πρωτόκολλο αυτό έχει ως σκοπό τον έλεγχο, τη μείωση και τον μηδενισμό των απορρίψεων, εκπομπών και απωλειών των έμμορων οργανικών ρύπων. Στον ακόλουθο πίνακα αναφέρονται οι στόχοι που θέτει το πρωτόκολλο για τις επιμέρους ενώσεις. [14]

Πίνακας 2.1. Πρωτόκολλο 1979 για POPs. Ουσίες προς κατάργηση.

ΧΗΜΙΚΗ ΟΥΣΙΑ	ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑ	ΕΙΔΙΚΗ ΕΞΑΙΡΕΣΗ
Aldrin CAS: No 309-00-2	Παραγωγή	Καμία
	Χρήση	Καμία
Chlordane CAS: No 57-74-9	Παραγωγή	Καμία
	Χρήση	Καμία
Chlordecone CAS: No 143-50-0	Παραγωγή	Καμία
	Χρήση	Καμία
DDT CAS: No 50-29-3	Παραγωγή	1.Μηδενισμός παραγωγής από τα Μέρη εντός ενός έτους από τη συγκατάθεση. Εξασφάλιση ότι εναλλακτικές ενώσεις είναι διαθέσιμες για την προστασία της υγείας του κοινού από ασθένειες όπως ελονοσία και εγκεφαλίτιδα. 2.Με προοπτική τον μηδενισμό της παραγωγής της ένωσης, τα Μέρη, όχι αργότερα του ενός έτους από την έναρξη της ισχύς του πρωτοκόλλου πρέπει περιοδικά, υποχρεωτικά

		και σε συνεργασία με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας, τον Οργανισμό Τροφίμων και Γεωργίας και το Περιβαλλοντικό πρόγραμμα των Ηνωμένων Εθνών να επανεξετάζουν τη δυνατότητα και να προάγουν εμπορικά ασφαλείς και οικονομικά βιώσιμες εναλλακτικές και κατάλληλες ενώσεις του DDT.
	Χρήση	Καμία, εκτός του όπως αναφέρονται στο annex II.
Dieldrin CAS: No 60-51-1	Παραγωγή	Καμία
	Χρήση	Καμία
Endrin CAS: No 72-20-8	Παραγωγή	Καμία
	Χρήση	Καμία
Heptachlor CAS: No 76-44-8	Παραγωγή	Καμία
	Χρήση	Καμία, εκτός της χρήσης από πιστοποιημένο προσωπικό των ασφαλειών φωτιάς κλειστών ηλεκτρικών κιβωτίων διασταυρώσεως. Η χρήση πρέπει να επανεξεταστεί όχι αργότερα από τη πάροδο δυο ετών από την έναρξη της ισχύς του πρωτοκόλλου.
Hexabromobiphenyl CAS: No 36355-01-8	Παραγωγή	Καμία
	Χρήση	Καμία

Hexachlorobenzene CAS: No 118-74-1	Παραγωγή	Καμία, εκτός από περιορισμένη παραγωγή από Μέρη με αναπτυσσόμενη οικονομία όπως περιγράφεται στο παράρτημα και αποδέχεται κατά την υπογραφή του το Μέρος.
	Χρήση	Καμία, εκτός από περιορισμένη χρήση από Μέρη με αναπτυσσόμενη οικονομία, όπως περιγράφεται στο παράρτημα και αποδέχεται κατά την υπογραφή του το Μέρος.
Mirex CAS: No 2385-85-5	Παραγωγή	Καμία
	Χρήση	Καμία
PCBs CAS: No 1336-36-3	Παραγωγή	Καμία, εκτός από Μέρη με αναπτυσσόμενη οικονομία που οφείλουν να μηδενίσουν την παραγωγή το συντομότερο δυνατό και όχι αργότερα από τις 31/12/2005 και τα οποία δηλώνουν γραπτώς την πρόθεσή τους αυτή σε δήλωση που περιλαμβάνεται στον φάκελο αίτησης.
	Χρήση	Καμία, εκτός του όπως αναφέρονται στο annex II.
Toxaphene CAS: No 8001-35-2	Παραγωγή	Καμία
	Χρήση	Καμία

2.3.3. Συνθήκη της Στοκχόλμης για τους έμμορους οργανικούς ρύπους

Η συνθήκη της Στοκχόλμης για τα POPs (Persistent Organic Pollutants) έχει ως σκοπό τον περιορισμό των χρήσεων και εκπομπών πολυχλωριωμένων ουσιών. Συγκεκριμένα έχει δοθεί προτεραιότητα στον περιορισμό ή στην απαγόρευση των ακόλουθων δώδεκα ουσιών: Aldrin, Dieldrin, Endrin, Chlordane, DDT, Heptachlor, Hexachlorobenzene, Mirex, Toxaphene, Polychlorinated Biphenyls, Dioxins, Furans. Η συνθήκη γενικά διακρίνει τους έμμορους οργανικούς ρύπους σε δυο κατηγορίες:

- ◆ Σκοπίμως παραγόμενους (ζιζανιοκτόνα, βιομηχανικά χημικά κ.ά.)
Η παραγωγή και η χρήση τους πρέπει να μηδενιστεί ή να περιοριστεί σημαντικά. Σε κάθε περίπτωση το εμπόριο των ουσιών αυτών απαγορεύεται.
- ◆ Μη σκόπιμα παραγόμενους (διοξίνες, φουράνες, PCBs, HCB κ.ά.)
Η συνολική εκπομπή τους από ανθρωπογενείς πηγές στο περιβάλλον πρέπει να μειωθεί με στόχο για όποια ένωση είναι εφικτό τον μηδενισμό της.

Η συνθήκη εξαιρεί από τους σκόπιμα παραγόμενους έμμορους οργανικούς ρύπους ποσότητες που:

- ◆ Χρησιμοποιούνται για εργαστηριακή έρευνα ή ως πρότυπο αναφοράς
- ◆ Υπάρχουν χωρίς πρόθεση ως ίχνη σε προϊόντα και αντικείμενα
- ◆ Χρησιμοποιούνται σε κλειστού τύπου και ελεγχόμενης τοποθεσίας διεργασίες
- ◆ Υπάρχουν σε αντικείμενα που κατασκευάστηκαν ή ήδη χρησιμοποιούνταν πριν την έναρξη της ισχύος της συνθήκης. [6]

Η συνθήκη της Στοκχόλμης αποτελεί ένα ισχυρό διεθνές καθεστώς και η κύρωσή της είναι υποχρεωτική από τα "Μέρη" που την υπέγραψαν μεταξύ των οποίων και η Ελλάδα. Η εφαρμογή της συνθήκης σε εθνικό επίπεδο απαιτεί τις ακόλουθες φάσεις:

- ◆ Εγκατάσταση συντονιστικού μηχανισμού και οργάνωσης της συνολικής πορείας
- ◆ Δημιουργία μητρώων καταγραφής Έμμονων Οργανικών Ρύπων και αξιολόγηση των εθνικών υποδομών και πόρων.
- ◆ Εξέταση των διαθέσιμων επιλογών για την επίτευξη των υποχρεώσεων της Σύμβασης, αλλά και των εθνικών στόχων για τη διαχείριση των Έμμονων Οργανικών Ρύπων και επιλογή του καταλληλότερου σχεδίου.
- ◆ Υιοθέτηση και υποβολή του σχεδίου, μετά από διαβούλευση με τους εμπλεκόμενους φορείς, τελική αποδοχή έγκριση και έναρξη λειτουργίας του μηχανισμού υλοποίησής του.

Στον ακόλουθο πίνακα αναφέρονται οι στόχοι που θέτει η συνθήκη της Στοκχόλμης για την Ελλάδα έτσι όπως επίσημα περιγράφονται στον νόμο 3447 της Ελληνικής Δημοκρατίας. [15]

Πίνακας 2.2. Νόμος 3447. Ουσίες προς κατάργηση

ΧΗΜΙΚΗ ΟΥΣΙΑ	ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑ	ΕΙΔΙΚΗ ΕΞΑΙΡΕΣΗ
Aldrin CAS: No 309-00-2	Παραγωγή	Καμία
	Χρήση	Τοπικό εξωπαρασιτοκτόνο Εντομοκτόνο
Chlordane CAS: No 57-74-9	Παραγωγή	Ως επιτρέπεται για τους Συμβαλλόμενους που αναφέρονται στο μητρώο
	Χρήση	Τοπικό εξωπαρασιτοκτόνο Εντομοκτόνο Τερμιτοκτόνο Τερμιτοκτόνο σε κτίρια και φράγματα

		Τερμιτοκτόνο σε δρόμους Πρόσθετο σε κόλλες για κοντρα-πλακέ
Dieldrin CAS: No 60-51-1	Παραγωγή	Καμία
	Χρήση	Σε γεωργικές εργασίες
Endrin CAS: 72-20-8	Παραγωγή	Καμία
	Χρήση	Καμία
Heptachlor CAS: No 76-44-8	Παραγωγή	Καμία
	Χρήση	Τερμιτοκτόνο Τερμιτοκτόνο σε οικιακές κατασκευές Κατεργασία ξύλου Σε χρήση σε υπόγεια κιβώτια καλωδίων
Hexachlorobenzene CAS: 118-74-1	Παραγωγή	Ως επιτρέπεται για τους Συμβαλλόμενους που αναφέρονται στο μητρώο
	Χρήση	Ενδιάμεσο προϊόν Διαλύτης σε φυτοφάρμακο Ενδιάμεσο προϊόν σε κλειστό σύστημα περιοριζόμενο στα όρια μονάδας (closed-system site-limited intermediate)
Mirex CAS: No 2385-85-5	Παραγωγή	Ως επιτρέπεται για τους Συμβαλλόμενους που αναφέρονται στο μητρώο
	Χρήση	Τερμιτοκτόνο
Πολυχλωριωμένα Διφαινύλια (PCBs) CAS: No 1336-36-3	Παραγωγή	Καμία
	Χρήση	Είδη σε χρήση σύμφωνα

		με τις διατάξεις του Μέρους II του παρόντος Παραρτήματος
Toxaphene CAS: No 8001-35-2	Παραγωγή	Καμία
	Χρήση	Καμία
DDT (1,1,1-τριχλωρο-2,2-δισ(χλωροφαινυλ)αιθάνιο) CAS: No 50-29-3	Παραγωγή	<u>Αποδεκτός σκοπός</u> Χρήση για τον έλεγχο φορέων ασθeneίας σύμφωνα με το μέρος II του παρόντος παραρτήματος <u>Ειδική εξαίρεση</u> Ενδιάμεσο προϊόν στην παραγωγή dicofol Ενδιάμεσο προϊόν
	Χρήση	<u>Αποδεκτός σκοπός</u> Έλεγχος φορέων ασθeneίας σύμφωνα με το μέρος II του παρόντος παραρτήματος <u>Ειδική εξαίρεση</u> Παραγωγή dicofol Ενδιάμεσο προϊόν

2.4. Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (PAHs)

2.4.1 Γενικά

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, γνωστοί και ως πολυπυρηνικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs- Polycyclic ή Polynuclear Aromatic Hydrocarbons), αποτελούν μια από τις σημαντικότερες κατηγορίες ρύπων του περιβάλλοντος καθώς χαρακτηρίζονται από μεταλλαξιογόνες και καρκινογόνες ιδιότητες. Αποτελούνται από τουλάχιστον δυο συμπυκνωμένους αρωματικούς δακτυλίους χωρίς ετεροάτομα. Η πιο απλή ένωση των PAHs είναι το ναφθαλίνιο ή ναφθαλίνη ($C_{10}H_8$). Οι PAHs διακρίνονται σε ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους (ναφθαλίνη, φλουορένιο, φαινανθρένιο, ανθρακένιο) που περιέχουν δυο έως και τρεις αρωματικούς δακτυλίους και σε ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους (χρυσένιο) με τέσσερις έως επτά αρωματικούς δακτυλίους. Ο αριθμός και η θέση των δακτυλίων καθώς και ο αριθμός, η θέση και η φύση των υποκατάστατων που μπορεί να υπάρχουν στο βασικό κυκλικό σύστημα επηρεάζουν τις φυσικοχημικές ιδιότητες των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και την περιβαλλοντική τους συμπεριφορά.

Οι PAHs σχηματίζονται όταν οργανικό υλικό που περιέχει άνθρακα και υδρογόνο υποβάλλεται σε θερμοκρασίες άνω των $700^{\circ}C$, όπως για παράδειγμα συμβαίνει σε πυρολυτικές διεργασίες ατελούς καύσης. Εάν η πρώτη ύλη περιέχει και ετεροάτομα όπως οξυγόνο, άζωτο και θείο, τότε δημιουργούνται επιπλέον και ετεροαρωματικές ενώσεις. [16]

Η ρύπανση του περιβάλλοντος με πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες οφείλεται σε φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές. Κυριότερες φυσικές πηγές είναι οι πυρκαγιές και διάφορα γεωλογικά φαινόμενα, ενώ ελάχιστες ποσότητες παράγονται από βακτήρια, φυτά, άλγη και άλλους μικροοργανισμούς. Οι ποσότητες φυσικής προέλευσης PAHs, ωστόσο, είναι αμελητέες σε σχέση με αυτές της ανθρωπογενούς προέλευσης. [17]

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι λιπόφιλες ενώσεις και συχνά έχει αναφερθεί η παρουσία τους σε βρώσιμα έλαια και στο μητρικό γάλα, μεταξύ άλλων. [18] Στον ανθρώπινο οργανισμό μεταβολίζονται προς ενώσεις με κυτταροτοξικές, μεταλλαξιογόνες και καρκινογόνες ιδιότητες. Ορισμένοι PAH, όπως το βενζο(α)πυρένιο, το βενζο(α)ανθρακένιο, το βενζο(β)φρλοουορανθένιο, το

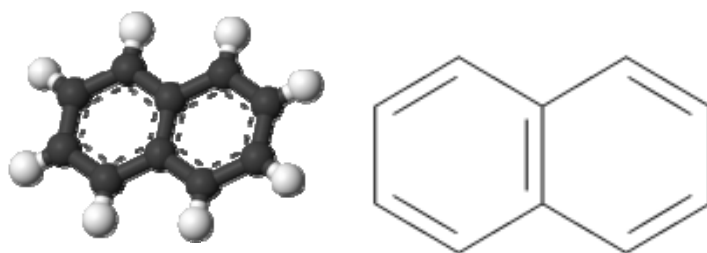
διβενζο(a,h)πυρένιο και το ιντένο(1,2,3-cd)πυρένιο έχουν αποδειχθεί ή θεωρούνται καρκινογόνοι. Τα μόρια των PAHs δεν προκαλούν τα ίδια καρκίνο, αλλά πιθανά μετατρέπονται με διάφορες μεταβολικές αντιδράσεις στο σώμα προς ενώσεις που προκαλούν καρκίνο. Οι περισσότεροι PAHs είναι επίσης τοξικοί για τα έμβια όντα εφόσον αυτά εκτεθούν σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις.[19]

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται οι δεκαεννέα πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες που επιλέχθηκαν για μελέτη της καταλληλότητας της παθητικής μεθόδου δειγματοληψίας με μαγνητικούς αναδευτήρες επικαλυμμένους με PDMS (Twister™) για ατμοσφαιρική παρακολούθηση έμμονων οργανικών ρύπων. Επιλέχθηκαν οι 15 PAHs που αναφέρονται ως υψηλής προτεραιότητας ρυπαντές από το Πρακτορείο Περιβαλλοντικής Προστασίας των Η.Π.Α. (EPA-Environmental Protection Agency, USA), εξαιρέθηκε η ένωση dibenzofuran, ενώ επιπλέον επιλέχθηκαν οι ενώσεις chrysene, benzo[b]naphtha[2,1-d]thiophen, perylene, και benzo[e]pyrene.

Πίνακας 2.3 PAHs που επιλέχθηκαν για μελέτη της καταλληλότητας της παθητικής μεθόδου δειγματοληψίας με μαγνητικούς αναδευτήρες επικαλυμμένους με PDMS (Twister™) για την ατμοσφαιρική παρακολούθηση έμμονων οργανικών ρύπων.

Όνομα κατά IUPAC	CAS#
Naphthalene	91-20-3
8-Dihydroacenaphthalene	83-32-9
Acenaphthylene	208-96-8
Fluorene	86-73-7
Phenanthrene	85-01-8
Anthracene	120-12-7
Fluoranthene	206-44-0
Pyrene	129-00-0
Chrysene	218-01-9
1,2-benzoanthracene	56-55-3
Benzo[b]fluoranthene	205-99-2
Benzo[k]fluoranthene	207-08-9
Benzo[a]pyrene	50-32-8
Benzo[e]pyrene	192-97-2
Perylene	198-55-0
Benzo[g,h,i]perylene	191-24-2
1,2-Benzodiphenylene sulfide	239-35-0
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	193-39-5
Dibenzo[a,h]anthracen	53-70-3

2.4.2. Ναφθαλένιο

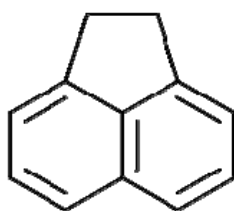


Σχήμα 2.1. Ναφθαλίνη ή Ναφθαλένιο

- ◆ Στοιχεία ταυτοποίησης
CAS: No 91-20-3, όνομα κατά IUPAC Naphthalene, άλλες ονομασίες λευκή πίσσα (white tar), καμφορά (camphor).
- ◆ Συνήθης φυσική μορφή
Λευκό κρυσταλλικό στερεό με έντονη οσμή ανθρακόπισσας (coal tar)
- ◆ Χημικός τύπος: $C_{10}H_8$
- ◆ Μοριακό βάρος: 128.17052 g/mol
- ◆ Σημείο ζέσεως: 218 °C (25 °C, 100 kPa)
- ◆ Συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη-νερό: LogK_{ow} 3.17
- ◆ Παραγωγή
Αναφέρθηκε το 1819-1820 πρώτη φορά η παραγωγή της από απόσταξη ανθρακόπισσας. Παράγεται από τη μετατροπή κάρβουνου σε κωκ με εξευγενισμό του υπολείμματος της ανθρακόπισσας, της οποίας είναι κύριο συστατικό.
- ◆ Χρήση
Η πιο κοινή τωρινή χρήση είναι για την παραγωγή του φθαλικού ανυδρίτη, ο οποίος χρησιμοποιείται στην παραγωγή βαφών, πλαστικοποιητών και εντομοκτόνων. Φυσικά η ναφθαλίνη χρησιμοποιείται στη γνωστή μορφή των μικρών σφαιριδίων για την προστασία των ρούχων.
- ◆ Πηγές
Απελευθερώνεται κατά την καύση ορυκτών καυσίμων και απαντάται στα καυσαέρια και στον καπνό των τσιγάρων.

- ♦ Ιδιότητες
Εύφλεκτη, αντιδρά έντονα με ισχυρά οξειδωτικά και ήπια με πυκνά οξέα. Τοξική για άνθρωπο και ζώα κατά την αφή, εισπνοή και κατάποση. Πιθανά καρκινογόνος ουσία.
- ♦ Επιπτώσεις στην υγεία
Ερεθισμός του δέρματος, πιθανή δερματίτιδα. Ερεθισμός οφθαλμών. Διασπά τα ερυθρά αιμοσφαίρια. Εισπνοή και κατάποση μπορεί να προκαλέσει πυρετό, ναυτία, εφίδρωση και άλλες επιπτώσεις, έως και κόμμα. Μπορεί να ανιχνευθεί σε βρέφη των οποίων η μητέρα είχε εκτεθεί σε υψηλές συγκεντρώσεις ναφθαλίνης.[20,21]

2.4.3. Ακεναφθένιο



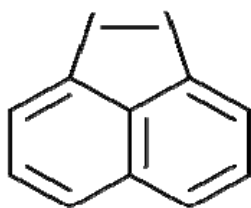
Σχήμα 2.2. Ακεναφθένιο

- ♦ Στοιχεία ταυτοποίησης
CAS: No 83-32-9, όνομα κατά IUPAC 8-Dihydroacenaphthalene, άλλες ονομασίες acenaphthene, 1,8-ethylenenaphthalene, peri-ethylenenaphthalene, naphthyleneethylene, 1,2-dihydroacenaphthylene
- ♦ Συνήθης φυσική μορφή: λευκή ή ελαφρώς κίτρινη κρυσταλλική σκόνη
- ♦ Χημικός τύπος: C₁₂H₁₀
- ♦ Μοριακό βάρος: 154.21 g/mol
- ♦ Σημείο ζέσεως: 280°C (25 °C, 100 kPa)
- ♦ Συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη-νερό: LogK_{ow} 4.15
- ♦ Παραγωγή
Για πρώτη φορά από τον Marcellin Berthelot από απόσταξη ανθρακόπισσας και αργότερα από τον Bardy που πέτυχε τη σύνθεσή της από α-ethyl naphthalene. Παράγεται από την ανθρακόπισσα, της οποίας είναι

συστατικό. Είναι υδρογονοποιημένη μορφή της ακεναφθυλίνης.

- ◆ Χρήση: Χρησιμοποιείται στην παραγωγή βαφών, πλαστικοποιητών και φαρμακευτικών.
- ◆ Πηγές: Απελευθερώνεται κατά την καύση ορυκτών καυσίμων.
- ◆ Επιπτώσεις στην υγεία: Δεν θεωρείται καρκινογόνος ουσία. [20,21]

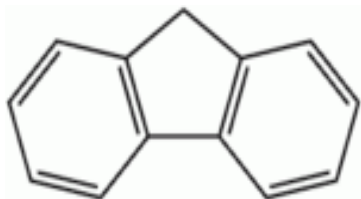
2.4.4. Ακεναφθυλίνιο



Σχήμα 2.3. Ακεναφθυλίνη ή ακεναφθυλίνιο

- ◆ Στοιχεία ταυτοποίησης
CAS: No 208-96-8, όνομα κατά IUPAC Acenaphthylene, άλλες ονομασίες cycopenta(de)naphthalene.
- ◆ Συνήθης φυσική μορφή: κίτρινη κρυσταλλική σκόνη
- ◆ Χημικός τύπος: $C_{12}H_8$
- ◆ Μοριακό βάρος: 152.192 g/mol
- ◆ Σημείο ζέσεως: 280°C (25 °C, 100 kPa)
- ◆ Συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη-νερό: LogK_{ow} 3.35
- ◆ Παραγωγή: Από ανθρακόπισσα
- ◆ Πηγές: Απελευθερώνεται κατά την καύση ορυκτών καυσίμων.[20]

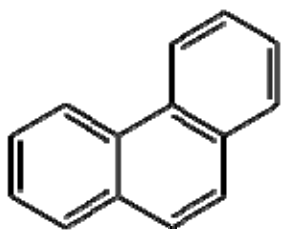
2.4.5. Φλουορένιο



Σχήμα 2.4. Φλουορένιο

- ◆ Στοιχεία ταυτοποίησης CAS: Νο 86-73-7, όνομα κατά IUPAC Fluorene.
- ◆ Συνήθης φυσική μορφή: άοσμο λευκό κρυσταλλικό στερεό
- ◆ Χημικός τύπος: C₁₃H₁₀
- ◆ Μοριακό βάρος: 166.22 g/mol
- ◆ Σημείο ζέσεως: 298°C (25 °C, 100 kPa)
- ◆ Συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη-νερό: LogK_{ow} 4.02
- ◆ Παραγωγή: Τεχνητή, ωστόσο απαντάται και μπορεί να παραχθεί από τα κλάσματα υψηλού σημείου ζέσεως της ανθρακόπισσας.
- ◆ Χρήση
Χρησιμοποιείται στην παραγωγή βαφών, πλαστικών και εντομοκτόνων καθώς και για την παραγωγή φλουορενόνης (fluorenone). Συμπολυμερή του φλουορενίου είναι υπό έρευνα για την καταλληλότητά τους ως υλικά ηλιακών κελιών.
- ◆ Πηγές: Κυρίως καυσαέρια μηχανών και καυστήρων
- ◆ Ιδιότητες: Ιώδες φθορίζον υλικό, αδιάλυτο στο νερό και διαλυτό σε βενζίνη και αιθέρα.[20,21]

2.4.6. Φαινανθρένιο

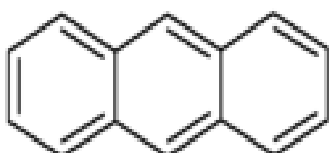


Σχήμα 2.5. Φαινανθρένιο

- ◆ Στοιχεία ταυτοποίησης
CAS: Νο 85-01-8, όνομα κατά IUPAC Phenanthrene,
- ◆ Συνήθης φυσική μορφή: κρυσταλλικό στερεό
- ◆ Χημικός τύπος: C₁₄H₁₀
- ◆ Μοριακό βάρος: 178.23 g/mol
- ◆ Σημείο ζέσεως: 332°C (25 °C, 100 kPa)
- ◆ Συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη-νερό: LogK_{ow} 4.35

- ◆ Παραγωγή: Από ανθρακένιο και φαινύλιο
- ◆ Πηγές: Στην καθαρή του μορφή βρίσκεται στον καπνό των τσιγάρων
- ◆ Ιδιότητες: Είναι προϊόν σύνθεσης από ανθρακένιο και φαινύλιο. Το παραγωγό του, στεράνιο, αποτελεί το βασικό συστατικό των στεροειδών. Περισσότερο σταθερό από το γραμμικό ισομερές του ανθρακένιο. Διαλύεται με φθορισμό στο βενζόλιο.
- ◆ Επιπτώσεις στην υγεία: Προκαλεί ερεθισμό σε φωτοευαίσθητα δέρματα. Στεροειδές.[20,21]

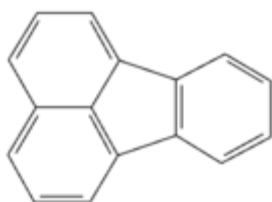
2.4.7. Ανθρακένιο



Σχήμα 2.6. Ανθρακένιο

- ◆ Στοιχεία ταυτοποίησης
CAS: No 120-12-7, όνομα κατά IUPAC Anthracene
- ◆ Συνήθης φυσική μορφή: κρυσταλλικό στερεό ωχρής απόχρωσης
- ◆ Χημικός τύπος: C₁₄H₁₀
- ◆ Μοριακό βάρος: 178.23 g/mol
- ◆ Σημείο ζέσεως: 340°C (25 °C, 100 kPa)
- ◆ Συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη-νερό: LogK_{ow} 4.35
- ◆ Παραγωγή: Από ανθρακόπισσα
- ◆ Χρήση
Χρησιμοποιείται ως ενομοκτόνο, ως συστατικό υλικών επικάλυψης, για την προστασία του ξύλου, για την παραγωγή της κόκκινης βαφής αλαζαρίνης, ως σπινθήρας σε ανιχνευτές πρωτονίων και ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας.
- ◆ Πηγές: Κυρίως καυσαέρια μηχανών και καυστήρων
- ◆ Ιδιότητες: Φθορίζουσα ένωση στο υπεριώδες φάσμα (400-500 nm), οργανικός ημιαγωγός.
- ◆ Επιπτώσεις στην υγεία: Ερεθιστικό του ενδοκρινικού συστήματος.[20,21]

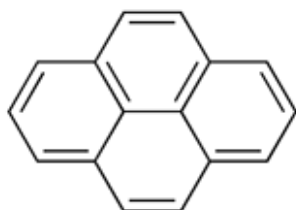
2.4.8. Φλουορανθένιο



Σχήμα 2.7. Φλουορανθένιο

- ◆ Στοιχεία ταυτοποίησης
CAS: No 206-44-0, όνομα κατά IUPAC Fluoranthene, άλλη ονομασία benzo(j,k)fluorene.
- ◆ Συνήθης φυσική μορφή: γραμμικό κρυσταλλικό στερεό κίτρινης προς πράσινης απόχρωσης
- ◆ Χημικός τύπος: C₁₆H₁₀
- ◆ Μοριακό βάρος: 202.26 g/mol
- ◆ Σημείο ζέσεως: 375°C (25 °C, 100 kPa)
- ◆ Συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη-νερό: LogK_{ow} 4.93
- ◆ Παραγωγή: Από ανθρακόπισσα
- ◆ Χρήση: Ενδιάμεσο προϊόν κατά την παραγωγή φαρμάκων και φαρμακευτικών.
- ◆ Πηγές: Απελευθερώνεται κατά την ατελή καύση ορυκτών καυσίμων. Αποτελεί ένδειξη της ατελούς ή μη αποδοτικής καύσης υδρογονανθράκων.
- ◆ Ιδιότητες: Ισομερές του πυρενίου, λιγότερο θερμοδυναμικά σταθερό από το πυρένιο. Διαλυτό σε αλκοόλες σε υψηλή θερμοκρασία. Μη αρωματικό.
- ◆ Επιπτώσεις στην υγεία: Καρκινογόνο, μεταλλαξιογόνο.[20,21]

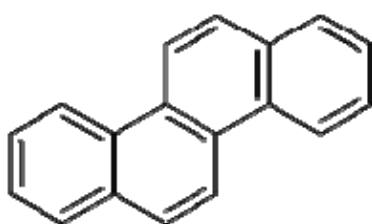
2.4.9. Πυρένιο



Σχήμα 2.8. Πυρένιο

- ◆ Στοιχεία ταυτοποίησης
CAS: No 129-00-0, όνομα κατά IUPAC Pyrene, άλλη ονομασία benzo(d,e,f)phenanthrene.
- ◆ Συνήθης φυσική μορφή: άχρωμο στερεό, συχνά με ίχνη προσμίξεων κίτρινου χρώματος
- ◆ Χημικός τύπος: C₁₆H₁₀
- ◆ Μοριακό βάρος: 202.25 g/mol
- ◆ Σημείο ζέσεως: 404°C (25 °C, 100 kPa)
- ◆ Συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη-νερό: LogK_{ow} 4.93
- ◆ Παραγωγή: Από ανθρακόπισσα μαζί με άλλα κλάσματα υδρογονανθράκων
- ◆ Χρήση: Χρησιμοποιείται στην παραγωγή βαφών, πλαστικών, φαρμακευτικών, εντομοκτόνων και ως μοριακός ανιχνευτής στην φασματομετρία φθορισμού
- ◆ Πηγές: Απελευθερώνεται κατά την ατελή καύση ορυκτών καυσίμων.
- ◆ Ιδιότητες: Ισομερές του φλουορανθενίου, θερμοδυναμικά σταθερότερο από το φλουορανθένιο. Ο μικρότερος πολυσυμπυκνωμένος PAH (οι αρωματικοί δακτύλιοι συμπυκνώνονται σε περισσότερες από μια φάσεις).
- ◆ Επιπτώσεις στην υγεία: Έρευνες σε πειραματόζωα έδειξαν ότι είναι τοξική ένωση για το συκώτι και τα νεφρά.[20,21]

2.4.10. Χρυσένιο

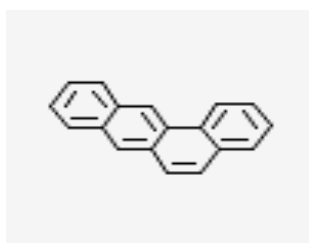


Σχήμα 2.9. Χρυσένιο

- ◆ Στοιχεία ταυτοποίησης
CAS: No 218-01-9, όνομα κατά IUPAC Chrysene, άλλες ονομασίες benzo[a]phenanthrene, 1,2-benzophenanthrene.
- ◆ Συνήθης φυσική μορφή: κρυσταλλοποιημένο σε επίπεδη μορφή στερεό
- ◆ Χημικός τύπος: C₁₈H₁₂
- ◆ Μοριακό βάρος: 228.28 g/mol

- ◆ Σημείο ζέσεως: 448°C (25 °C, 100 kPa)
- ◆ Συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη-νερό: LogK_{ow} 5.52
- ◆ Παραγωγή: Από ανθρακόπισσα μαζί με άλλα κλάσματα υδρογονανθράκων.
- ◆ Χρήση: Χρησιμοποιείται στην παραγωγή βαφών.
- ◆ Πηγές: Απελευθερώνεται σε μικρές ποσότητες κατά την καύση ή απόσταξη πετρελαίου, καύση κάρβουνου και λοιπών υδρογονανθράκων. Βρίσκεται επίσης στο έλαιο κρεοζώτου (creosote).
- ◆ Επιπτώσεις στην υγεία: Πιθανό καρκινογόνο για τον άνθρωπο. Έρευνες απέδειξαν ότι είναι καρκινογόνο για τα ζώα.[20,21]

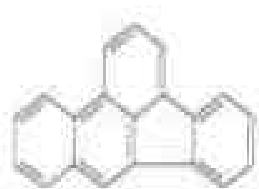
2.4.11. Βενζο(α)ανθρακένιο



Σχήμα 2.10. Βενζο(α)ανθρακένιο

- ◆ Στοιχεία ταυτοποίησης
CAS: No 56-55-3, όνομα κατά IUPAC 1,2-benzoanthracene, άλλες ονομασίες 1,2-benz[a]anthracene, naphthanthracene.
- ◆ Συνήθης φυσική μορφή: κίτρινο κρυσταλλικό στερεό
- ◆ Χημικός τύπος: C₁₈H₁₂
- ◆ Μοριακό βάρος: 228.3 g/mol
- ◆ Σημείο ζέσεως: 437,6°C (25 °C, 100 kPa)
- ◆ Συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη-νερό: LogK_{ow} 5.52
- ◆ Πηγές: Απελευθερώνεται κατά την καύση ορυκτών καυσίμων και απαντάται στα καυσαέρια και στον καπνό των τσιγάρων
- ◆ Επιπτώσεις στην υγεία: Πιθανό καρκινογόνο για τον άνθρωπο.[20,21]

2.4.12. Βενζο(β)φλουορανθένιο



Σχήμα 2.11. Βενζο(β)φλουορανθένιο

- ◆ Στοιχεία ταυτοποίησης
CAS: No 205-99-2, όνομα κατά IUPAC Benzo[b]fluoranthene, άλλες ονομασίες benz(e)acephenanthrylene, 2,3-benzofluoroanthene.
- ◆ Συνήθης φυσική μορφή: άχρωμο κρυσταλλικό στερεό
- ◆ Χημικός τύπος: C₂₀H₁₂
- ◆ Μοριακό βάρος: 252.3 g/mol
- ◆ Σημείο ζέσεως: 481°C (25 °C, 100 kPa)
- ◆ Συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη-νερό: LogK_{ow} 6.11
- ◆ Πηγές: Απελευθερώνεται κατά την καύση ορυκτών καυσίμων και απαντάται στα καυσαέρια και στον καπνό των τσιγάρων.
- ◆ Επιπτώσεις στην υγεία: Πιθανό καρκινογόνο και μεταλλαξιογόνο για τον άνθρωπο.[21,22]

2.4.13. Βενζο(κ)φλουορανθένιο

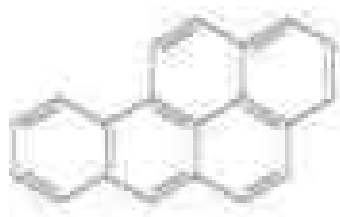


Σχήμα 2.12. Βενζο(κ)φλουορανθένιο

- ◆ Στοιχεία ταυτοποίησης
CAS: No 207-08-9, όνομα κατά IUPAC Benzo[k]fluoranthene, άλλες ονομασίες dibenzo(b,jk)fluorene, 8,9-benzofluoroanthene.

- ◆ Συνήθης φυσική μορφή: άχρωμο κρυσταλλικό στερεό
- ◆ Χημικός τύπος: $C_{20}H_{12}$
- ◆ Μοριακό βάρος: 252.3 g/mol
- ◆ Σημείο ζέσεως: 480°C (25 °C, 100 kPa)
- ◆ Συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη-νερό: LogK_{ow} 6.11
- ◆ Πηγές: Απελευθερώνεται κατά την καύση ορυκτών καυσίμων και απαντάται στα καυσαέρια και στον καπνό των τσιγάρων.
- ◆ Επιπτώσεις στην υγεία: Πιθανό καρκινογόνο και μεταλλαξιογόνο για τον άνθρωπο.[21,22]

2.4.14. Βενζο(α)πυρένιο



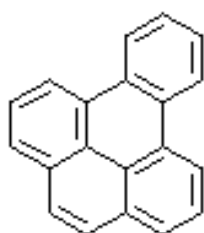
Σχήμα 2.13. Βενζο(α)πυρένιο

- ◆ Στοιχεία ταυτοποίησης : CAS No 50-32-8, όνομα κατά IUPAC Benzo[a]pyrene, άλλη ονομασία benzopyrene
- ◆ Συνήθης φυσική μορφή: κίτρινο κρυσταλλικό στερεό
- ◆ Χημικός τύπος: $C_{20}H_{12}$
- ◆ Μοριακό βάρος: 252.31 g/mol
- ◆ Σημείο ζέσεως: 495°C (25 °C, 100 kPa)
- ◆ Συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη-νερό: LogK_{ow} 6.11
- ◆ Παραγωγή
Προϊόν καύσης οργανικής ύλης σε θερμοκρασίες 300-600°C. Η ύπαρξή του ως συστατικό της ανθρακόπισσας αναγνωρίστηκε για πρώτη φορά το 1933 στο Ηνωμένο Βασίλειο (UK), χρονική περίοδος όπου πολλοί εργάτες διυλιστηρίων εμφάνιζαν πάθηση από καρκίνο.
- ◆ Πηγές: Απελευθερώνεται κατά την καύση ορυκτών καυσίμων και απαντάται

στα καυσαέρια, ιδιαίτερα των μηχανών diesel, στον καπνό των τσιγάρων και γενικά κατά την καύση οργανικής ύλης.

- ◆ Επιπτώσεις στην υγεία: Καρκινογόνο και μεταλλαξιογόνο για τον άνθρωπο.[21,22]

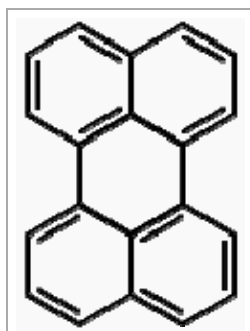
2.4.15. Βενζο(ε)πυρένιο



Σχήμα 2.14. Βενζο(ε)πυρένιο

- ◆ Στοιχεία ταυτοποίησης: CAS No 192-97-2, όνομα κατά IUPAC Benzo[e]pyrene, άλλη ονομασία 1,2-benzopyrene
- ◆ Συνήθης φυσική μορφή: κρυσταλλικό στερεό
- ◆ Χημικός τύπος: $C_{20}H_{12}$
- ◆ Μοριακό βάρος: 252.31 g/mol
- ◆ Σημείο ζέσεως: 493°C (25 °C, 100 kPa)
- ◆ Συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη-νερό: LogK_{ow} 6.44
- ◆ Παραγωγή: Από την πυρόλυση του ανθρακενίου στους 950°C καθώς και από άλλες ενώσεις.
- ◆ Πηγές: Απελευθερώνεται κατά την καύση ορυκτών καυσίμων και απαντάται στα καυσαέρια, στον καπνό των τσιγάρων και γενικά κατά την ατελή καύση οργανικής ύλης.
- ◆ Επιπτώσεις στην υγεία: Ορισμένα μίγματά του με άλλους PAHs έχουν αποδειχθεί καρκινογόνα για πειραματόζωα.[23]

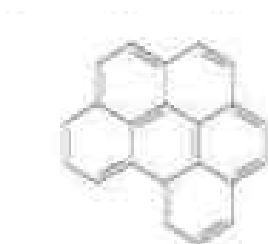
2.4.16. Περυλένιο



Σχήμα 2.15. Περυλένιο

- ◆ Στοιχεία ταυτοποίησης: CAS No 198-55-0, όνομα κατά IUPAC Perylene
- ◆ Χημικός τύπος: $C_{20}H_{12}$
- ◆ Συνήθης φυσική μορφή: καφέ κρυσταλλικό στερεό
- ◆ Σημείο ζέσεως: 278°C (25 °C, 100 kPa)
- ◆ Συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη-νερό: LogK_{ow} 6.64
- ◆ Πηγές: Απελευθερώνεται κατά την καύση ορυκτών καυσίμων και απαντάται στα καυσαέρια και στον καπνό των τσιγάρων.
- ◆ Επιπτώσεις στην υγεία: Πιθανά καρκινογόνο.[20]

2.4.17. Βενζο(g,h,i)περυλένιο

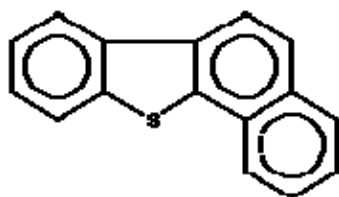


Σχήμα 2.16. Βενζο(g,h,i)περυλένιο

- ◆ Στοιχεία ταυτοποίησης : CAS: No 191-24-2, όνομα κατά IUPAC Benzo[g,h,i]perylene, άλλη ονομασία benzopyrene

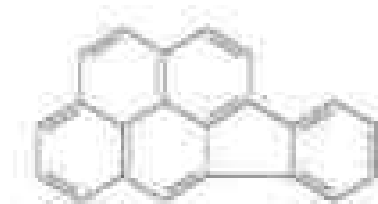
- ♦ Συνήθης φυσική μορφή: κίτρινης προς πράσινης απόχρωσης κρυσταλλικό στερεό
- ♦ Χημικός τύπος: $C_{22}H_{12}$
- ♦ Μοριακό βάρος: 276.3 g/mol
- ♦ Σημείο ζέσεως: 550°C (25 °C, 100 kPa)
- ♦ Συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη-νερό: LogK_{ow} 6.70
- ♦ Πηγές: Απελευθερώνεται κατά την καύση ορυκτών καυσίμων και απαντάται και γενικά κατά την καύση οργανικής ύλης.
- ♦ Ιδιότητες: Κατά τη θέρμανσή του παράγονται τοξικοί ατμοί.
- ♦ Επιπτώσεις στην υγεία: Υπό εξέταση ως καρκινογόνο για τον άνθρωπο.[21,22]

2.4.18. Βενζο(β)ναφθα(2,1-d)θειοφαίνιο

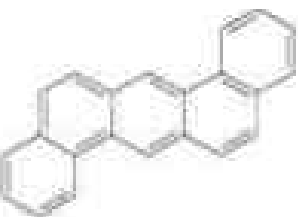


Σχήμα 2.17. Βενζο(β)ναφθα(2,1-d)θειοφαίνιο

- ♦ Στοιχεία ταυτοποίησης : CAS: No 239-35-0, όνομα κατά IUPAC 1,2-Benzodiphenylene sulfide, άλλες ονομασίες Benzo[b]naphtho[2,1]thiophene, Naphtho[1,2-b]thianaphthene
- ♦ Χημικός τύπος: $C_{16}H_{10}S$
- ♦ Μοριακό βάρος: 234.3 g/mol
- ♦ Πηγές: Απελευθερώνεται κατά την καύση ορυκτών καυσίμων και απαντάται και γενικά κατά την καύση οργανικής ύλης. [24]

2.4.19. Ιντένο(1,2,3-cd)πυρένιο**Σχήμα 2.18.** Ιντένο(1,2,3-cd)πυρένιο

- ◆ Στοιχεία ταυτοποίησης : CAS: No 193-39-5, όνομα κατά IUPAC Indeno[1,2,3-cd]pyrene
- ◆ Συνήθης φυσική μορφή: κίτρινο κρυσταλλικό στερεό
- ◆ Χημικός τύπος: $C_{22}H_{12}$
- ◆ Μοριακό βάρος: 276.3 g/mol
- ◆ Σημείο ζέσεως: 536°C (25 °C, 100 kPa)
- ◆ Συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη-νερό: LogK_{ow} 6.70
- ◆ Πηγές: Απελευθερώνεται κατά την καύση ορυκτών καυσίμων και απαντάται και γενικά κατά την καύση οργανικής ύλης.
- ◆ Ιδιότητες: Κατά τη θέρμανσή του παράγονται τοξικοί ατμοί.
- ◆ Επιπτώσεις στην υγεία: Πιθανά καρκινογόνος για τον άνθρωπο [21.22]

2.4.20. Διβενζο(a,h)ανθρακένιο**Σχήμα 2.19.** Διβενζο(a,h)ανθρακένιο

- ◆ Στοιχεία ταυτοποίησης : CAS: No 53-70-3, όνομα κατά IUPAC Dibenzo[a,h]anthracen
- ◆ Συνήθης φυσική μορφή: άχρωμη κρυσταλλική σκόνη
- ◆ Χημικός τύπος: $C_{22}H_{14}$

- ◆ Μοριακό βάρος: 278.4 g/mol
- ◆ Σημείο ζέσεως: 524°C (25 °C, 100 kPa)
- ◆ Συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη-νερό: LogK_{ow} 6.70
- ◆ Πηγές: Απελευθερώνεται κατά την καύση ορυκτών καυσίμων και απαντάται και γενικά κατά την καύση οργανικής ύλης.
- ◆ Ιδιότητες: Κατά τη θέρμανσή του παράγονται τοξικοί ατμοί.
- ◆ Επιπτώσεις στην υγεία: Πιθανά καρκινογόνο για τον άνθρωπο. Προκαλεί ερεθισμό σε φωτοευαίσθητα δέρματα. [21]

2.5. Ζιζανιοκτόνα (OCPs)

2.5.1 Γενικά

Η ομάδα των ζιζανιοκτόνων (OCPs- OrganoChlorine Pesticides) αποτελείται από πληθώρα χημικών ουσιών οι οποίες ανήκουν σε τελείως διαφορετικές χημικές ομάδες. Το μοναδικό κοινό χαρακτηριστικό των ουσιών αυτών, που καθιστά δυνατό να αναφερόμαστε στα ζιζανιοκτόνα ως μια ενιαία ομάδα, είναι η αποτελεσματικότητά τους στην αντιμετώπιση των ζιζανίων και εντόμων. [21]

Ως ζιζανιοκτόνο ορίζεται κάθε ουσία ή μίγμα ουσιών που χρησιμοποιείται για την προστασία των φυτών ή του ξύλου ή παράγωγα των φυτών από επιζήμιους οργανισμούς, που ρυθμίζει την ανάπτυξη των φυτών και που παρέχει προστασία έναντι επιβλαβών πλασμάτων ή καθιστά τα συγκεκριμένα πλάσματα αβλαβή. Ως ζιζάνιο ορίζεται κάθε ζωντανός οργανισμός του οποίου η ύπαρξη σε συγκεκριμένο μέρος είναι ανεπιθύμητη λόγω των επιβλαβών συνεπειών του.[5]

Τα ζιζανιοκτόνα ανάλογα με τη δράση τους διακρίνονται σε διάφορες υποκατηγορίες. Οι πιο σημαντικές είναι:

- ◆ Βοτανοκτόνα (herbicides), ελέγχουν την ανάπτυξη ανεπιθύμητων σπόρων και φυτών.
- ◆ Εντομοκτόνα (insecticides), καταπολεμούν τα έντομα καθώς και τα αυγά αυτών.
- ◆ Βακτηριοκτόνα (bactericides), καταπολεμούν τα βακτήρια.
- ◆ Μυκητοκτόνα (fungicides), καταπολεμούν τους μύκητες (παραδείγματα επίδρασης μυκήτων: μούχλα, σκούριασμα και φθορά αντικειμένων).
- ◆ Αλγεοκτόνα (algicides, algaecides), ελέγχουν την άλγη σε πισίνες, λίμνες, κανάλια, νερό που χρησιμοποιείται σε εργοστάσια κ.ά.
- ◆ Απωθητικά (repellents), χρησιμοποιούνται για την απώθηση πτηνών και ορισμένων εντόμων.
- ◆ Ακαρεοκτόνα (acaricides, miticides), καταπολεμούν τα ακέρεα που τρέφονται από φυτά ή ζώα.
- ◆ Μαλακιοκτόνα (molluscicides), καταπολεμούν τα σαλιγκάρια. [25]

Ιστορικά, τα ζιζανιοκτόνα χρησιμοποιούνται από τον άνθρωπο από τη προϊστορική εποχή. Τέτοια ζιζανιοκτόνα ήταν κυρίως στοιχειακές ενώσεις, όπως το θείο, το αρσενικό και ο μόλυβδος. Τα συνθετικά ζιζανιοκτόνα χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά τον 17^ο αιώνα και επρόκειτο για το σουλφίδιο της νικοτίνης που χρησίμευσε ως εντομοκτόνο. Αναφορικά με τα σύγχρονα συνθετικά ζιζανιοκτόνα, χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά το 1939-1940 όταν ο Paul Müller ανακάλυψε το DDT (4,4-διχλωροδιφαινυλοτριχλωροαιθάνιο- 4,4-dichlorodiphenyltrichloroethane), που γνώρισε αμέσως ευρεία εφαρμογή ως εντομοκτόνο. Στις ακόλουθες δεκαετίες του 1940 και 1950 αναπτύχθηκαν, παράχθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν σε εξαιρετικά μεγάλες ποσότητες πολλά επιπλέον συνθετικά ζιζανιοκτόνα. Το 1960 παρατηρήθηκε για πρώτη φορά ότι το DDT προκαλούσε ανωμαλίες στη αναπαραγωγική ικανότητα πτηνών τρεφόμενα με ψάρια. Σήμερα έχει απαγορευθεί η χρήση του DDT σε 86 χώρες παγκοσμίως. Ωστόσο χρησιμοποιείται ακόμα από αναπτυσσόμενες χώρες για τον έλεγχο της ελονοσίας. [20]

Η ρύπανση του περιβάλλοντος με ζιζανιοκτόνα οφείλεται σε ανθρωπογενείς πηγές, καθώς πρόκειται για σκοπίμως παραγόμενες τοξικές ουσίες. Είναι ενώσεις που χαρακτηρίζονται ως έμμονοι ρύποι λόγω των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων. Ως έμμονοι οργανικοί ρύποι έχουν επιβλαβείς συνέπειες για το περιβάλλον και τα έμβια όντα. Ιδιαίτερα για τους ζωντανούς οργανισμούς, είναι εξαιρετικά επιβλαβείς καθώς όχι μόνο βιοσυσσωρεύονται αλλά μεταβολίζονται στο σώμα προς περισσότερο τοξικές ενώσεις.[21] Είναι ανεξαιρέτως ταξινομημένες ως τοξικές. Η πρόσληψή τους μπορεί να γίνει με την αφή, αναπνοή ή κατάποση. Η μακροχρόνια επίδρασή των ζιζανιοκτόνων στην υγεία των ζωντανών οργανισμών βρίσκεται ακόμα υπό μελέτη, καθώς το χρονικό διάστημα από την έναρξη της χρήσης τους δεν είναι ιδιαίτερα μεγάλο, ωστόσο προτείνεται γενικά η αντικατάστασή τους από άλλες μη επιβλαβείς ενώσεις. [5,20]

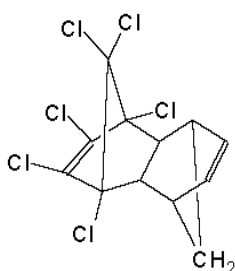
Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται τα ζιζανιοκτόνα και εντομοκτόνα που επιλέχθηκαν για μελέτη της καταλληλότητας της παθητικής μεθόδου δειγματοληψίας με μαγνητικούς αναδευτήρες επικαλυμμένους με PDMS (Twister™) για την ατμοσφαιρική παρακολούθηση έμμονων οργανικών ρύπων.

Πίνακας 2.4. Ζιζανιοκτόνα και εντομοκτόνα που επιλέχθηκαν για μελέτη της καταλληλότητας της παθητικής μεθόδου δειγματοληψίας με μαγνητικούς αναδευτήρες επικαλυμμένους με PDMS (Twister™) για την ατμοσφαιρική παρακολούθηση έμμονων οργανικών ρύπων.

Όνομα κατά IUPAC	CAS#
1,2,3,4,10,10-Hexachloro-1,4,4a,5,8,8a-hexahydro-1,4:5,8-dimethanonaphthalene(<i>aldrin</i>)	309-00-2
1,2,3,4,10,10-Hexachloro-6,7-epoxy-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-endo,exo-1,4:5,8dimethanonaphthalene(<i>dieldrin</i>)	60-57-1
4,7-Methano-1h-indene, 1,2,4,5,6,7,8,8 octachloro-2,3,3a,4,7,7a-hexahydro (<i>cis, trans- chlordane</i>)	57-74-9
2,5-Methano-2h-indeno[1,2 b]oxirene, 2,3,4,5,6,6a,7,7-octachloro-1a,1b,5,5a,6,6a-hexahydro (<i>oxy-chlordane</i>)	26880-48-8
1,1,1-Trichloro-2,2-bis(p chlorophenyl)ethane (<i>4,4'- DDT</i>)	50-29-3
1,1,1-Trichloro-2-(2 chlorophenyl)-2-(4-chlorophenyl)ethane (<i>2,4'-DDT</i>)	789-02-6
1-Chloro-4-[2,2-dichloro-1-(4-chlorophenyl)ethyl]benzene (<i>4,4'-DDD</i>)	72-54-8
1-Chloro-2-[2,2-dichloro-1-(4-chlorophenyl)ethyl]benzene (<i>2,4'-DDD</i>)	53-19-0
1,1-Dichloro-2,2-bis(p chlorophenyl)ethene (<i>4,4'- DDE</i>)	72-55-9
1,1-Dichloro-2-(o chlorophenyl)-2-(p-chlorophenyl)ethene (<i>2,4'-DDE</i>)	3424-82-6
Pentachlorobenzene	608-93-5
Hexachlorobenzene	118-74-1

Heptachlor	76-44-8
1,2,3,4,5-pentachloro-6-methoxybenzene	1825-21-4
1,2,3,4,5-pentachloro-6-(1,2,2-trichloroethenyl)benzene	29082-74-4
cis, trans-Heptachloroepoxide	1024-57-3
endo-1,4,5,6,7,7-Hexachloro-5-norbornene-2,3-dimethanol cyclic sulfite (<i>endosulfane I</i>)	959-98-8
endo-1,4,5,6,7,7-Hexachloro-5-norbornene-2,3-dimethanol cyclic sulfite (<i>endosulfane II</i>)	33213-65-9
1,1,1-Trichloro-2,2-bis(4-methoxyphenyl)ethane (<i>methoxychlore</i>)	72-43-5
dodecachloropentacyclo[5.3.0.0 ^{2,6} .0 ^{3,9} .0 ^{4,8}]decane (<i>mirex</i>)	2385-85-5
α -1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane (α -HCH)	319-84-6
β -1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane (β -HCH)	319-85-7
γ -1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane (γ -HCH)	58-89-9
δ -1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane (δ -HCH)	319-86-8
ϵ -1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane (ϵ -HCH)	6108-10-7

2.5.2. Αλδρίνη

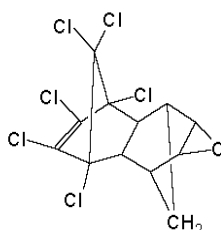


Σχήμα 2.20. Αλδρίνη

- ◆ Στοιχεία ταυτοποίησης
CAS: Νο 309-00-2, όνομα κατά IUPAC 1,2,3,4,10,10-Hexachloro 1,4,4a,5,8,8a-hexahydro-1,4:5,8-dimethanonaphthalene, άλλη ονομασία aldrine.
- ◆ Συνήθης φυσική μορφή: άοσμο κρυσταλλικό στερεό
- ◆ Χημικός τύπος: C₁₂H₈Cl₆

- ◆ Μοριακό βάρος: 364.93 g/mol
- ◆ Σημείο ζέσεως: 145°C (25 °C, 100 kPa)
- ◆ Συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη-νερό: LogK_{ow} 6.75
- ◆ Σύνθεση: Με αντίδραση Diels-Alder από hexachloro-1,3-cyclopentadiene και norbornadiene.
- ◆ Χρήση
Ενάντια στους τερμίτες και άλλα έντομα του εδάφους. Η παραγωγή και χρήση της έχει απαγορευθεί σε ορισμένες χώρες.
- ◆ Ιδιότητες
Όπως η ενδρίνη και η διελδρίνη ανήκει στην υποομάδα των χλωριωμένων εντομοκτόνων που καλούνται κυκλοδιένια εντομοκτόνα. Δεν είναι τοξική για τα έντομα αλλά οξειδώνεται στο έντομο προς τις τοξικές ενώσεις διελδρίνη και νευροτοξίνη. Διασπάται προς τοξικά παράγωγα, καρκινογόνος και μεταλαξιογόνος ουσία.
- ◆ Επιπτώσεις στην υγεία
Καρκινογενέσεις, μεταλλάξεις.[20]

2.5.3. Διελδρίνη

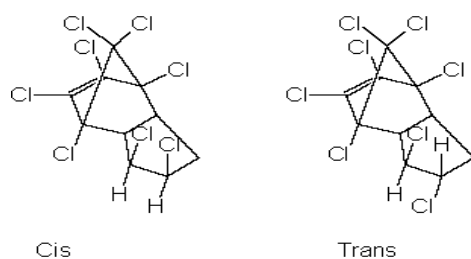


Σχήμα 2.21. Διελδρίνη

- ◆ Στοιχεία ταυτοποίησης
CAS: No 60-57-1, όνομα κατά IUPAC 1,2,3,4,10,10-Hexachloro-6,7-epoxy-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-endo,exo-1,4:5,8-dimethanonaphthalene, άλλη ονομασία dieldrin.
- ◆ Συνήθης φυσική μορφή: λευκό κρυσταλλικό στερεό
- ◆ Χημικός τύπος: C₁₂H₈Cl₆O
- ◆ Μοριακό βάρος: 380.91 g/mol
- ◆ Σημείο ζέσεως: 385°C (25 °C, 100 kPa)

- ◆ Συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη-νερό: LogK_{ow} 5.45
- ◆ Παραγωγή: Από τη διάσπαση της αλδρίνης. Παράχθηκε αρχικά τη δεκαετία του 1940 ως εναλλακτική του DDT.
- ◆ Χρήση
Ενάντια στους τερμίτες, στις ακρίδες και σε έντομα που προκαλούν ασθένειες στον άνθρωπο. Η παραγωγή και χρήση της έχει απαγορευθεί σε πολλές χώρες.
- ◆ Ιδιότητες
Ανήκει στην υποομάδα των χλωριωμένων εντομοκτόνων που καλούνται κυκλοδιένια εντομοκτόνα. Στερεοχημικό ισομερές της ενδρίνης. Τοξική για τα ζώα και τον άνθρωπο σε βαθμό πολύ μεγαλύτερο από ότι είναι για τα έντομα.. [20,26]

2.5.4. Χλωρδάνη

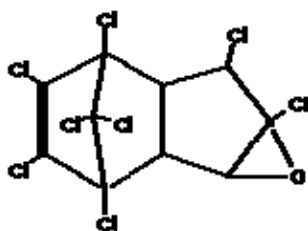


Σχήμα 2.22. Χλωρδάνη

- ◆ Στοιχεία ταυτοποίησης
CAS: No 57-74-9, όνομα κατά IUPAC 4,7-Methano-1h-indene, 1,2,4,5,6,7,8,8 octachloro-2,3,3a,4,7,7a-hexahydro άλλη ονομασία chlordane cis και trans εναντιοισομερή
- ◆ Συνήθης φυσική μορφή: υγρό ωχρής απόχρωσης
- ◆ Χημικός τύπος: $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_8$
- ◆ Μοριακό βάρος: 409.76 g/mol
- ◆ Σημείο ζέσεως: αποσυντίθεται στους 175°C (25°C , 100 kPa)
- ◆ Συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη-νερό: LogK_{ow} 6.26

- ◆ Παραγωγή
Αρχικά από την εταιρία Chevron, η οποία διέθετε την ουσία σε μορφή λευκής σκόνης αναμιγμένη με ρευστοποιητές. Λόγω των ρευστοποιητών, όταν η σκόνη διαλυτοποιηθεί σε νερό, σχηματίζεται υγρό διάλυμα ωχρού χρώματος.
- ◆ Χρήση
Ως εντομοκτόνο και ενάντια σε τερμίτες και μυρμήγκια. Έχει χρησιμοποιηθεί σε καλλιέργειες καλαμποκιού και λεμονιών, αλλά και σε οικιακούς κήπους.
- ◆ Ιδιότητες
Ιδιαίτερα έμμονος στο έδαφος ρύπος, απορροφάται ισχυρά από τα στερεά υλικά της επιφάνειας του εδάφους, όπου μπορεί να παραμείνει ακόμα και έως 20 χρόνια και δεν μεταφέρεται εύκολα στον υδροφόρο ορίζοντα. Διασπάται ελάχιστα. Τοξική και καρκινογόνος ουσία για τα ζώα και τον άνθρωπο. Μεταλλαξιόγonos για τα ζώα. Η παραγωγή και χρήση της έχει απαγορευθεί σε πολλές χώρες.
- ◆ Επιπτώσεις στην υγεία
Προκαλεί βλάβες στο συκώτι καθώς και στο νευρικό και πεπτικό σύστημα των ζώων και του ανθρώπου. Δηλητηρίαση από χλωρδάνη προκαλεί πονοκέφαλο, προβλήματα όρασης, σύγχυση, έμετο και άλλα συμπτώματα. Πρόσφατες έρευνες έχουν συνδέσει τη χλωρδάνη με πρόκληση καρκίνου του προστάτη και του στήθους. Δεν είναι εξακριβωμένη η επίδραση της χλωρδάνης στην αναπαραγωγική ικανότητα του ανθρώπου και στην πρόκληση γενετικών μεταλλάξεων, όμως αντίστοιχα πειράματα σε ζώα έδειξαν ότι προκαλεί γενετικές μεταλλάξεις σε αυτά, σε περίπτωση που τα νεογνά έχουν εκτεθεί σε χλωρδάνη πριν ή μετά τη γέννησή τους. [10,20,22]

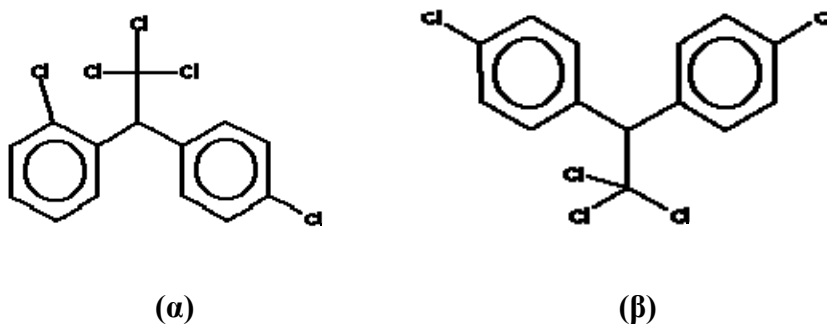
2.5.5. oxy-Χλωρδάνη



Σχήμα 2.23. oxy-chlordane

- ◆ Στοιχεία ταυτοποίησης
CAS: Νο 26880-48-8, όνομα κατά IUPAC 2,5-Methano-2h-indeno[1,2 b]oxirene, 2,3,4,5,6,6a,7,7-octachloro-1a,1b,5,5a,6,6a-hexahydro, άλλη ονομασία Octachlor epoxide, Oxychlordan.
- ◆ Χημικός τύπος: $C_{10}H_4Cl_8O$
- ◆ Μοριακό βάρος: 424 g/mol
- ◆ Συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη-νερό: LogK_{ow} 5.48

2.5.6. Διγλωροδιφαινυλοτριγλωροαιθάνιο- DDT

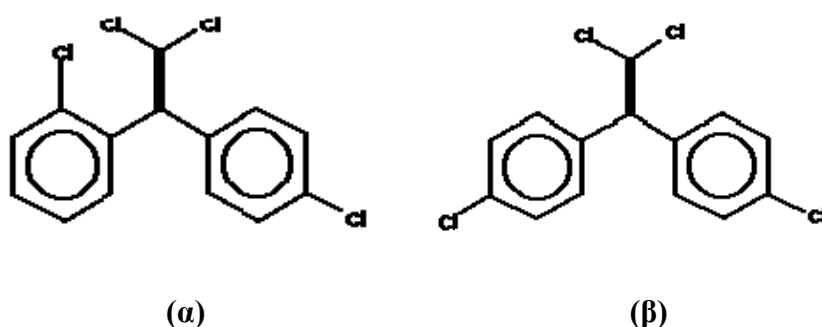


Σχήμα 2.24. (α) 2,4' DDT, (β) 4,4' DDT

- ◆ Στοιχεία ταυτοποίησης
2,4' DDT: CAS No 789-02-6, όνομα κατά IUPAC 1,1,1-Trichloro-2-(2-chlorophenyl)-2-(4-chlorophenyl)ethane, άλλες ονομασίες o,p'-DDT, 2,4' DDT.
4,4' DDT: CAS No 50-29-3, όνομα κατά IUPAC 1,1,1-Trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane, άλλες ονομασίες p,p'-DDT, 4,4' DDT, Azotox.[24]
- ◆ Συνήθης φυσική μορφή: άχρωμα γραμμικά κρυσταλλικά στερεά σε μορφή θραυσμάτων ή βελονών
- ◆ Χημικός τύπος: $C_{14}H_9Cl_5$
- ◆ Μοριακό βάρος: 354.49 g/mol
- ◆ Σημείο ζέσεως
2,4' DDT: 346°C (25 °C, 100 kPa)
4,4' DDT: 383, 2°C (25 °C, 100 kPa)
- ◆ Συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη-νερό: LogK_{ow} 6.79

- ◆ Παραγωγή
Από χλωροβενζόλιο και τριχλωροακεταλδεΐδη (chlorobenzene, trichloroacetaldehyde).[26] Το DDT συντέθηκε για πρώτη φορά το 1874 από τον Othmar Zeidler, αλλά η ιδιότητά του ως εντομοκτόνο ανακαλύφθηκε το 1939 από τον Σουηδό επιστήμονα Paul Hermann Müller, στον οποίο απονεμήθηκε το 1948 το βραβείο Νόμπελ στην φυσιολογία και φαρμακευτική.
- ◆ Χρήση:
Έλεγχος φορέων ασθενειών και συγκεκριμένα έλεγχος αρθρόποδων. Αρθρόποδα καλούνται τα έντομα που μεταδίδουν ιούς, βακτήρια ή παράσιτα και προκαλούν ασθένειες στον άνθρωπο και τα ζώα. Τέτοια είναι για παράδειγμα τα κουνούπια, οι σκόροι, οι μύγες tsetse. Έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως κατά τον δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο, και έκτοτε, για την καταπολέμηση της ελονοσίας, του τύφου και άλλων ασθενειών που οφείλονται στα αρθρόποδα. Η χρήση του για γεωργικούς σκοπούς έχει απαγορευθεί στις περισσότερες ανεπτυγμένες χώρες και επιτρέπεται, υπό περιορισμούς από τη συνθήκη της Στοκχόλμης, μόνο για τον έλεγχο των ασθενειών που προκαλούνται από αρθρόποδα .
- ◆ Ιδιότητες
Εντονοκτόνο, προσβάλλει το νευρικό σύστημα των εντόμων και οδηγεί σε σπασμούς και θάνατο. Είναι έμμονος οργανικός ρύπος με χρόνο παραμονής στο έδαφος από 2 έως 15 χρόνια. Μεταβολίζεται προς dichlorodiphenyldichloroethylene (DDE), το οποίο μεταβολίζεται προς dichlorodiphenyldichloroethane (DDD). Τα DDE και DDD είναι περισσότερο τοξικές, έμμονες και επικίνδυνες ενώσεις από το DDT. Το DDT έχει χαρακτηριστεί μέτρια τοξική ένωση. Είναι πιθανή καρκινογόνος για τον άνθρωπο ουσία.
- ◆ Επιπτώσεις στην υγεία
Έχουν αναφερθεί περιπτώσεις όπου έχει προκαλέσει ηπατίτιδα και καρκινογενέσεις σε ζώα, άσθμα σε ανθρώπους, Επιδημιολογικές ενώσεις δείχνουν ότι μπορεί να οφείλεται για πρόωρες γεννήσεις, για γεννήσεις νεογνών χαμηλού σωματικού βάρους και για τη διακοπή της γαλουχίας. [20]

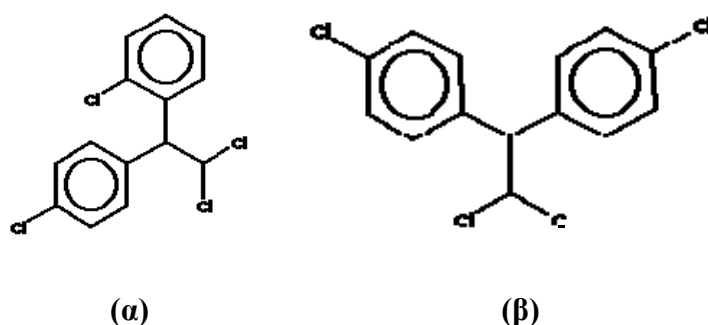
2.5.7. DDE



Σχήμα 2.25. (α) 2,4' DDE, (β) 4,4' DDE

- ◆ Στοιχεία ταυτοποίησης
2,4' DDE: CAS No 3424-82-6, όνομα κατά IUPAC 1,1-Dichloro-2-(o-chlorophenyl)-2-(p-chlorophenyl)ethene, άλλες ονομασίες o,p'-DDE, 2,4' DDE, Mitotane.
4,4' DDE: CAS No 72-55-9, όνομα κατά IUPAC 1,1-Dichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethene, άλλες ονομασίες p,p'-DDE, 4,4' DDE.[24]
- ◆ Χημικός τύπος: $C_{14}H_8Cl_4$
- ◆ Μοριακό βάρος: 318.02 g/mol
- ◆ Σημείο ζέσεως
2,4' DDE: 351,5°C (25 °C, 100 kPa)
4,4' DDE: 350,6°C (25 °C, 100 kPa)
- ◆ Συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη-νερό: LogK_{ow} 6
- ◆ Ιδιότητες
Μεταβολίτης του DDT . Συγκεκριμένα προέρχεται από την αφυδραλογόνωση του DDT.
- ◆ Επιπτώσεις στην υγεία
Βιοσυσσωρεύεται στο λίπος έμβιων όντων. Έχει ανιχνευτεί σε μητρικό γάλα . Μεταβολίζεται προς DDD. Προκαλεί ενδοκρινικές διαταραχές. Τοξική ένωση.[20]

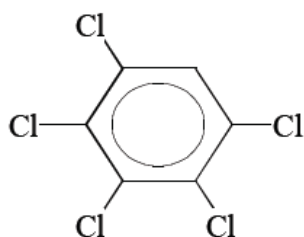
2.5.8. DDD



Σχήμα 2.26. (α) 2,4' DDD, (β) 4,4' DDD

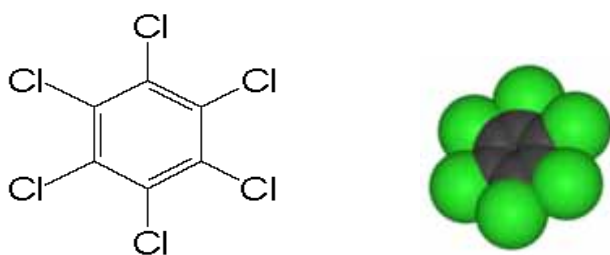
- ◆ Στοιχεία ταυτοποίησης
2,4' DDD: CAS No 53-19-0, όνομα κατά IUPAC 1-Chloro-2-[2,2-dichloro-1-(4-chlorophenyl)ethyl]benzene, άλλες ονομασίες o,p'-DDD, 2,4' DDD.
4,4' DDD: CAS No 72-54-8, όνομα κατά IUPAC 1-Chloro-4-[2,2-dichloro-1-(4-chlorophenyl)ethyl]benzene, άλλες ονομασίες p,p'-DDD, 4,4' DDD.
- ◆ Συνήθης φυσική μορφή: άχρωμο κρυσταλλικό στερεό.
- ◆ Χημικός τύπος: C₁₄H₁₀Cl₄
- ◆ Μοριακό βάρος: 320.04 g/mol
- ◆ Σημείο ζέσεως
2,4' DDD: 349,4°C (25 °C, 100 kPa)
4,4' DDD: 383,4°C (25 °C, 100 kPa)
- ◆ Συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη-νερό: LogK_{ow} 5.87
- ◆ Παραγωγή
Αρχικά από την εταιρεία Bristol Myers Squibb SpA, αλλά χαρακτηρίζεται ως «ορφανό» φάρμακο λόγω του περιορισμένου αριθμού ασθενών που χρειάζονται την χορήγησή του.
- ◆ Ιδιότητες
Μεταβολίτης του DDE. Χρησιμοποιείται για την θεραπεία της σπάνιας ασθένειας adrenocortical carcinoma.
- ◆ Επιπτώσεις στην υγεία
Βιοσυσσωρεύεται στο λίπος έμβιων όντων. Πιθανά καρκινογόνος ένωση για τον άνθρωπο, προκαλεί διαταραχές του ενδοκρινικού συστήματος. [20, 24]

2.5.9. Πενταχλωροβενζόλιο



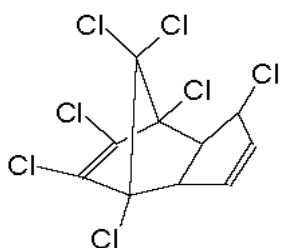
Σχήμα 2.27. Πενταχλωροβενζόλιο

- ◆ Στοιχεία ταυτοποίησης
CAS: No 608-93-5, όνομα κατά IUPAC Pentachlorobenzene, άλλη ονομασία PeCB.
- ◆ Συνήθης φυσική μορφή: άχρωμο γραμμικό κρυσταλλικό στερεό
- ◆ Χημικός τύπος: C_6HCl_5
- ◆ Μοριακό βάρος: 250.14 g/mol
- ◆ Σημείο ζέσεως: 277°C (25 °C, 100 kPa)
- ◆ Συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη-νερό: LogK_{ow} 5.19
- ◆ Πηγές
Παραπροϊόν αντιδράσεων χλωρίωσης στη βιομηχανία. Τχνη της ένωσης έχουν παρατηρηθεί σε ευρεία κλίμακα σε διεργασίες ατελούς καύσης τόσο σε βιομηχανικό επίπεδο όσο και σε οικιακό (π.χ. καύση απορριμμάτων)
- ◆ Χρήση:
Ως χημικό ενδιάμεσο στην παραγωγή του μυκητοκτόνου (fungicide) quintozene. Αποτελεί ακαθαρσία των σκευασμάτων αυτού του μυκητοκτόνου και εισέρχεται στο περιβάλλον μόνο λόγω της χρήσης του quintozene. Στο παρελθόν είχε χρησιμοποιηθεί ως συστατικό μίγματος χλωροβενζολίων για τη μείωση του ιξώδους των PCBs που χρησιμοποιούνταν σε ηλεκτρολογικό εξοπλισμό,
- ◆ Ιδιότητες
Μυκητοκτόνο. Ο χρόνος παραμονής του στο έδαφος κυμαίνεται από 0,5 έως 1 χρόνο.
- ◆ Επιπτώσεις στην υγεία
Πιθανά καρκινογόνο για το άνθρωπο. [27]

2.5.10. Εξαχλωροβενζόλιο**Σχήμα 2.28.** Εξαχλωροβενζόλιο

- ◆ Στοιχεία ταυτοποίησης
CAS: No 118-74-1, όνομα κατά IUPAC Hexachlorobenzene, άλλη ονομασία Perchlorobenzene, HCB.
- ◆ Συνήθης φυσική μορφή: άχρωμο γραμμικό κρυσταλλικό στερεό σε μορφή βελονών.
- ◆ Χημικός τύπος: C_6Cl_6
- ◆ Μοριακό βάρος: 284.80 g/mol
- ◆ Σημείο ζέσεως: 231°C (25 °C, 100 kPa)
- ◆ Συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη-νερό: LogK_{ow} 5.86
- ◆ Χρήση:
Ως μυκητοκτόνο (fungicide) σε φυτά, καρπούς και σπόρους. Στο παρελθόν έχει χρησιμοποιηθεί σε πυροτεχνήματα και συνθετικό καουτσούκ.
- ◆ Ιδιότητες
Μυκητοκτόνο, πιθανά καρκινογόνο για τον άνθρωπο, τοξικό, προκαλεί τερατογενέσεις. Ο χρόνος παραμονής του στο έδαφος κυμαίνεται από 3 έως 6 χρόνια.
- ◆ Επιπτώσεις στην υγεία
Χρόνια έκθεση στην ένωση προκαλεί δερματικά προβλήματα (αποχρωματισμό δέρματος), βλάβες στο συκώτι, τα οστά και τον θυρεοειδή, απώλεια μαλλιών. Προκαλεί καρκίνο του συκωτιού και των νεφρών στα ζώα, πιθανά καρκινογόνο για το άνθρωπο. [20]

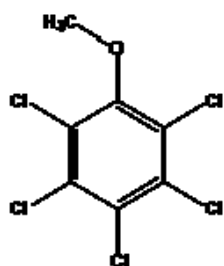
2.5.11. Επταχλωροβενζόλιο



Σχήμα 2.29. Επταχλωροβενζόλιο

- ◆ Στοιχεία ταυτοποίησης
CAS: No 76-44-8, όνομα κατά IUPAC Heptachlor.
- ◆ Συνήθης φυσική μορφή: άχρωμο κρυσταλλικό στερεό.
- ◆ Χημικός τύπος: $C_{10}H_5Cl_7$
- ◆ Μοριακό βάρος: 373.32 g/mol
- ◆ Σημείο ζέσεως: 135-145°C (25 °C, 100 kPa)
- ◆ Συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη-νερό: LogK_{ow} 5.86
- ◆ Χρήση
Ως εντομοκτόνο για την καταπολέμηση των τερμιτών και άλλων εντόμων του εδάφους.
- ◆ Ιδιότητες
Εντομοκτόνο, τοξικό. Είναι ένωση παρόμοιων ιδιοτήτων με τη χλωρδάνη. Στα έντομα και τα θηλαστικά μεταβολίζεται προς το αντίστοιχο εποξειδίο του (heptachlor epoxide). Το εποξειδίο αυτό συναντάται και στη φύση και είναι πιο ενεργή ένωση από το αρχικό επταχλωροβενζόλιο. [20]

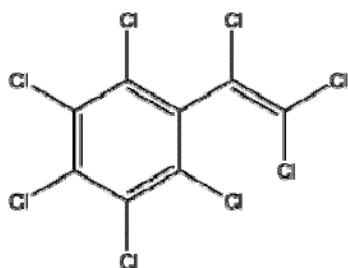
2.5.12. Pentachloroanisole



Σχήμα 2.30. Pentachloroanisole

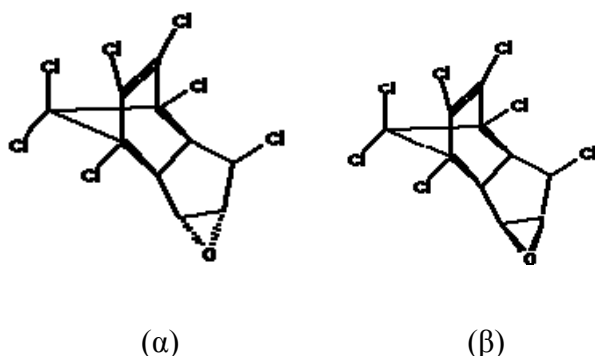
- ◆ Στοιχεία ταυτοποίησης: CAS: No 1825-21-4, όνομα κατά IUPAC 1,2,3,4,5-pentachloro-6-methoxybenzene
- ◆ Συνήθης φυσική μορφή: λευκό κρυσταλλικό στερεό σε μορφή βελόνων
- ◆ Χημικός τύπος: $C_7H_3Cl_5O$
- ◆ Μοριακό βάρος: 280 g/mol
- ◆ Συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη-νερό: LogK_{ow} 5.3
- ◆ Πηγές: Στο περιβάλλον απαντάται ως προϊόν διάσπασης συναφών χλωριωμένων αρωματικών ενώσεων όπως είναι η πενταχλωροφαινόλη και το πενταχλωρονιτροβενζόλιο
- ◆ Επιπτώσεις στην υγεία: Πιθανά καρκινογόνος ένωση. [24]

2.5.13. Octachlorostyrene



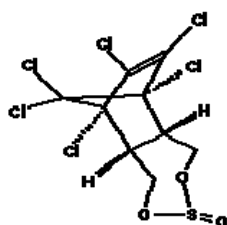
Σχήμα 2.31. Octachlorostyrene

- ◆ Στοιχεία ταυτοποίησης: CAS: No 29082-74-4, όνομα κατά IUPAC 1,2,3,4,5-pentachloro-6-(1,2,2-trichloroethenyl)benzene, άλλη ονομασία Octachlorostyrene
- ◆ Χημικός τύπος: C_8Cl_8
- ◆ Μοριακό βάρος: 279,7 g/mol
- ◆ Συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη-νερό: LogK_{ow} 7.46
- ◆ Πηγές: Παραπροϊόν διεργασιών που συνδυάζουν ύπαρξη υδρογονανθράκων και χλωρίου σε υψηλές θερμοκρασίες
- ◆ Επιπτώσεις στην υγεία: Πιθανά καρκινογόνος ένωση. [27]

2.5.14. cis, trans-Heptachloroepoxide

Σχήμα 2.32. (α) cis, (β) trans-Heptachloroepoxide

- ◆ Στοιχεία ταυτοποίησης: CAS: No 1024-57-3, όνομα κατά IUPAC 1,2,3,4,5 pentachloro-6-(1,2,2-trichloroethenyl)benzene, άλλη ονομασία Heptachloroepoxide
- ◆ Συνήθης φυσική μορφή: λευκή κρυσταλλική σκόνη
- ◆ Χημικός τύπος: C₁₀H₅Cl₇O
- ◆ Μοριακό βάρος: 389,3 g/mol
- ◆ Σημείο ζέσεως: 439°C (25 °C, 100 kPa)
- ◆ Συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη-νερό: LogK_{ow} 4.56
- ◆ Πηγές: Προϊόν διάσπασης του επταχλωροβενζολίου από βακτήρια. Πιθανότερο να απαντηθεί στο περιβάλλον από ότι το heptachlor
- ◆ Επιπτώσεις στην υγεία: Πιθανά καρκινογόνος ένωση για τον άνθρωπο. [27]

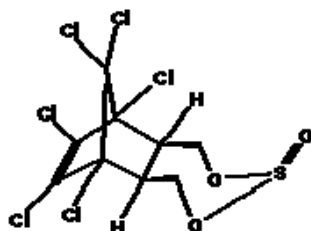
2.5.15. Endosulfane I

Σχήμα 2.33. Endosulfane I

- ◆ Στοιχεία ταυτοποίησης: CAS: No 959-98-8, όνομα κατά IUPAC endo-1,4,5,6,7,7-Hexachloro-5-norbornene-2,3-dimethanol cyclic sulfite, άλλη ονομασία Endosulfane I, Endosulfane alpha

- ◆ Συνήθης φυσική μορφή: καφέ κρυσταλλικό στερεό
- ◆ Χημικός τύπος: $C_9H_6Cl_6O_3S$
- ◆ Μοριακό βάρος: 407 g/mol
- ◆ Σημείο ζέσεως: 381°C (25 °C, 100 kPa)
- ◆ Συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη-νερό: LogK_{ow} 3.5.
- ◆ Επιπτώσεις στην υγεία: Επηρεάζει το νευρικό σύστημα έμβιων όντων. Πιθανά καρκινογόνος ένωση για τον άνθρωπο. [11]

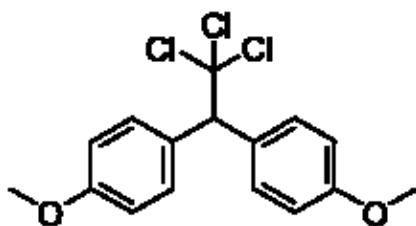
2.5.16. Endosulfane II



Σχήμα 2.34. Endosulfane II

- ◆ Στοιχεία ταυτοποίησης: CAS: No 33213-65-9, όνομα κατά IUPAC endo-1,4,5,6,7,7-Hexachloro-5-norbornene-2,3-dimethanol cyclic sulfite, άλλη ονομασία Endosulfane II, Endosulfane beta
- ◆ Συνήθης φυσική μορφή: καφέ κρυσταλλικό στερεό
- ◆ Χημικός τύπος: $C_9H_6Cl_6O_3S$
- ◆ Μοριακό βάρος: 407 g/mol
- ◆ Σημείο ζέσεως: 381°C (25 °C, 100 kPa)
- ◆ Συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη-νερό: LogK_{ow} 4.15
- ◆ Επιπτώσεις στην υγεία: Επηρεάζει το νευρικό σύστημα έμβιων όντων. Πιθανά καρκινογόνος ένωση για τον άνθρωπο. [11]

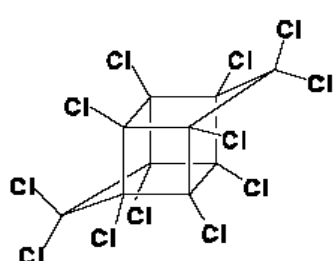
2.5.17. Methoxychlore



Σχήμα 2.35. Methoxychlore

- ◆ Στοιχεία ταυτοποίησης: CAS: No 33213-65-9, όνομα κατά IUPAC 1,1,1-Trichloro-2,2-bis(4-methoxyphenyl)ethane, άλλες ονομασίες Dimethoxy-DDT, Methoxy-DDT
- ◆ Χημικός τύπος: $C_{16}H_{15}Cl_3O_2$
- ◆ Μοριακό βάρος: 345.65 g/mol
- ◆ Σημείο ζέσεως: 381°C (25 °C, 100 kPa)
- ◆ Συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη-νερό: LogK_{ow} 5.67
- ◆ Επιπτώσεις στην υγεία: Δεν θεωρείται καρκινογόνος ένωση για τον άνθρωπο. Το αμερικάνικο πρακτορείο προστασίας περιβάλλοντος (EPA) προειδοποιεί ότι έκθεση στην ουσία άνω του ανώτερου επιτρεπτού ορίου των 40 ppb (Maximum Contaminant Level) προκαλεί ενδοκρινικές και νευρικές διαταραχές. [20]

2.5.18. Mirex

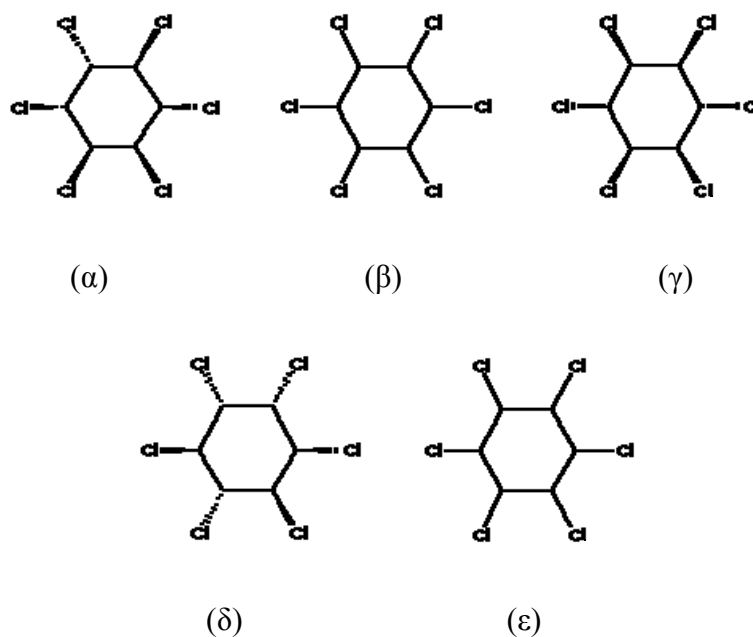


Σχήμα 2.36. Mirex

- ◆ Στοιχεία ταυτοποίησης: CAS: No 2385-85-5, όνομα κατά IUPAC dodecachloropentacyclo[5.3.0.0.2,6.0.3,9.0.4,8]decane, άλλες ονομασίες Mirex, Perchloropentacyclodecane
- ◆ Συνήθης φυσική μορφή: άχρωμο κρυσταλλικό στερεό.
- ◆ Χημικός τύπος: $C_{10}Cl_{12}$

- ◆ Μοριακό βάρος: 545.55 g/mol
- ◆ Σημείο ζέσεως: αποσυντίθεται στους 525°C (25 °C, 100 kPa)
- ◆ Συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη-νερό: LogK_{ow} 7.01
- ◆ Παραγωγή: Συντέθηκε για πρώτη φορά το 1946 από τον Prins, αλλά δεν χρησιμοποιήθηκε με τη μορφή του ως εντομοκτόνο μέχρι το 1955. Είναι προϊόν του διμερισμού του εξαχλωροκυκλοπενταδιενίου (hexachlorocyclopentadiene) παρουσία χλωριδίου του αλουμινίου (aluminium chloride).
- ◆ Χρήση:
Ως εντομοκτόνο για την καταπολέμηση των τερμιτών και μυρμηγκιών. Έχει χρησιμοποιηθεί επίσης ως επιβραδυντικό υλικό για τη φωτιά σε ηλεκτρικό εξοπλισμό, στο καουτσούκ, σε βαφές και αλλού. Η παραγωγή και χρήση του έχει απαγορευθεί στις περισσότερες ανεπτυγμένες χώρες.
- ◆ Ιδιότητες
Εντομοκτόνο, επιβραδυντικό φωτιάς. Πλήρως χλωριωμένη οργανική ένωση. Μεταβολίζεται προς φωτομιρέξ και κερόνη (photomirex, kerone). Χαρακτηρίζεται ως μέτρια τοξική ένωση, έχει αποδειχθεί καρκινογόνος για τα ζώα. [20]

2.5.19. Hexachlorocyclohexane (HCH). Στερεοϊσομερή α, β, γ, δ, ε



Σχήμα 2.37. (α) α-HCH, (β) β- HCH, (γ) γ- HCH, (δ) δ- HCH, (ε) ε- HCH [24]

- ◆ Στοιχεία ταυτοποίησης: όνομα κατά IUPAC 1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane, άλλες ονομασίες HCH, Lindane
α-HCH: CAS No 319-84-6,
β-HCH: CAS No 319-85-7
γ-HCH: CAS No 58-89-9
δ-HCH: CAS No 319-86-8
ε-HCH: CAS No 6108-10-7 [29]
- ◆ Χημικός τύπος: $C_6H_6Cl_6$
- ◆ Μοριακό βάρος: 290.82 g/mol
- ◆ Σημείο ζέσεως: 430.5°C (25 °C, 100 kPa)
- ◆ Παραγωγή: Το εξαχλωροκυκλοεξάνιο ως μίγμα στερεοϊσομερών συντέθηκε και καταχωρήθηκε ως αγροτικό εντομοκτόνο για πρώτη φορά τη δεκαετία του 1940, ενώ το 1951 εγκρίθηκε από την διεύθυνση Τροφίμων και Φαρμάκων των Η.Π.Α. (Food and Drug Administration, USA) για φαρμακευτική χρήση ενάντια σε ψείρες και κόνιδες.
- ◆ Χρήση:
- ◆ Κυρίως ως εντομοκτόνο. Στο παρελθόν είχε χρησιμοποιηθεί για φαρμακευτική χρήση ενάντια σε ψείρες και κόνιδες.
- ◆ Ιδιότητες
Εντομοκτόνο, νευροτοξίνη. Μόνο το γ-HCH είναι αποτελεσματικό ως εντομοκτόνο. Ωστόσο κατά την παραγωγή του παράγονται ποσότητες και των υπόλοιπων στερεοϊσομερών τα οποία είναι περισσότερο σταθερά από το γ-HCH και διασπώνται πολύ αργά για αυτό και χαρακτηρίζονται ως περισσότερο έμμονες ενώσεις. Λόγω της ύπαρξης των περισσότερο έμμονων α, β, δ, ε στερεοϊσομερών της ένωσης έχει απαγορευτεί η χρήση μη ραφινρισμένου HCH. Το ραφινρισμένο HCH αποτελείται κατά 99% από γ-HCH και έχει γίνει ευρέως γνωστό με το εμπορικό όνομα Lindane. Στη Σουηδία το εμπορικό σκεύασμα Lindane είχε χρησιμοποιηθεί ως αντικατάστατο του DDT [18]
- ◆ Επιπτώσεις στην υγεία: Νευροτοξίνη. Το 2004 ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας ανακοίνωσε ότι το σκεύασμα Lindane (κυρίως γ-HCH) δεν είναι καρκινογόνο για τον άνθρωπο. [20]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΡΥΠΩΝ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ

3.1. Εισαγωγή

Η δειγματοληψία από την ατμόσφαιρα περιλαμβάνει τη συλλογή ατμοσφαιρικών ρύπων ή ατμοσφαιρικού αέρα από μια περιοχή. Ο σκοπός μιας τέτοιας δειγματοληψίας μπορεί να είναι:

- ◆ Παρακολούθηση (monitoring) της ατμοσφαιρικής ρύπανσης μιας περιοχής και ο προσδιορισμός της ποιότητας της ατμόσφαιρας, ιδιαίτερα των κατοικημένων περιοχών.
- ◆ Προσδιορισμός της επίδρασης διαφόρων πηγών εκπομπής στην ποιότητα της ατμόσφαιρας μιας περιοχής, διάκριση φυσικών και ανθρωπογενών πηγών, ταυτοποίηση και ποσοστοποίηση των πηγών εκπομπής.
- ◆ Μελέτη των μηχανισμών αντίδρασης, σχηματισμού και διασποράς των ρύπων στην ατμόσφαιρα.
- ◆ Συλλογή στοιχείων για χρήση στην επιλογή των κατάλληλων μέτρων για τον περιορισμό της ατμοσφαιρικής ρύπανσης μιας περιοχής.

Η δειγματοληψία γενικά πρέπει να πληροί τις ακόλουθες απαιτήσεις:

- ◆ Συλλογή αντιπροσωπευτικού δείγματος (μεμονωμένο, σύνθετο, ολοκληρωμένο δείγμα).
- ◆ Να μην αλλοιώνεται η σύσταση του δείγματος.
- ◆ Να είναι επαναλήψιμη και να οδηγεί σε συγκρίσιμα αποτελέσματα
- ◆ Να είναι η απλούστερη και οικονομικότερη δυνατή. [2]

Ο σκοπός της δειγματοληψίας αποτελεί τη βάση για τον σχεδιασμό της, δηλαδή την επιλογή της θέσης, της διάρκειας και της συχνότητάς της. Ο βασικός στόχος της κάθε δειγματοληψίας είναι αναμφισβήτητα η συλλογή αντιπροσωπευτικού δείγματος, καθώς κανένα αναλυτικό αποτέλεσμα, ανεξάρτητα από την ακρίβεια και την

ευαισθησία της μεθόδου που εφαρμόζεται, δεν είναι χρήσιμο αν το δείγμα που αναλύεται δεν είναι αντιπροσωπευτικό. Συγκεκριμένα για τον έλεγχο της ρύπανσης της ατμόσφαιρας, ο στόχος αυτός δεν είναι πάντοτε εύκολο να επιτευχθεί. Αυτό οφείλεται στο ότι η αντιπροσωπευτικότητα του δείγματος είναι συνάρτηση τόσο του είδους του συλλεγόμενου ρύπου, όσο και της επίδρασης διαφόρων παραγόντων. Γενικά η σύσταση του αέρα σε ένα συγκεκριμένο σημείο εξαρτάται από τις υπάρχουσες πηγές εκπομπής ρύπων, τη συγκέντρωση και το χρόνο παραμονής των ρύπων στην ατμόσφαιρα, από μετεωρολογικούς και τοπογραφικούς παράγοντες.

Ακολούθως εξετάζονται οι πιο σημαντικοί παράγοντες για την λήψη αντιπροσωπευτικών δειγμάτων από την ατμόσφαιρα.

3.2. Σημαντικοί παράγοντες για την λήψη αντιπροσωπευτικών δειγμάτων έμμονων οργανικών ρύπων από την ατμόσφαιρα.

3.2.1.Μετεωρολογικοί παράγοντες

Τα φαινόμενα που παρουσιάζονται στην ατμόσφαιρα από μετεωρολογικούς παράγοντες παίζουν σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα. Οι μετεωρολογικές παράμετροι που έχουν τη μεγαλύτερη επίδραση στη σύσταση του ατμοσφαιρικού αέρα είναι η άπνοια, η διεύθυνση, η ταχύτητα και οι απότομες μεταβολές της ταχύτητας του ανέμου, η θερμοκρασιακή αναστροφή και η βροχή. Σε μικρότερο βαθμό επιδρούν η θερμοκρασία, η υγρασία και η ηλιακή ακτινοβολία.

Η καταγραφή των μετεωρολογικών συνθηκών που επικρατούν κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας, ή η εξαγωγή ενός μέσου όρου των τιμών των διαφόρων παραμέτρων στην περίπτωση δειγματοληψίας μεγάλης διάρκειας, είναι απαραίτητη για τη σωστή εκτίμηση των αποτελεσμάτων.

3.2.2.Τοπογραφικοί παράγοντες

Οι τοπογραφικοί παράγοντες μιας περιοχής αποτελούν βασικά κριτήρια για την επιλογή της κατάλληλης θέσης δειγματοληψίας. Η επιλογή της κατάλληλης θέσης

δειγματοληψίας γίνεται με γνώμονα τη βασική προϋπόθεση ότι η συσκευή δειγματοληψίας θα θεωρείται ως ο φυσικός αποδέκτης των ρύπων.

Τα τοπογραφικοί κριτήρια διακρίνονται γενικά σε δυο κατηγορίες:

- ◆ Κριτήρια για τη σωστή τοποθέτηση μεμονωμένων δειγματοληπτών
Παρόλο που δεν έχουν καθοριστεί πρότυπες διαδικασίες για τη σωστή τοποθέτηση των συσκευών δειγματοληψίας, υπάρχουν ορισμένοι γενικοί κανόνες. Οι κυριότεροι είναι ότι:
 - Η τοποθέτηση της συσκευής δεν πρέπει να γίνει κοντά σε μεγάλες κατασκευές, όπως ψηλά κτίρια
 - Η συσκευή δειγματοληψίας πρέπει να είναι τοποθετημένη σε ύψος τουλάχιστον δυο μέτρων από το έδαφος
 - Το σημείο λήψης ρύπων της συσκευής δεν πρέπει να είναι εκτεθειμένο σε τοπικές πηγές εκπομπής
 - Η συσκευή πρέπει να είναι προστατευμένη από τις καιρικές συνθήκες και άλλους παράγοντες φθοράς (π.χ. τρωκτικά, έντομα) και να διαθέτει απρόσκοπτη παροχή ηλεκτρικού ρεύματος σε περίπτωση που λειτουργεί με ηλεκτρικό ρεύμα.
- ◆ Κριτήρια που αφορούν στην δημιουργία, ανάπτυξη και σωστή λειτουργία δικτύων δειγματοληπτών. Ενδεικτικά, τέτοια κριτήρια είναι η εύρεση κατάλληλης περιοχής για την επιθυμητή έκταση του δικτύου και η δυνατότητα να υπάρχει η κατάλληλη σχετική θέση μεταξύ των συσκευών δειγματοληψίας.

3.2.3. Διάρκεια- συχνότητα δειγματοληψίας

Η διάρκεια και η συχνότητα της δειγματοληψίας εξαρτάται από το σκοπό που αυτή εξυπηρετεί, από τη φύση και τη συγκέντρωση των ρύπων που εξετάζονται και από τις πηγές εκπομπής αυτών. Η διάρκεια μπορεί να κυμαίνεται από μερικά λεπτά έως και ένα έτος, ομοίως η συχνότητα μπορεί να είναι ωριαία έως και ετήσια. Αναφορικά με τους έμμορους οργανικούς ρύπους (POPs), η διάρκεια δειγματοληψίας προκειμένου να ληφθεί αντιπροσωπευτικό δείγμα είναι τουλάχιστον μερικών ωρών. [2,30]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΕΜΜΟΝΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ (POPs-AIR SAMPLING)

4.1. Εισαγωγή

Η δειγματοληψία έμμονων οργανικών ρύπων (POPs) από την ατμόσφαιρα επηρεάζεται από τους ίδιους παράγοντες, μπορεί να έχει τους ίδιους σκοπούς και πρέπει να πληροί τις ίδιες απαιτήσεις όπως και κάθε δειγματοληψία.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι έμμονοι οργανικοί ρύποι χαρακτηρίζονται από την υψηλή χημική τους σταθερότητα, την δυνατότά τους να μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις και να συσσωρεύονται στην τροφική αλυσίδα προκαλώντας σοβαρά προβλήματα υγείας στους ζωντανούς οργανισμούς λόγω των ιδιοτήτων τους (τοξικότητα, καρκινογενείς κ.ά.). Οι παράγοντες αυτοί οδήγησαν στη θέσπιση συνθηκών και οδηγιών διεθνούς ισχύος για τον περιορισμό ή παύση της χρήσης τους. Σημαντικό μέρος των συνθηκών αυτών είναι η παρακολούθηση (monitoring) των POPs, τόσο χρονικά όσο και χωρικά σε επίπεδο μιας περιοχής έως και διηπειρωτικά, και η εκτίμηση ρίσκου ή μοντελοποίηση της κατανομής τους στην ατμόσφαιρα.

Η έρευνα της επιστημονικής κοινότητας προς αυτή την κατεύθυνση περιλαμβάνει:

- ◆ Τη μελέτη παραγόντων που μεταβάλλονται χωρικά και χρονικά, όπως είναι οι εμβαδικές (ambient) πηγές των POPs, η μεταφορά τους και η μελλοντική συμπεριφορά τους στην ατμόσφαιρα, και η ανταλλαγή ρύπων μεταξύ αέρα και επιφάνειας.
- ◆ Τη μελέτη παραγόντων για την πιστοποίηση των μοντέλων που αναπτύσσονται. Τέτοιοι παράγοντες είναι η ευρείας κλίμακας μεταφορά των POPs στην ατμόσφαιρα (long-range atmospheric transport), η σχετική σημασία των πηγών τους και τις ατμοσφαιρικές διεργασίες.[31]

Η δειγματοληψία έμμονων οργανικών ρύπων από την ατμόσφαιρα μπορεί να γίνει με χρήση ενεργών και παθητικών μεθόδων. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια λόγω των απαιτήσεων των διεθνών και ευρωπαϊκών οδηγιών για ανάπτυξη εκτεταμένων δικτύων παρακολούθησης των έμμονων οργανικών ρύπων της ατμόσφαιρας σε αστικές και μη αστικές περιοχές, το ερευνητικό ενδιαφέρον έχει στραφεί στη δυνατότητα χρήσης παθητικών μεθόδων δειγματοληψίας καθώς είναι περισσότερο πρακτικές από τις ενεργές μεθόδους δειγματοληψίας για ατμοσφαιρική παρακολούθηση έμμονων οργανικών ρύπων σε απομακρυσμένες περιοχές αφού δεν απαιτείται παροχή ηλεκτρικού ρεύματος για τη λειτουργία τους και η συνεχή παρακολούθησή τους από τους αναλυτές. Επιπλέον, ο εξοπλισμός των παθητικών μεθόδων δειγματοληψίας είναι περισσότερο οικονομικός, με απλούστερο σχεδιασμό, ενώ διευκολύνουν τη μέτρηση του μέσου όρου των συγκεντρώσεων των παρακολουθούμενων ουσιών σε συνάρτηση με το χρόνο (TWA- time weighted average concentrations) τόσο για χρονικό διάστημα ορισμένων ημερών έως και μηνών. [32]

4.2. Ενεργές μέθοδοι ατμοσφαιρικής δειγματοληψίας POPs (active air sampling of POPs).

Πρόκειται για μεθόδους ατμοσφαιρικής δειγματοληψίας χαμηλού ή υψηλού όγκου. Σε αυτές τις τεχνικές γίνεται αναρρόφηση και εξαναγκασμένη διέλευσή του αέρα, με χρήση αντλίας, από φίλτρο όπου συλλέγονται τα σωματίδια και στη συνέχεια από μέσο ρόφησης όπου συλλέγονται οι αέριοι ρύποι. Αντί του φίλτρου η συσκευή «ενεργούς» δειγματοληψίας μπορεί να διαθέτει πλυντηρίδα, ενώ το ροφητικό μέσο ή παγίδα ρόφησης για τους POPs συνήθως είναι αφρός πολυουρεθάνης (polyurethane foam) και ρητίνες Tenax και XAD.

Οι ενεργές μέθοδοι παρά την ευρεία χρήση τους και την ακρίβειά τους εμφανίζουν πολλά μειονεκτήματα όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθούν για δειγματοληψία POPs. Έχουν απώλεια αναλυτών ως αποτέλεσμα της ατμοποίησης τους (blow-off), απώλεια λόγω του φίλτρου και της παγίδας ρόφησης και τα πρακτικά μειονεκτήματα του ακριβού εξοπλισμού, της απαίτησης της αντλίας για συνεχή παροχή ηλεκτρικής ενέργειας και των εξειδικευμένων χειριστών. Ειδικά η παροχή

ρεύματος και το εξειδικευμένο προσωπικό αποτελούν σοβαρό πρόβλημα σε περίπτωση που επιθυμείται δειγματοληψία σε απόμακρες περιοχές. [32]

4.3. Παθητικές μέθοδοι ατμοσφαιρικής δειγματοληψίας POPs (passive air sampling of POPs).

4.3.1. Εισαγωγή

Τα μειονεκτήματα που εμφανίζουν οι ενεργές μέθοδοι όταν πρόκειται για ατμοσφαιρική δειγματοληψία POPs οδήγησαν στη χρήση ορισμένων «περιβαλλοντικών» μέσων, όπως είναι τα φύλλα και ο κορμός των δέντρων και οι πευκοβελόνες, για την καταγραφή της χωρικής κατανομής των POPs καθώς θεωρήθηκε ότι οι συγκεντρώσεις των POPs σε αυτά αντικατοπτρίζουν τα ατμοσφαιρικά επίπεδα των συγκεκριμένων ρύπων. Ωστόσο παρουσιάστηκαν διάφορα ζητήματα που οδηγούσαν σε αβεβαιότητες όσον αφορά στην ερμηνεία των δεδομένων που συλλέγονταν. Συνεπώς προέκυψε η απαίτηση ανάπτυξης παθητικών μεθόδων ατμοσφαιρικής δειγματοληψίας POPs οι οποίοι θα έπρεπε να είναι:

- ◆ απλές στον σχεδιασμό τους και κατασκευασμένες από απλά υλικά
- ◆ εύχρηστες
- ◆ οικονομικές
- ◆ ευέλικτες στη χρήση τους
- ◆ ικανές να χρησιμοποιηθούν σε πολλές και σε απόμακρες περιοχές ταυτόχρονα, χωρίς παροχή ηλεκτρικού ρεύματος και χωρίς να είναι απαραίτητη η συνεχής παρουσία χειριστών [31]

Οι μέθοδοι παθητικής δειγματοληψίας άρχισαν να αναπτύσσονται κυρίως από τα μέσα της δεκαετίας το 1990 και έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για την μελέτη διαφόρων αναλυτών υγρών δειγμάτων. Όσο αφορά στην ανάλυση υγρών δειγμάτων οι παθητικοί δειγματολήπτες αποδεικνύονται πολύ αποτελεσματικοί επιτρέποντας την ανίχνευση αναλυτών ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (ppb, ppt), ενώ η χρήση τους για ατμοσφαιρική δειγματοληψία διαφόρων ρύπων αποτελεί επίκαιρο ερευνητικό αντικείμενο.[33]

Οι παθητικοί δειγματολήπτες είναι συσσωρευτές χημικών ενώσεων και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για εμβαδικές ή περιοδικές συγκεντρώσεις ρύπων σε ομογενή ή ετερογενή μέσα.[34]. Η λειτουργία τους βασίζεται στην απορρόφηση ή κατανομή των αέρων ουσιών (για ατμοσφαιρική δειγματοληψία) στο μέσο δειγματοληψίας κατά τη φάση της πρόσληψης (uptake phase) και στην αποκατάσταση της ισορροπίας ρόφησης-εκρόφησης αν ο χρόνος έκθεσης του δειγματολήπτη στους ρύπους είναι αρκετός. Το μέσο δειγματοληψίας- υποδοχής πρέπει να έχει μεγάλη συνάφεια με τους ρύπους που εξετάζονται και είναι συνήθως κάποιο πολυμερές. Οι ρύποι διαχωρίζονται από την ατμόσφαιρα και μεταφέρονται στο μέσο υποδοχής με διάχυση μέσω στατικού στρώματος αέρα ή υγρού ανάλογα με το είδος της δειγματοληψίας. [31-32,34-35]

Ανάλογα με τον σχεδιασμό τους και τον τρόπο εμπλουτισμού του μέσου υποδοχής του ρύπου οι παθητικοί δειγματολήπτες διακρίνονται σε:

◆ Διαπερατοί (permeative)

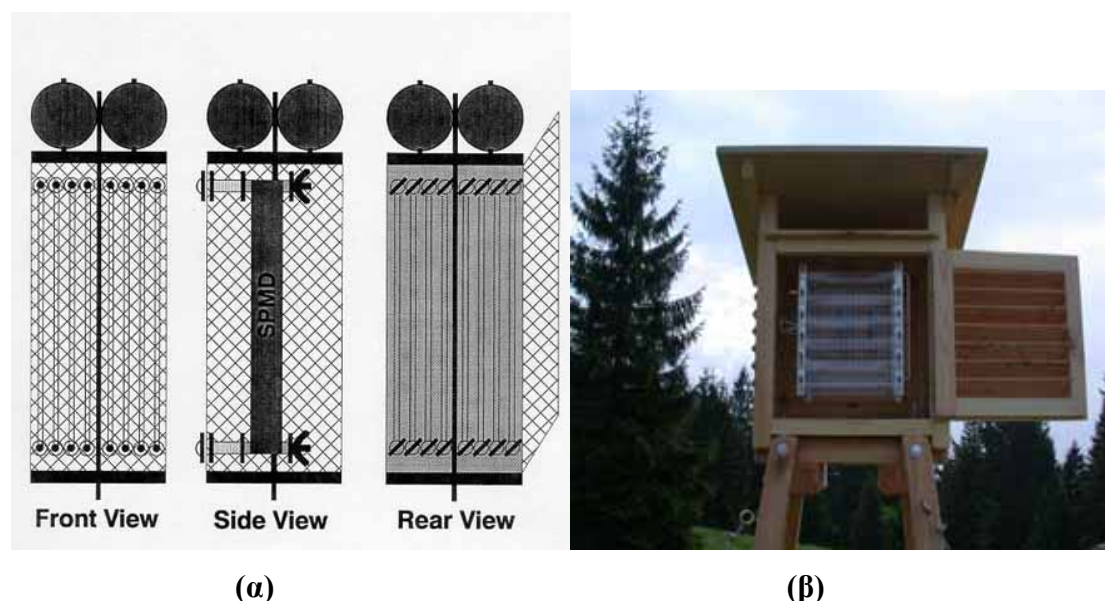
Το μέσο ρόφησης- υποδοχής του ρύπου είναι ημιπερατή μεμβράνη.

◆ Διάχυσης (diffusive)

Το μέσο ρόφησης- υποδοχής του ρύπου δεν είναι ημιπερατή μεμβράνη αλλά πολυμερές υλικό που μπορεί να έχει διάφορες μορφές.[36]

4.3.2. Διαπερατοί παθητικοί δειγματολήπτες (permeative samplers)

Πρόκειται για παθητικούς δειγματολήπτες στους οποίους οι ρύποι διαχωρίζονται από την ατμόσφαιρα μέσω ημιπερατής μεμβράνης. Ο κυριότερος δειγματολήπτης αυτού του είδους είναι οι συσκευές ημιπερατής μεμβράνης (SemiPermeable Membrane Devices, SPMDs). Οι SPMDs αποτελούνται από ένα λεπτό φιλμ συνθετικού ουδέτερου λιπιδίου τριολεΐνης (lipid triolein) που δρα σαν σύστημα διάλυσης και περικλείεται σε σωλήνα λεπτού τοιχώματος πολυεθυλενίου χαμηλής πυκνότητας. Η προετοιμασία του δείγματος που συλλέγεται με SPMDs περιλαμβάνει τη διάλυσή του με μεγάλες ποσότητες οργανικού διαλύτη, τη συμπύκνωσή του και την εφαρμογή σχολαστικών τεχνικών καθαρισμού πριν τη χρωματογραφική ανάλυση. Η πολύπλοκη διαδικασία προετοιμασίας του δείγματος έτσι ώστε να ανακτηθούν οι ρύποι από τη φάση της τριολεΐνης σε συνδυασμό με το υψηλό κόστος, συνιστούν το βασικά μειονεκτήματα της συγκεκριμένης μεθόδου.[37]

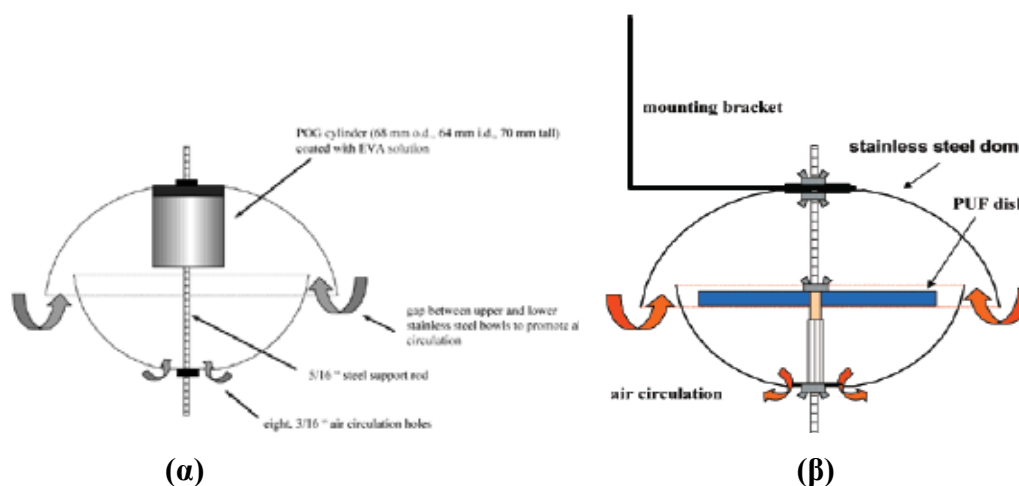


Σχήμα 4.1. (α) Σχηματική απεικόνιση εξοπλισμού συσκευής ημιπερατής μεμβράνης κάθετης τοποθέτησης. Εμπρός, πλάγια και οπίσθια άποψη.

(β) Απεικόνιση της συσκευής SPMD που χρησιμοποιήθηκε για ερευνητικό σκοπό από το Ινστιτούτο Οικολογικής Χημείας του ερευνητικού κέντρου GSF (Μόναχο, Γερμανίας)

4.3.3. Παθητικοί δειγματολήπτες διάχυσης (diffusive samplers)

Στην κατηγορία αυτών των δειγματοληπτών ανήκουν οι δίσκοι αφρού πολουρεθάνης (PolyUrethane Foam disks, PUF), οι γυάλινες συσκευές (π.χ. κύλινδροι) επικαλυμμένες με πολυμερές (Polymer coated Glass, POG), η τεχνική των πευκοβελόνων, η μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (Solid Phase MicroExtraction, SPME) και η χρησιμοποιούμενη σε αυτή την εργασία ροφητική εξαγωγή με μαγνητικούς αναδευτήρες ή παθητική μέθοδος δειγματοληψίας με μαγνητικούς αναδευτήρες (Stir Bar Sorptive Extraction, SBSE).



Σχήμα 4.2. Παραδείγματα παθητικών δειγματοληπτών διάχυσης:
(α) Κύλινδρος επικαλυμμένος με πολυμερές (POGs),
(β) δίσκοι αφρού πολουρεθάνης (PUFs).

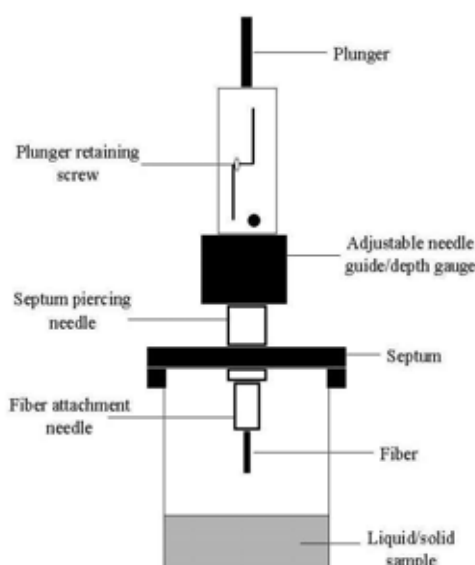
4.3.4. Μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (Solid Phase MicroExtraction, SPME)

Πρόκειται για μέθοδο χωρίς χρήση διαλυτών η οποία αναπτύχθηκε πριν από 10 περίπου χρόνια από τον καθηγητή Pawliszyn και τους συνεργάτες του στο πανεπιστήμιο του Waterloo. Αποτελείται από νήμα (fibre) τηγμένου διοξειδίου του πυριτίου επικαλυμμένο από φιλμ κατάλληλου πολυμερούς. Το νήμα είναι προσαρτημένο κατάλληλα σε σύριγγα, η οποία χρησιμεύει στην προστασία του νήματος κατά την χρήση και την αποθήκευσή του. Το πολυμερές που χρησιμοποιείται συνήθως είναι το PoliDiMethyl Siloxane (PDMS). Το νήμα αποτελεί τη στατική φάση και το πολυμερές το μέσο ρόφησης. Το νήμα εκτίθεται στο υγρό ή αέριο δείγμα και οι αναλυτές διαχέονται προς την επιφάνεια του νήματος και

κατανέμονται στο μέσο ρόφησης ανάλογα με τον συντελεστή κατανομής τους. Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας τα απορροφημένα συστατικά μπορούν να εκροφηθούν θερμικά και να οδηγηθούν σε αέριο χρωματογράφο για περαιτέρω ανάλυση.

Η διαδικασία εξαγωγής ή συλλογής των ρύπων από το δείγμα στην τεχνική αυτή είναι διαδικασία ισορροπίας (equilibrium process) στην οποία οι αναλυτές κατανέμονται μεταξύ του PDMS και της αέριας ή υγρής φάσης του δείγματος. Έρευνες έχουν συνδέσει αυτή την ισορροπία με την ισορροπία ουσιών μεταξύ οκτανόλης-νερού και ο συντελεστής διάχυσης PDMS- νερού ($K_{PDMS/W}$) είναι για κάθε ουσία ανάλογος του αντίστοιχου συντελεστή διάχυσης οκτανόλης-νερού ($K_{O/W}$). Θεωρείται ότι το ίδιο συμβαίνει με τον συντελεστή $K_{PDMS/G}$ όταν το δείγμα είναι αέρια φάση.

Πλεονεκτήματα της SPME είναι η προβλεπόμενη ρόφηση αν είναι γνωστοί οι συντελεστές διάχυσης των ουσιών μεταξύ των δυο φάσεων, η αδράνεια, η απουσία φαινομένων μετατόπισης και η γρήγορη και ήπια εκρόφηση των αναλυτών. Μειονεκτήματα αποτελούν η μειωμένη επιφάνεια του νήματος και άρα η μειωμένη επιφάνεια ροφητικού μέσου, γεγονός που περιορίζει τη χωρητικότητα, και η έλλειψη ποικιλίας νημάτων που να είναι κατάλληλα για δειγματοληψία πολικών ουσιών και ιόντων από υγρά δείγματα. [38]



Σχήμα 4.3. Σχηματική απεικόνιση μιας συσκευής μικροεκχύλισης στερεάς φάσης (SPME).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΕΜΜΟΝΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ TWISTER™

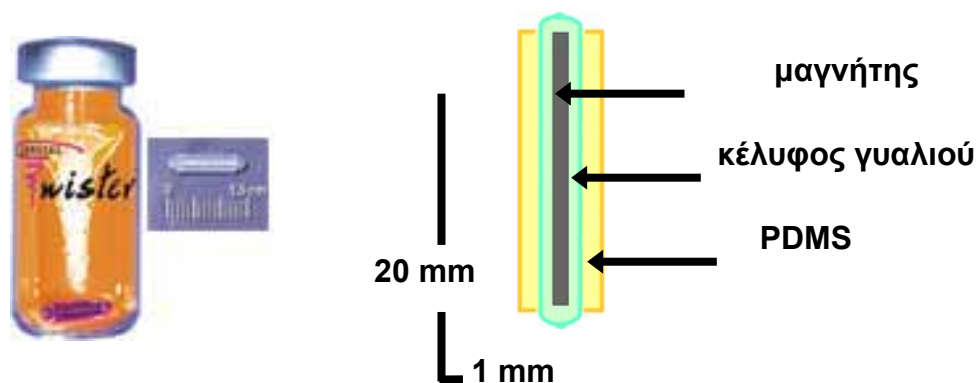
5.1. Εισαγωγή

Βασιζόμενοι στις αρχές της μικροεκχύλιση στερεάς φάσης το 1999 ο Baltussen και οι συνεργάτες του (Baltussen and Co) ανέπτυξαν μια νέα τεχνική παθητικής δειγματοληψίας που χρησιμοποιούσε μαγνητικούς αναδευτήρες σφραγισμένους με απενεργοποιημένο γυαλί και επικαλυμμένους με το πολυμερές υλικό PoliDiMethyl Siloxane (PDMS).[38] Η μέθοδος αυτή ονομάστηκε Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) και αφορούσε δειγματοληψίες από υγρά δείγματα, ενώ οι εμπορικά διαθέσιμοι μαγνητικοί αναδευτήρες που είναι κατάλληλοι για τη συγκεκριμένη μέθοδο κατασκευάζονται μόνο από την εταιρεία Gerstel GmbH & Co KG (Mülheim, Germany) και ονομάζονται Twister™.

5.2. Τύποι Twister™

Οι εμπορικά διαθέσιμοι μαγνητικοί αναδευτήρες Twisters™ που χρησιμοποιούνται στην παθητική μέθοδο δειγματοληψίας SBSE είναι τριών τύπων:

- ♦ Μήκους 10mm, πάχος φάσης PDMS 0,5 mm, όγκος φάσης PDMS 20 μ L
- ♦ Μήκους 20mm, πάχος φάσης PDMS 0,5 mm, όγκος φάσης PDMS 40 μ L
- ♦ Μήκους 20mm, πάχος φάσης PDMS 1,0 mm, όγκος φάσης PDMS 110 μ L [39]



Σχήμα 5.1. Μαγνητικοί αναδευτήρες Twister™

5.3. Ροφητικό μέσο του παθητικού δειγματολήπτη Twister™ (PDMS)

Το PoliDiMethyl Siloxane (PDMS) είναι το πολυμερές που χρησιμοποιείται για την επικάλυψη του μαγνητικού αναδευτήρα και του γυάλινου περιβλήματός του και δρα ως μέσο ρόφησης όπως στην τεχνική SPME. Το PDMS είναι μη πολική ένωση που διασπάται σε αρκετά υψηλότερη θερμοκρασία από αυτή που εφαρμόζεται για τη θερμική εκρόφηση των αναλυτών, με προϊόντα αποσύνθεσης πολύ συγκεκριμένα και χωρίς συνάφεια με τα συνήθως εξεταζόμενα συστατικά του δείγματος. Η επικάλυψη του μαγνητικού αναδευτήρα με το πολυμερές γίνεται αξονικά και ομοιόμορφα.

5.4. Ποσοτικός προσδιορισμός αναλυτών-ρύπων

Η τεχνική SBSE, όπως και η εκχύλιση στερεάς φάσης (SPME), είναι διαδικασία ισορροπίας (equilibrium process) η οποία βασίζεται στην κατανομή των αναλυτών μεταξύ του πολυμερούς PDMS και της αέριας ή υγρής φάσης του δείγματος. Έρευνες έχουν συνδέσει αυτή την ισορροπία με την ισορροπία ουσιών μεταξύ οκτανόλης-νερού και ο συντελεστής διάχυσης PDMS- νερού ($K_{PDMS/W}$) είναι για κάθε ουσία ανάλογος του αντίστοιχου συντελεστή διάχυσης οκτανόλης-νερού ($K_{O/W}$). Θεωρείται ότι το ίδιο συμβαίνει με τον συντελεστή $K_{PDMS/G}$ όταν το δείγμα είναι αέριας φάσης.[38] Σύμφωνα με τον Baltussen η ανάκτηση του αναλυτή από το PDMS σε μια διαδικασία ισορροπίας δίνεται από την εξίσωση:

Εξίσωση 5.1.

$$\frac{m_{PDMS}}{m_0} = \frac{\left(\frac{K_{OW}}{\beta}\right)}{1 + \left(\frac{K_{OW}}{\beta}\right)}$$

Όπου m_{PDMS} , η ποσότητα του αναλυτή που έχει προσροφηθεί στη φάση του PDMS από το δείγμα, m_0 η συνολική ποσότητα του αναλυτή στο υγρό δείγμα, K_{OW} ο συντελεστής διάχυσης οκτανόλης-νερού του αναλυτή και $\beta=V_w/V_s$, όπου V_w, V_s ο όγκος του νερού και του PDMS στο Twister™ αντίστοιχα. [21]

Ο ποσοτικός προσδιορισμός αναλυτών με τη μέθοδο SBSE γίνεται εύκολα με χρήση της εξίσωσης 5.1. όταν πρόκειται για υγρά δείγματα και εφόσον φυσικά είναι γνωστός ο συντελεστή διάχυσης οκτανόλης-νερού ($K_{O/W}$) για κάθε αναλύτη. Σημειώνεται εδώ ότι η παθητική μέθοδος δειγματοληψίας και παρακολούθησης με χρήση μαγνητικών αναδευτήρων Twister™ ονομάζεται SBSE μόνο όταν πρόκειται για υγρά και στερεά δείγματα, για τα οποία έχει έως τώρα χρησιμοποιηθεί ευρέως. Τα στερεά δείγματα, ή τα εκχυλισματά τους, διαλυτοποιούνται σε νερό οπότε πρόκειται ουσιαστικά για υγρό δείγμα.

Όσο αφορά στα αέρια δείγματα εσωτερικού ή εξωτερικού χώρου (ambient, indoor air) η συγκεκριμένη μέθοδος βρίσκεται σε ερευνητικό στάδιο και για αυτό το λόγο δεν χρησιμοποιείται ο όρος SBSE. Στη διεθνή βιβλιογραφία (κυρίως σε άρθρα επιστημονικών περιοδικών) χρησιμοποιείται απλά περιγραφή της μεθόδου και οι μαγνητικοί αναδευτήρες Twister™, αναφέρονται ως νέοι παθητικοί δειγματολήπτες (new passive samplers) ή απλά Twister™. Η παρούσα διπλωματική εργασία εστιάζει στην βελτιστοποίηση ορισμένων παραμέτρων της ατμοσφαιρικής παρακολούθησης έμμονων οργανικών ρύπων (POPs) με χρήση Twister™ και για αυτό το λόγο η μέθοδος αναφέρεται ως *μέθοδος ατμοσφαιρικής παρακολούθησης POPs με Twister™*. Ο ποσοτικός προσδιορισμός αναλυτών αέριων δειγμάτων με τη παθητική μέθοδο με χρήση Twister™ δεν μπορεί να γίνει με χρήση της εξίσωσης 5.1. κυρίως γιατί δεν είναι γνωστός ο όγκος του αέριου δείγματος, ειδικά όταν πρόκειται για δειγματοληψία σε εξωτερικό χώρο, και επίσης επειδή ο συντελεστής διάχυσης οκτανόλης-νερού ($K_{O/W}$) του εκάστοτε αναλύτη στην εξίσωση 5.1. πρέπει να αντικατασταθεί με τον συντελεστή διάχυσης PDMS- αέρα για τον οποίο υπάρχουν δεδομένα μόνο για ελάχιστες ουσίες. [29] Συνεπώς, η συγκεντρώση του εκάστοτε αναλύτη στην συγκεκριμένη μέθοδο εκφράζεται ως ng/sampler ή ng/ Twister™.

Ο ποσοτικός και ποιοτικός προσδιορισμός αναλυτών αέριων δειγμάτων με τη παθητική μέθοδο με χρήση Twister™ αποτελεί επίκαιρο ερευνητικό θέμα.

5.5. Παράγοντες που επιδρούν στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου

Οι σημαντικότεροι παράγοντες που επιδρούν στην αποτελεσματικότητα της τεχνικής SBSE είναι:

- ◆ Ο συντελεστής διάχυσης οκτανόλης νερού $K_{O/W}$ του αναλύτη, δηλαδή κατά πόσο αυτός είναι πολικός ή όχι. Όπως έχει ήδη αναφερθεί έρευνες έχουν δείξει ότι ο συντελεστής διάχυσης PDMS-νερού ($K_{PDMS/W}$) είναι για κάθε ουσία ανάλογος του αντίστοιχου συντελεστή διάχυσης οκτανόλης-νερού. Επομένως η γνώση του $K_{O/W}$ καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τη δειγματοληψία του εκάστοτε αναλυτή με χρήση Twister™ σε υγρά δείγματα. Στην περίπτωση της ατμοσφαιρικής δειγματοληψίας η γνώση του $K_{O/W}$ αποτελεί ποιοτική ένδειξη της πολικότητας του κάθε αναλυτή (μια ουσία με μικρό $\log K_{O/W}$ δεν έχει μεγάλη συνάφεια με το πολυμερές PDMS και χρειάζεται μεγαλύτερο χρονικό διάστημα για να απορροφηθεί από το ροφητικό μέσο, PDMS, του Twister™) αλλά δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ποσοτικούς υπολογισμούς
- ◆ Ο συνδυασμός του μήκους του μαγνητικού αναδευτήρα και του όγκου της φάσης του PDMS. Όσο μεγαλύτερη είναι η ενεργή επιφάνεια ρόφησης τόσο αυξάνεται η απόδοση της μεθόδου, συνεπώς ο μαγνητικός αναδευτήρας με μήκος 20mm και 1,0mm πάχος φάσης PDMS προτιμάται όταν τα δείγματα είναι σχετικά μεγάλου όγκου, ενώ ο μαγνητικός αναδευτήρας με μήκος 10mm και 0,5mm πάχος φάσης PDMS είναι καταλληλότερος για δείγματα μικρού όγκου.[38,41-42]

Στην περίπτωση που η μέθοδος χρησιμοποιείται για ατμοσφαιρική δειγματοληψία, τότε αναφέρεται ως παθητική μέθοδος ατμοσφαιρικής δειγματοληψίας με Twister™ και επηρεάζεται από τους παράγοντες που επιδρούν γενικά στην ατμοσφαιρική δειγματοληψία ρύπων όπως είναι οι μετεωρολογικοί παράμετροι και η διάρκεια της δειγματοληψίας.

5.6. Σύγκριση SBSE με άλλες μεθόδους παθητικής δειγματοληψίας

- ◆ SBSE- SPME
Η τεχνική της SBSE είναι πιο αποτελεσματική για αναλύσεις υγρών δειγμάτων σε σχέση με την SPME καθώς δεν περιλαμβάνει το ευπαθές νήμα της SPME αλλά κυρίως γιατί ο όγκος του PDMS στον Twister™ είναι 50 έως 250 φορές μεγαλύτερος από αυτόν στη νήμα της SPME, επιτρέποντας την ανίχνευση ρύπων-αναλυτών ακόμα και σε επίπεδα ppb, ppt.[38]
- ◆ SBSE- Διαπερατοί παθητικοί δειγματολήπτες (SPMDs)
Η παθητική μέθοδος δειγματοληψίας SBSE σε σύγκριση με τους διαπερατούς παθητικούς δειγματολήπτες δεν απαιτεί χρονοβόρα προετοιμασία του δείγματος πριν την ανάλυσή του και κυρίως δεν απαιτεί τη χρήση διαλυτών για την προετοιμασία του δείγματος. [29]
- ◆ SBSE- Παθητικοί δειγματολήπτες γενικά
Ο μαγνητικός αναδευτήρας της μεθόδου SBSE και οι τροποποιήσεις του είναι μέχρι στιγμής ο απλούστερος σε σχεδιασμό και ο μικρότερος σε μέγεθος δειγματολήπτης σε σχέση με όλους τους υπόλοιπους παθητικούς δειγματολήπτες.

5.7. Μειονεκτήματα της μεθόδου ατμοσφαιρικής παρακολούθησης POPs με Twister™

Η μέθοδος ατμοσφαιρικής παρακολούθησης POPs και άλλων ρύπων με Twister™ αποτελεί σήμερα αντικείμενο έρευνας, ενώ η δειγματοληψία ουσιών με Twister™ από υγρά δείγματα (SBSE) άρχισε να εφαρμόζεται μόλις το 1999. Συνεπώς, οι παρατηρήσεις σχετικά με τα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι περιορισμένες. Μέχρι στιγμής έχουν αναφερθεί ως μειονεκτήματα:

- ◆ Το ανθρώπινο σφάλμα που υπεισέρχεται στην ανάλυση αφού η εξαγωγή του Twister™ από το υγρό δείγμα και η διαβροχή του για να απομακρυνθούν τυχόν στερεά υπολείμματα γίνονται χειρωνακτικός.[43]
- ◆ Η χαμηλή ανάκτηση (low recovery) πολικών ουσιών από υγρά δείγματα.[44]

Αναφέρεται επίσης ως ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της συγκεκριμένης μεθόδου, αλλά και των υπολοίπων μεθόδων παθητικής ατμοσφαιρικής δειγματοληψίας, το σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα που απαιτείται για την δειγματοληψία αέριων ρύπων σε σχέση με τις ενεργές μεθόδους δειγματοληψίας προκειμένου να έχουμε καλή ανάκτηση ρύπων (recovery). Η παθητική δειγματοληψία ρύπων της ατμόσφαιρας με χρήση Twister™, δηλαδή, διευκολύνει τη μέτρηση του μέσου όρου των συγκεντρώσεων των παρακολουθούμενων ουσιών σε συνάρτηση με το χρόνο (TWA- time weighted average concentrations) τόσο για χρονικό διάστημα ορισμένων ημερών έως και μηνών.[32] Στις περιπτώσεις που απαιτείται στιγμιαία και ταυτόχρονη δειγματοληψία ρύπων σε ένα δίκτυο δειγματοληψίας το χαρακτηριστικό αυτό αποτελεί μειονέκτημα. Ωστόσο, όσο αφορά στους έμμοτους οργανικούς ρύπους η διάρκεια δειγματοληψίας προκειμένου να ληφθεί αντιπροσωπευτικό δείγμα είναι τουλάχιστον μερικών ωρών λόγω των πολύ μικρών συγκεντρώσεών τους, οπότε η συγκριτικά μεγαλύτερη διάρκεια ατμοσφαιρικής δειγματοληψίας με χρήση Twister™ δεν αποτελεί μειονέκτημα[30] Εξάλλου, οι διεθνείς και ευρωπαϊκές οδηγίες που έχουν ανακοινωθεί τα τελευταία χρόνια και οι οποίες αποτελούν επεξηγηματικές και συμπληρωματικές οδηγίες της συνθήκης της Στοκχόλμης για τους έμμοτους οργανικούς ρύπους, εστιάζουν όχι στη στιγμιαία δειγματοληψία έμμοτων οργανικών ρύπων της ατμόσφαιρας αλλά στην ανάπτυξη εκτεταμένων δικτύων παρακολούθησης POPs με αξιόπιστες και συγκρίσιμες μετρήσεις σε αστικό και μη αστικό περιβάλλον, σε τοπικό και διακρατικό επίπεδο. Η πιο πρόσφατη οδηγία 2008/50/EC της 21/05/2008 της Ευρωπαϊκής Ένωσης κινείται στο ίδιο επίπεδο, ωστόσο οι λεπτομέρειες της δειγματοληψίας POPs και όλων των θεμάτων που αφορούν τους συγκεκριμένους ρύπους και την ποιότητα της ατμόσφαιρας αναμένεται να ρυθμιστούν τον Δεκέμβριο του 2008. [12, 45]

Τέλος, αναφέρεται γενικά ως μειονέκτημα των παθητικών μεθόδων δειγματοληψίας από υγρή και αέρια φάση, η χρονοβόρα υπολογιστική διαδικασία βαθμονόμησης της μεθόδου (calibration). Η διαδικασία βαθμονόμησης αποτελεί ουσιαστικά την παραγωγή διαγραμμάτων από τα δεδομένα της ανάλυσης της εκρόφησης των αναλυτών από τον δειγματολήπτη. Η γραμμικότητα των διαγραμμάτων αυτών αποτελεί ποιοτικό στοιχείο της δειγματοληψίας καθώς δείχνει

αν όντως είχε αποκατασταθεί η ισορροπία ρόφησης-εκρόφησης του αναλύτη στον δειγματολήπτη δηλαδή αν ο χρόνος έκθεσης του δειγματολήπτη στους ρύπους είναι αρκετός και το δείγμα αντιπροσωπευτικό των πραγματικών συνθηκών.[46]

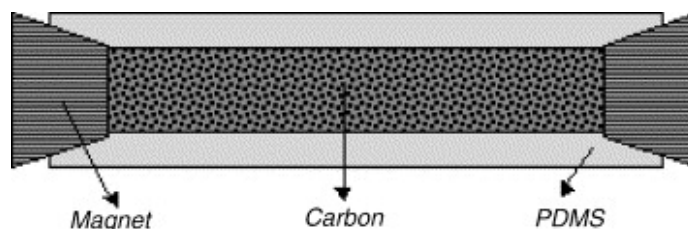
5.8. Βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με τις μεθόδους παθητικής δειγματοληψίας

5.8.1. Έρευνες σχετικά με τη μέθοδο SBSE

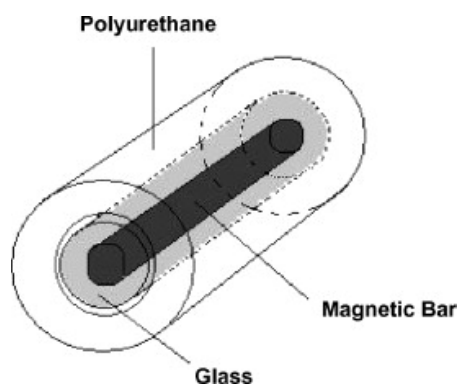
Η παθητική μέθοδος SBSE έχει ερευνηθεί εκτενώς για την καταλληλότητά της σε υγρά δείγματα από το έτος 1999, οπότε και προτάθηκε η χρήση της από τον Baltussen (Baltussen and Co), και έκτοτε.[38] Υπάρχει μεγάλος αριθμός δημοσιεύσεων σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά κυρίως κατά την περίοδο 2000-2005 στις οποίες οι δειγματολήπτες Twister™ έχουν χρησιμοποιηθεί χωρίς τροποποιήσεις για ποικίλες αναλύσεις- δειγματοληψίες. Ακολούθως αναφέρονται ενδεικτικά ορισμένες αναλύσεις στις οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί οι δειγματολήπτες Twister™.

- ◆ PCBs- Ανθρώπινο σπέρμα [47]
- ◆ Ουσίες μετανάστευσης υλικών συσκευασίας- Διαλύματα προσομοιωτές τροφίμων [48]
- ◆ Οργανικά οξέα, Αμίνες- Συνθετικά διαλύματα [49]
- ◆ PAHs, Οργανικές χλωριούχες ενώσεις- Νερό [50]
- ◆ Ζιζανιοκτόνα, Εντομοκτόνα- Λαχανικά, Φρούτα, Τροφές Βρεφών [51]
- ◆ Αλκυλοφαινόλες, Διφαινόλες- Νερό ποταμού [52]
- ◆ Χλωροφαινόλες- Νερό, Σωματικά Υγρά [53]
- ◆ Αλκυλοφαινόλες- Νερό [54]

Τα τελευταία χρόνια δημοσιεύονται άρθρα που αφορούν σε κατασκευαστικές παραλλαγές των Twister™ προκειμένου να βελτιωθεί η απόδοσή τους για δειγματοληψία υγρών δειγμάτων. Μια τέτοιου είδους παραλλαγή είναι οι Twister διπλής φάσεως στους οποίους το γυάλινο κέλυφος και η επικάλυψη με PDMS παραμένουν ίδια, αλλά τα δυο στόμια του κελύφους σφραγίζονται με μαγνήτη και το εσωτερικό του γυάλινου κελύφους παραμένει κενό ή πληρώνεται με άνθρακα ή άλλο υλικό.[55] Μια άλλη τροποποίηση είναι η αντικατάσταση του πολυμερούς PDMS του Twister με αφρό πολουρεθάνης (PUF), το οποίο αποδεικνύεται καταλληλότερο για δειγματοληψία πολικών ενώσεων υγρών δειγμάτων με τη μέθοδο SBSE. [56]



Σχήμα 5.2. Twister διπλής φάσεως [55]



Σχήμα 5.3. Twister με αφρό πολουρεθάνης ως ροφητικό μέσο [56]

5.8.2. Έρευνες σχετικά με τη μέθοδο ατμοσφαιρικής δειγματοληψίας με Twister™

Οι παθητικοί δειγματολήπτες Twister™ έχουν μελετηθεί ελάχιστα σχετικά με την καταλληλότητά τους σε αέρια δείγματα και ακόμα λιγότερο σε σχέση με τη δειγματοληψία και παρακολούθηση POPs σε υγρά ή αέρια δείγματα. Συγκεκριμένα σε άρθρα δημοσιευμένα σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά αναφέρονται μόνο:

- ◆ Δυνατότητα χρήσης Twister™ σε αέρια δείγματα για πτητικές οργανικές ουσίες, VOCs. (Έτος δημοσίευσης 2007).
Μελετάται ο κατάλληλος διαχωρισμός VOCs από αέρια δείγματα με χρήση μεταξύ άλλων και της μεθόδου εκχύλισης στερεάς φάσης (SPME). Η μέθοδος των Twister™, SBSE, βασίζεται στην SPME οπότε γίνεται απλή αναφορά στη δυνατότητα χρήσης των Twister™. Δεν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα προς υποστήριξη αυτής της αναφοράς στη δημοσίευση.[57]
- ◆ Δυνατότητα χρήσης Twister™ σε μεγάλης διάρκειας ατμοσφαιρική παρακολούθηση ημιπτητικών οργανικών ρύπων, semivolatile organic pollutants. (Έτος δημοσίευσης 2002)
Μελετάται η κατάλληλη διάρκεια ατμοσφαιρικής δειγματοληψίας ημιπτητικών οργανικών ρύπων με χρήση Twister™ και συγκρίνεται με άλλο παθητικό δειγματολήπτη.[32]
- ◆ Δυνατότητα χρήσης Twister™ σε περιβαλλοντικές αναλύσεις αέριων, υγρών και στερεών δειγμάτων. (Έτος δημοσίευσης 2004)
Αναφέρεται η μέθοδος και τα γενικά χαρακτηριστικά της (πλεονεκτήματα, μειονεκτήματα). Δεν μελετάται συγκεκριμένα κάποια ομάδα ρύπων ή παράμετρος της δειγματοληψίας με Twister™.[33]
- ◆ Δυνατότητα χρήσης παθητικών δειγματοληπτών για ατμοσφαιρική δειγματοληψία POPs. (Έτος δημοσίευσης 2006)
Αναφέρεται γενικά η χρησιμότητα των παθητικών δειγματοληπτών για ατμοσφαιρική δειγματοληψία POPs. Δεν μελετάται συγκεκριμένα κάποια μέθοδος ή παράμετρος δειγματοληψίας.[58]

Ακόμα, λόγω της επικαιρότητας του ζητήματος των έμμονων οργανικών ρύπων υπήρξε το 2006 δημοσίευση μελέτης των POPs με χρήση Twister™ αλλά αφορούσε

σε υγρά δείγματα και υπήρξε παραλλαγή του Twister™, συγκεκριμένα ο μαγνητικός αναδευτήρας περικλειόταν από μεμβράνη. Πρόκειται δηλαδή για χρήση της μεθόδου SBSE με παραλλαγή. Η σπουδαιότητα του συγκεκριμένου άρθρου έγκειται στο ότι πρώτη φορά χρησιμοποιήθηκε ο δειγματολήπτης Twister™ για μελέτη συγκεκριμένα POPs και παρέχονται σημαντικές πληροφορίες σχετικά με ορισμένες παραμέτρους της ανάλυσης, κυρίως για την επίδραση κινητικών φαινομένων κατά τη ρόφηση και εκρόφηση (συντελεστής $K_{O/W}$, βαθμονόμηση μεθόδου), και την ανάκτηση αναλυτών (recovery).[44] Σημειώνεται ότι σε διαφορετική δημοσίευση του 2003 γίνεται μελέτη του παθητικού δειγματολήπτη POGs για ατμοσφαιρική παρακολούθηση POPs όπου περιέχονται χρήσιμες πληροφορίες για την διαδικασία βαθμονόμησης της παθητικής μεθόδου.[59]

5.8.3. Έρευνες σχετικά με τους παράγοντες που επιδρούν στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου SBSE-Twister™. Προτάσεις για μελλοντικές έρευνες

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η μέθοδος παθητικής δειγματοληψίας SBSE, ή μέθοδος παθητικής δειγματοληψίας με χρήση Twister™ για αέρια δείγματα, χαρακτηρίζεται από ορισμένους παράγοντες που επιδρούν ιδιαίτερα στην αποτελεσματικότητα της δειγματοληψίας. Αυτοί είναι: (α) η ενεργή επιφάνεια ρόφησης και (β) ο συντελεστής διάχυσης οκτανόλης νερού $K_{O/W}$ του αναλύτη για υγρά δείγματα και ο συντελεστής διάχυσης PDMS- αέρα για αέρια δείγματα..

Οι έρευνες και η βιβλιογραφία που υπάρχει σχετικά με τους παράγοντες που επιδρούν στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου SBSE-Twister™ έχουν ως περιεχόμενο κυρίως την αναφορά των παραγόντων κάθε αυτών και την προτροπή για εξέτασή τους σε μελλοντικές έρευνες παρά την ανάλυσή τους."

Συνοπτικά θέτονται τρεις προϋποθέσεις για την αξιόπιστη εκτίμηση της ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης αναλύτη με βάση τη συγκέντρωσή του στον χρησιμοποιούμενο παθητικό δειγματολήπτη:

1. Η συγκέντρωση του αναλύτη στον δειγματολήπτη πρέπει να είναι ανάλογη της ατμοσφαιρικής και η σχετική σταθερά του ρυθμού χημικής ανταλλαγής και ο συντελεστής διάχυσης πρέπει να είναι ανεξάρτητοι της ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης του αναλύτη.

2. Τα δεδομένα για τους υπολογισμούς, συντελεστής διάχυσης και σταθερά του ρυθμού χημικής ανταλλαγής, που αντιστοιχούν στις συνθήκες δειγματοληψίας (μετεωρολογικές κυρίως) πρέπει να είναι γνωστά για τις ουσίες που αναλύονται.
3. Η διαδικασία της δειγματοληψίας δεν πρέπει να μειώνει αισθητά την συγκέντρωση του αναλύτη στο μέσο όπου γίνεται η δειγματοληψία. [60]

Για ατμοσφαιρική δειγματοληψία POPs ή άλλων αέριων ρύπων με χρήση Twister™ και την ανάλυσή τους με θερμική εκρόφηση/ αέρια χρωματογραφία/ φασματομετρία μάζας πρέπει να εξετάζονται οι παράγοντες:

1. Τύπος και πάχος επικάλυψης ροφητικού μέσου Twister™. Το PDMS μπορεί να αντικατασταθεί από άλλο υλικό οπότε ο δειγματολήπτης δεν ονομάζεται πλέον Twister™.
2. Συνδυασμός του μήκους του μαγνητικού αναδευτήρα και του όγκου της φάσης του ροφητικού υλικού.
3. Διάρκεια δειγματοληψίας για την αποκατάσταση της ισορροπίας ρόφησης-εκρόφησης του αναλύτη στο ροφητικό υλικό.
4. Γνώση συντελεστή διάχυσης του αναλύτη Κ_{ΡΟΦΗΤΙΚΟ ΥΛΙΚΟ/ΑΕΡΑΣ}. Συγκεκριμένα στους υπολογισμούς χρησιμοποιείται ο δεκαδικός λογάριθμος του συντελεστή.
5. Σταθερότητα αναλυτών στον δειγματολήπτη μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας.
6. Τελική θερμοκρασία θερμικής εκρόφησης αναλυτών από το Twister™
7. Διάρκεια θερμικής εκρόφησης
8. Ρυθμός θερμικής εκρόφησης
9. Τελική θερμοκρασία ψυχρής εστίασης αναλυτών
10. Ροή φέροντος αερίου αναλυτών από το σύστημα θερμικής εκρόφησης/ ψυχρής εστίασης στη χρωματογραφική στήλη
11. Έλεγχος πλήρους εκρόφησης των αναλυτών. Εκρόφηση παραπάνω από μια φορά αν κριθεί απαραίτητο.
12. Καθαρότητα Twister™ προς επαναχρησιμοποίηση, κατάλληλος καθαρισμός. [61,62]

Από τους ανωτέρω παράγοντες έρευνα έχει πραγματοποιηθεί μόνο για την εύρεση του συντελεστή διάχυσης αναλύτη ΚΡΟΦΗΤΙΚΟ ΥΛΙΚΟ/ΑΕΡΑΣ, στην οποία μελετήθηκαν μόνο ορισμένες χλωριωμένες ημιπτητικές ενώσεις με την βοήθεια standard αέριων μιγμάτων σε εργαστηριακό περιβάλλον.[29] Επίσης έχει δημοσιευτεί ανάλογη εργασία προσαρμογής των εξισώσεων που διέπουν την κινητική ορισμένων POPs, συγκεκριμένα ορισμένων PCBs, από διφασικό σύστημα τριολεΐνης/νερού σε σύστημα τριολεΐνης/αέρα με χρήση παθητικής μεθόδου SPMDs. [63]

5.9. Καινοτομία παρούσας εργασίας

Η καινοτομία της παρούσας διπλωματικής εργασίας έγκειται στο ότι εξετάζεται η δυνατότητα χρήσης Twister™ σε αναλύσεις αέριων δειγμάτων για συγκεκριμένη ομάδα ρύπων και με εξέταση συγκεκριμένων παραμέτρων της ανάλυσης.

Αναλυτικότερα:

- ◆ Η μέθοδος παθητικής δειγματοληψίας υγρών δειγμάτων SBSE χρησιμοποιείται για αναλύσεις αέριων δειγμάτων, για το λόγο αυτό στη παρούσα εργασία η SBSE αναφέρεται ως μέθοδος *ατμοσφαιρικής δειγματοληψίας με Twister™*
- ◆ Εξετάζονται έμμονοι οργανικοί (POPs) και συγκεκριμένα ενώσεις της ομάδας των ζιζανιοκτόνων και εντομοκτόνων και ορισμένα PAHs συμπεριλαμβανομένου και των 15 ενώσεων που το EPA θέτει ως ρυπαντές υψηλής προτεραιότητας, Μέχρι στιγμής για POPs σε αέρια δείγματα έχει δημοσιευτεί μόνο μια εργασία που εξετάζει μέλη της ομάδας των PCBs με διαφορετικό όμως παθητικό δειγματολήπτη.
- ◆ Εξετάζονται πέντε από τους δώδεκα παράγοντες που επηρεάζουν την ατμοσφαιρική δειγματοληψία POPs με χρήση Twister™ και την ανάλυσή τους με θερμική εκρόφηση/ αέρια χρωματογραφία/ φασματομετρία μάζας. Αυτοί είναι οι: τελική θερμοκρασία θερμικής εκρόφησης αναλυτών από το Twister™, διάρκεια θερμικής εκρόφησης, τελική θερμοκρασία ψυχρής εστίασης αναλυτών, έλεγχος πλήρους εκρόφησης των αναλυτών, καθαρότητα Twister™ προς επαναχρησιμοποίηση και εξέταση του καταλληλότερου τρόπου καθαρισμού τους.

Έμφαση δίνεται ιδιαίτερα στους τρεις πρώτους παράγοντες οι οποίοι και αποτελούν την βελτιστοποίηση των αναλυτικών παραμέτρων της μεθόδου ατμοσφαιρικής παρακολούθησης POPs με χρήση Twister™.

Μέχρι στιγμής έχει δημοσιευτεί σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά μόνο μια ανάλογη εργασία για POPs σε αέρια δείγματα με χρήση Twister™.[41] Η εργασία αυτή εξετάζει μέλη της ομάδας των PCBs και διεξήχθη στο ίδιο ερευνητικό ινστιτούτο με την παρούσα διπλωματική εργασία (Ινστιτούτου Οικολογικής Χημείας του ερευνητικού κέντρου GSF, Μόναχο, Γερμανία) σε παλαιότερη, όμως, χρονική περίοδο και εστιάζει στην βελτιστοποίηση των αναλυτικών παραμέτρων της μεθόδου χωρίς να αναφέρεται σε δεδομένα ανάκτησης αναλυτών, έλεγχο πλήρους εκρόφησης των αναλυτών και καθαρότητα Twister™.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΚΡΟΦΗΣΗ- ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ-ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ (TDU/GC/MS)

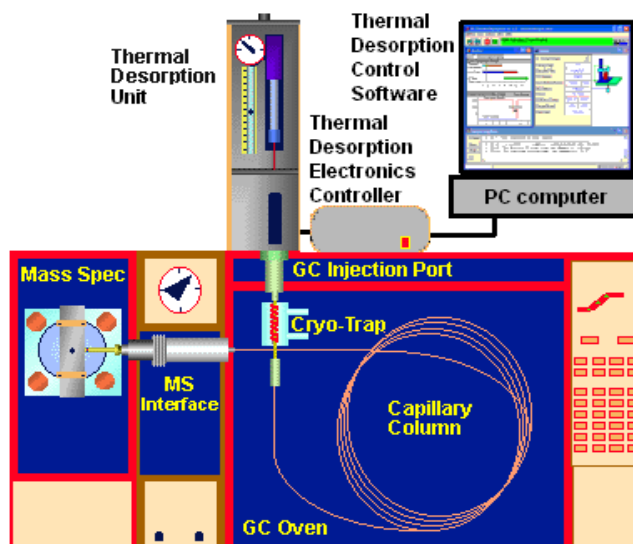
6.1.Εισαγωγή

Μια χημική ανάλυση είναι αμφίβολης αξίας αν η ιδιότητα που εξετάζεται δεν σχετίζεται άμεσα με την άγνωστη ουσία. Συνήθως το συστατικό που μας ενδιαφέρει απομονώνεται ή συγκεντρώνεται για την ταυτοποίηση και την ποσοτική ανάλυση αφού πρώτα αφαιρεθούν οι ανεπιθύμητες ουσίες.[64]

Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου χημικής ανάλυσης και των κατάλληλων οργάνων μέτρησης γίνεται βάσει των ακόλουθων κριτηρίων:

- ◆ Πρέπει να έχουν μεγάλη ευαισθησία, ιδιαίτερα όταν οι μετρήσεις γίνονται σε οριακές καταστάσεις, οπότε η υπέρβαση ή όχι ορισμένων τιμών οδηγεί στη λήψη σημαντικών αποφάσεων.
- ◆ Εκλεκτικότητα ως προς τον εξεταζόμενο ρύπο.
- ◆ Επαναληψιμότητα
- ◆ Ειδικά τα αυτόματα όργανα που δίνουν στιγμιαίες μετρήσεις πρέπει να έχουν άριστη ανταπόκριση στις μεταβολές της περιεκτικότητας του ρύπου, δηλαδή μηδενική αναλυτική αδράνεια. [2]

Στην παρούσα εργασία οι αναλύσεις έγιναν με συνδυασμό τριών αναλυτικών τεχνικών: θερμική εκρόφηση, αέρια χρωματογραφία και φασματομετρία μάζας (TDU/GC/MS).



Σχήμα 6.1. Σχηματική απεικόνιση της συνδεσμολογίας TDU/GC/MS.

6.2.Θερμική εκρόφηση (Thermal Desorption)

6.2.1. Εισαγωγή

Η θερμική εκρόφηση χρησιμοποιείται για να προσδιορίσει πτητικά συστατικά που εγκλωβίζονται σε φορέα προσρόφησης. Πραγματοποιείται σε ένα ή περισσότερα στάδια κατά τα οποία τα προς ανάλυση οργανικά πτητικά ή ημιπτητικά συστατικά εκροφώνται με εφαρμογή έντονης θέρμανσης από το προσροφητικό μέσο σε ρεύμα αδρανούς αερίου και μεταφέρονται στη στήλη του αερίου χρωματογράφου. Η χρήση της τεχνικής αυτής είναι πολύ χρήσιμη όταν πρόκειται για πτητικές ή ημιπτητικές οργανικές ουσίες που βρίσκονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις στα εξεταζόμενα δείγματα. Είναι διαθέσιμη σε μορφή εμπορικής οργανολογίας από το 1981 και θεωρείται ουσιαστικά προέκταση της αέριας χρωματογραφίας. [65]

Ένα εργαστηριακό σύστημα θερμικής εκρόφησης αποτελείται από δυο κύρια μέρη: τον εκροφητή και το σύστημα διαχείρισης αερίου ρεύματος.

6.2.2. Εκροφητής

Ο εκροφητής είναι ο θερμοστατούμενος χώρος όπου τοποθετείται το προς ανάλυση δείγμα, συνήθως προσροφητικές φύσιγγες ή σωληνάρια με τις ροφημένες ουσίες. Η προσροφητική φύσιγγα τοποθετείται στην πορεία του αδρανούς αερίου, μεταξύ της εισόδου του αδρανούς αερίου και του διαχωριστή ροής. Μετά από ένα στάδιο αναμονής, όπου απομακρύνεται από το φέρον αέριο ο αέρας που έχει

απομείνει στη φύσιγγα, ο θερμοστατούμενος χώρος θερμαίνεται στην προκαθορισμένη θερμοκρασία και οι προσροφημένες πτητικές ουσίες εκροφώνται στο ρεύμα του φέροντος αερίου. Αφού ολοκληρωθεί η θερμική εκρόφηση, η φύσιγγα ψύχεται και αποκαθίσταται η κανονική ροή του φέροντος αερίου.

6.2.3. Φέρον αέριο

Το φέρον αέριο του θερμικού εκροφητή είναι ένα χημικά αδρανές αέριο (He, N₂, Ar και σπανιότερα H₂) το οποίο περιέχει τα εκροφημένα συστατικά και μπορεί να οδηγηθεί κατευθείαν στη χρωματογραφική στήλη, σε ένα όργανο συμπύκνωσης ή να καταστραφεί με κατάλληλο τρόπο. Στην περίπτωση που το αέριο ρεύμα οδηγείται κατευθείαν στη χρωματογραφική στήλη πρόκειται για θερμική εκρόφηση ενός σταδίου, διαδικασία που όμως δεν έχει πρακτικό ενδιαφέρον. Για συνήθη δείγματα 100 mg -1g ο απαιτούμενος όγκος φέροντος αερίου είναι ιδιαίτερα μεγάλος και οδηγεί σε χαμηλή ευαισθησία της μεθόδου και φτωχά αναλυτικά αποτελέσματα λόγω υπερβολικής αραιώσης των δειγμάτων. Επίσης συνεπάγεται μεγάλο χρόνο εκρόφησης. Η ποσοτική εκρόφηση του δείγματος από το προσροφητικό μέσο απαιτεί συνήθως χρονικό διάστημα έως και 40 λεπτά, δηλαδή η διαδικασία της θερμικής εκρόφησης είναι αρκετά χρονοβόρα και η εφαρμογή θερμικής εκρόφησης ενός σταδίου θα καθιστούσε την ανάλυση και χρονικά μη πρακτική.

6.2.4. Σύστημα διαχείρισης αερίου ρεύματος

Το σύστημα διαχείρισης αερίου *ρεύματος* συμβάλει στην άρση των μειονεκτημάτων της θερμικής εκρόφησης ενός σταδίου. Ένα τέτοιο σύστημα είναι το σύστημα ψυχρής παγίδευσης. Το σύστημα ψυχρής παγίδευσης επανεστιάζει και συμπυκνώνει επιλεκτικά το αέριο ρεύμα πριν την εισαγωγή του στη στήλη του χρωματογράφου. Ως ψυκτικό μέσο χρησιμοποιείται συνήθως υγρό άζωτο. Το σύστημα ψυχρής παγίδευσης πρέπει να θερμαίνεται ταχύτατα μετά το τέλος της θερμικής εκρόφησης ώστε να μεταφέρει σε αέρια μορφή τις ουσίες στην χρωματογραφική στήλη με τη μορφή ενός λεπτού παλμού για να επιτυγχάνεται ικανοποιητικός διαχωρισμός και ανίχνευση. [65]

6.2.5. Διακρίσεις συστημάτων θερμικής εκρόφισης.

Διακρίσεις με βάση τη φυσική κατάσταση των δειγμάτων που αναλύονται:

- ◆ Ανάλυση αερίων, υγρών και στερεών δειγμάτων με θερμική εκρόφιση των ατμών τους.
- ◆ Άμεση ανάλυση υγρών δειγμάτων (direct analysis of liquid samples).
- ◆ Άμεση θερμική εξαγωγή (direct thermal extraction).

Διακρίσεις με βάση τον αριθμό των βημάτων εκρόφισης, τη θερμοκρασία και τον τρόπο επανεστίασης:

- ◆ Απλή θερμική εκρόφιση ενός σταδίου.
Άμεση θερμική εκρόφιση και οδήγηση των ουσιών στο επόμενο αναλυτικό όργανο (συσκευή πυρόλυσης, χρωματογραφική στήλη κ.ά.)
- ◆ Θερμική εκρόφιση ενός σταδίου με χρήση ψυκτικού μέσου για παγίδευση των εκροφημένων ουσιών.
Οι παγίδες δεν πληρώνονται με ειδικά προσροφητικά υλικά, όπως στην περίπτωση της απλής θερμικής εκρόφισης ενός σταδίου, αλλά με στρώματα γυαλιού. Λόγω της αδυναμίας ενεργής ρόφισης στο γυαλί η παγίδευση των ουσιών πραγματοποιείται σε χαμηλή θερμοκρασία (-180 °C) που επιτυγχάνεται με χρήση ψυκτικού μέσου.
- ◆ Θερμική εκρόφιση δυο σταδίων, με επανεστίαση αέριου ρεύματος εκρόφισης σε θερμοκρασία υπό του μηδενός. Χρήση συστήματος διαχείρισης αέριου ρεύματος (cooled injection system).
- ◆ Θερμική εκρόφιση δυο σταδίων, με επανεστίαση αέριου ρεύματος εκρόφισης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα συστατικά εκροφώνται και επανεστιάζονται σε δεύτερη παγίδα που συνήθως είναι τριχοειδής στήλη πληρωμένη με προσροφητικό υλικό.

6.2.6. Εφαρμογές συστημάτων θερμικής εκρόφησης.

Η θερμική εκρόφηση πλεονεκτεί έναντι άλλων μεθόδων στις εφαρμογές που περιλαμβάνουν τη μέτρηση πτητικών οργανικών ουσιών, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για τη μέτρηση αρκετών ημιπτητικών οργανικών ενώσεων.

Ενδεικτικές εφαρμογές της θερμικής εκρόφησης αναφέρονται παρακάτω:

- ◆ Περιβαλλοντικός έλεγχος
Ανάλυση πτητικών σε νερό και έδαφος. Έλεγχος ρύπανσης υδροφόρου ορίζοντα και πόσιμου νερού για ρυπαντές όπως οι χλωροφθοριομένοι διαλύτες.
Περιβάλλουσα αστική ατμόσφαιρα
Ατμόσφαιρα εσωτερικών χώρων
Εξακρίβωση ύποπτων χημικών ειδών βιολογικού πολέμου
Εκπομπές από υλικά κατασκευής κτηρίων
Ανίχνευση προϊόντων αποσύνθεσης πολυμερών
- ◆ Συνθετικές ίνες και πλαστικά
Ανάλυση υπολειμματικών πτητικών και επιφανειακών μολυντικών ουσιών σε συνθετικά υλικά.
- ◆ Βιομηχανική υγιεινή
Έλεγχος της έκθεσης των εργαζομένων σε τοξικά χημικά στο χώρο εργασίας.
- ◆ Φαρμακευτικά παρασκευάσματα
Ανάλυση υπολειμμάτων διαλυτών σε φαρμακευτικά προϊόντα με θερμική εξαγωγή.
- ◆ Εφαρμογές στην βιομηχανία τροφίμων
Ανάλυση πτητικών σε πόσιμα υγρά, μπαχαρικά, ελαιόλαδο, γάλα, καφέ κ.ά.
- ◆ Ιατροδικαστικές-εγκληματολογικές μελέτες [66]

6.3. ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ (GC)

6.3.1. Εισαγωγή

Η αέρια χρωματογραφία αποτελεί τεχνική φυσικού διαχωρισμού των συστατικών μίγματος οργανικών ή ανόργανων ουσιών. Αναπτύχθηκε το 1952 από τον Archer Martin και σήμερα συνδυαζόμενη με άλλες τεχνικές βρίσκει ευρεία εφαρμογή σε πλήθος ταυτοποιήσεων και ποσοτικών προσδιορισμών ενώσεων.

Στις χρωματογραφικές τεχνικές ο διαχωρισμός βασίζεται στις διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες των διαχωριζόμενων ουσιών και επιτυγχάνεται με την κατανομή τους μεταξύ δυο φάσεων, μιας στατικής και μιας κινητής. Ένα συστατικό που παραμένει λίγο χρόνο στην ακίνητη φάση θα εκπλυθεί γρήγορα. Στην αέρια χρωματογραφία η κινητή φάση είναι αέρια και καλείται αέριο ρεύμα ή χάριν απλοποίησης φέρον αέριο. Μόνο οι ουσίες που μπορούν να εξατμισθούν χωρίς να αποσυντεθούν είναι κατάλληλες για ανάλυση με GC. Η ανάλυση με αέριο χρωματογράφο περιλαμβάνει εξάτμιση του μίγματος στον θερμαινόμενο θάλαμο εισόδου (injection port, injector), διαχωρισμό των συστατικών στην χρωματογραφική στήλη και ανίχνευσή τους από τον ανιχνευτή ή έξοδο προς το επόμενο όργανο.

Ένας αέριος χρωματογράφος αποτελείται από επιμέρους τμήματα και η επιλογή της κατάλληλης συσκευής GC γίνεται ανάλογα με τις απαιτήσεις των αναλύσεων. Η θερμοκρασιακή περιοχή λειτουργίας της αέριας χρωματογραφίας (-196 έως 500°C) είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με αυτή της υγρής χρωματογραφίας, ο όγκος του διαχωριζόμενου μίγματος μπορεί να είναι και μικρότερος του 0.1 μL, ενώ η ευαισθησία της μεθόδου μπορεί να είναι πολύ υψηλή, ανάλογα με τα επιμέρους τμήματα του οργάνου. Τα σύγχρονα συστήματα GC έχουν τη δυνατότητα θερμοκρασιακού προγραμματισμού όλων των επιμέρους τμημάτων τους, δηλαδή της εισόδου, του κλιβάνου και του τμήματος διασύνδεσης μεταξύ στήλης και ανιχνευτή στην περίπτωση που χρησιμοποιείται φασματόμετρο μάζας ως ανιχνευτής.

6.3.2. Φέρον αέριο

Το φέρον αέριο αποτελεί μαζί με το δείγμα την κινητή αέρια φάση. Βρίσκεται υπό πίεση εντός φιάλης και διοχετεύεται στον χρωματογράφο μέσω κατάλληλων ρυθμιστών ροής. Το φέρον αέριο πρέπει να είναι χημικά αδρανές ώστε να μην αλληλεπιδρά με τα υλικά κατασκευής του GC και να μην αλλάζει την ισορροπία κατανομής των συστατικών στις δυο φάσεις της στήλης. Πρέπει επίσης να διακρίνεται από χαμηλό ιξώδες, ώστε να επιτρέπει την χρησιμοποίηση στηλών μεγάλου μήκους, και υψηλή καθαρότητα ώστε να μην δημιουργεί θόρυβο στον ανιχνευτή λόγω υγρασίας και ακαθαρσιών. Σημαντική παράμετρος είναι η γραμμική ταχύτητα του φέροντος αερίου η οποία ρυθμίζεται με μανόμετρα πίεσης. Τυπικά φέροντα αέρια είναι το He, το N₂, το Ar και σπανιότερα το H₂. [67]

6.3.3. Διάταξη εισαγωγής του αέριου ρεύματος

Η διάταξη εισαγωγής του αέριου ρεύματος στη χρωματογραφική στήλη πρέπει να επιλεγεί προσεκτικά. Υπάρχουν διάφοροι τύποι που περιλαμβάνουν βαλβίδες διαχωρισμού για λειτουργία με ή χωρίς διαχωρισμό (split-splitless mode), βαλβίδες απόρριψης περιττού αερίου και διαφράγματα. Πρέπει να είναι θερμοκρασιακά προγραμματιζόμενη. Στην περίπτωση της λειτουργίας χωρίς διαχωρισμό η βαλβίδα απόρριψης περιττού αερίου παραμένει κλειστή ώστε όλο το δείγμα να εισάγεται στη χρωματογραφική στήλη. Συγκεκριμένα, το αέριο ρεύμα εισέρχεται στο θερμαινόμενο χώρο της διάταξης, συμπυκνώνεται λόγω ψύξης (cryofocusing) για μικρό διάστημα και εν συνεχεία θερμαίνεται ταχύτατα μέχρι την προκαθορισμένη θερμοκρασία. Μόλις επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία ανοίγει η βαλβίδα εισαγωγής του δείγματος στην χρωματογραφική στήλη και διοχετεύεται όλος ο όγκος του δείγματος. Μετά από δεδομένο χρόνο ανοίγει και η βαλβίδα στον θάλαμο εξάτμισης και απορρίπτεται το υπολειμματικό κλάσμα του αέριου ρεύματος που μπορεί να είναι συστατικά χαμηλού σημείου ζέσεως που δεν απορροφώνται από τη στήλη και τυχόν ποσότητα διαλύτη. Με τον συγκεκριμένο τρόπο λειτουργίας είναι δυνατή η εισαγωγή δειγμάτων μεγάλου όγκου στη στήλη και χρησιμοποιείται για την ανάλυση ιχνών. Η λειτουργία χωρίς διαχωρισμό της διάταξης εισαγωγής δεν ενδείκνυται για δείγματα με μεγάλο εύρος σημείων ζέσεως. [67,68]

6.3.4. Κλίβανος

Η στήλη του αέριου χρωματογράφου βρίσκεται μέσα σε θερμοστατούμενο κλίβανο, του οποίου η θερμοκρασία προγραμματίζεται ανάλογα με το δείγμα και την εφαρμογή. Ο θερμοπρογραμματισμός του κλιβάνου επιδρά άμεσα στον διαχωρισμό των συστατικών στη στήλη, στον χρόνο ανάλυσης και στη παραλαβή του καλύτερου χρωματογραφήματος.

6.3.5. Χρωματογραφική στήλη

Στον αέριο χρωματογράφο ο διαχωρισμός γίνεται σε έναν θερμαινόμενο κοίλο σωλήνα τη χρωματογραφική στήλη. Οι στήλες που χρησιμοποιούνται στην αέρια χρωματογραφία είναι δυο ειδών: οι πληρωμένες (packed) και οι τριχοειδείς (capillary). Στις πληρωμένες στήλες η στατική φάση αποτελείται από μικρά στερεά σωματίδια επικαλυμμένα με λεπτό υμένα μη πτητικής ουσίας και περιέχεται σε ανοικτό σωλήνα. Η πλήρωση της στήλης γίνεται με ειδικές συσκευές ώστε να επιτευχθεί η δυνατόν ομοιόμορφη κάλυψη του στερεού υποστρώματος. Το πληρωτικό υλικό, συνεπώς και η στήλη, επιλέγεται ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του μίγματος που θα αναλυθεί. Οι πληρωμένες στήλες έχουν μήκος μέχρι και 20 m και πάχος έως και 3/8 in. Κατασκευάζονται από χαλκό, χάλυβα ή γυαλί, έχουν μεγάλο χρόνο ζωής και καλύτερη αναπαγωγισιμότητα ποσοτικών αποτελεσμάτων. Στις τριχοειδείς στήλες η στατική φάση, δηλαδή ο λεπτός υμένας της μη πτητικής ουσίας, επικαλύπτει απευθείας το εσωτερικό τοίχωμα της στήλης και συγκρατείται σε αυτό με χημικό δεσμό ή τριχοειδείς δυνάμεις. Οι τριχοειδείς στήλες έχουν μεγαλύτερη πτώση πίεσης λόγω μικρότερης εσωτερικής διαμέτρου, 0.2 έως 1.2 mm, και επομένως μπορούν να κατασκευαστούν με μεγαλύτερο μήκος, έως 60 m. Απαιτούν μικρότερη ποσότητα δείγματος και έχουν μεγαλύτερη ευαισθησία στους διαχωρισμούς. Κατασκευάζονται συνήθως από γυαλί ή οργανικά πολυμερή και λόγω της δυσκολίας στην κατασκευή τους είναι ακριβότερες από τις πληρωμένες στήλες. Δεν περιέχουν στερεό υπόστρωμα, ενώ η στατική φάση σχηματίζεται με τη δίοδο αραιού διαλύματος της μη πτητικής ένωσης από τη στήλη με μικρή ταχύτητα. Το διάλυμα παραμένει στα τοιχώματα και εξαερώνεται με τη διέλευση του φέροντος αερίου, αφήνοντας ένα λεπτό στρώμα υγρής φάσης, το υμένιο. Από την επιλογή της κατάλληλης χρωματογραφικής στήλης εξαρτάται ο επιτυχής διαχωρισμός, η

δυνατότητα ανίχνευσης, ο χρόνος ανάλυσης, η ακρίβεια και η αναπαραγωγιμότητα των ποιοτικών και ποσοτικών αποτελεσμάτων.

6.3.6. Ανιχνευτής

Ο ανιχνευτής είναι η διάταξη με την οποία πιστοποιούνται τα συστατικά του δείγματος που εκκλύονται από τη στήλη. Καταγράφει τη μεταβολή μιας συγκεκριμένης φυσικής ιδιότητας δίνοντας ηλεκτρικό σήμα ανάλογο της ιδιότητας αυτής. Πρέπει να διακρίνεται από χαμηλό όριο ανίχνευσης, απλή ρύθμιση, μικρό χρόνο απόκρισης, χαμηλό λόγο σήματος προς θόρυβο, μικρό εσωτερικό όγκο, μεγάλη σταθερότητα, γραμμική και ομοιόμορφη απόκριση για μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων για όλες τις ουσίες, λογικό κόστος και ασφαλή λειτουργία. Στην αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιούνται ανιχνευτές θερμικής αγωγιμότητας, ιονισμού φλόγας, θερμοϊονικοί, συλλογής ηλεκτρονίων, φωτομετρικοί φλόγας και φασματομετρητές μάζας. [68]

6.4. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ (MS)

6.4.1. Εισαγωγή

Η φασματομετρία μάζας είναι μια αναλυτική τεχνική που στηρίζεται στις ακόλουθες λειτουργίες:

- ◆ Ιονισμό και θραυμάτωση μορίων του δείγματος σε αέρια φάση
- ◆ Επιτάχυνση ιόντων από ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία
- ◆ Διαχωρισμό των αέριων ιόντων με βάση το κλάσμα μάζας/φορτίου (m/z)
- ◆ Ανίχνευση ιόντων και παραγωγή αντίστοιχου ηλεκτρικού σήματος
- ◆ Καταγραφή δεδομένων και παραγωγή φάσματος μάζας

Ο διαχωρισμός των αέριων ιόντων γίνεται σε περιβάλλον χαμηλής πίεσης, δηλαδή υψηλού κενού, και η μέτρηση βαθμονομείται με ιόντα γνωστού λόγου m/z και από αυτή προκύπτει το μοριακό βάρος του ιονιζόμενου μορίου. Από τα διάφορα θραύσματα του μορίου που ταυτοποιούνται προκύπτουν βασικά συμπεράσματα σχετικά με τη δομή της αναλυόμενης ένωσης. Ανακαλύφθηκε από τους Thomson (1910) και Aston (1919). Τα πρώτα εμπορικά όργανα χρησιμοποιήθηκαν στην

βιομηχανία πετρελαίου τη δεκαετία του 1940, αλλά η ευρεία εφαρμογή της φασματομετρίας μάζας σε αναλύσεις σειράς οργανικών μορίων άρχισε κυρίως από το 1960 και μετά, όπου σε συνδυασμό με τις μεθόδους της φασματομετρίας υπερέθρου και την ανακάλυψη της φασματομετρίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) έγινε απαραίτητα για τον προσδιορισμό της δομής οργανικών ενώσεων.[69]

6.4.2. Σύστημα εισαγωγής δείγματος

Το σύστημα εισαγωγής δείγματος προετοιμάζει το δείγμα για την εισαγωγή του στο χώρο ιονισμού κάτω από συνθήκες σταθερής ροής και σε αέρια κατάσταση. Σε περίπτωση που το δείγμα έχει μικρή πτητικότητα ή είναι θερμικά ασταθές, είναι προτιμότερο να επέλθει ιονισμός χωρίς αεριοποίησή του. Η κίνηση των μορίων του δείγματος επιτυγχάνεται με εφαρμογή διαφοράς πίεσης της τάξης των 10^{-2} έως 10^{-5} Torr κατά μήκος της εισόδου διαρροής. Για την εφαρμογή αυτής της διαφοράς πίεσης χρησιμοποιούνται αντλίες υψηλού κενού (turbomolecular pumps). Στο χώρο ιονισμού η πίεση είναι περίπου 10^{-7} Torr, δηλαδή συνθήκες υψηλού κενού, για να αποφεύγονται οι συγκρούσεις μεταξύ των ιόντων. Στην περίπτωση χρήσης μεθόδου GC/MS, το εκλούόμενο από τη χρωματογραφική στήλη δείγμα οδηγείται στον χώρο ιονισμού απαλλαγμένο από τη μεγαλύτερη ποσότητα φέροντος αερίου.[70]

6.4.3. Πηγή ιόντων ή σύστημα ιονισμού

Πρόκειται για τον χώρο του φασματομέτρου μάζας όπου λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις ιονισμού και διάσπασης των μορίων του δείγματος. Οι τεχνικές ιονισμού διακρίνονται σε ήπιες και μη ήπιες. Μη ήπιος ιονισμός συμβαίνει στην περίπτωση που το μόριο του δείγματος προσλαμβάνει κατά τον ιονισμό του πολύ μεγαλύτερο ποσό ενέργειας από το απαραίτητο για την εκδίωξη ενός ηλεκτρονίου από τις εξωτερικές ενεργειακές στάθμες του, δηλαδή μεγαλύτερη ενέργεια από την ενέργεια ιονισμού, οπότε προκύπτει ιονισμένο μόριο το οποίο όμως είναι ασταθές και διασπάται σε θραύσματα. Από τη μελέτη του τρόπου με τον οποίο διασπάται το μόριο μπορούν να εξαχθούν πολύτιμα συμπεράσματα σχετικά με τη δομή του μορίου, όπως επίσης και να μελετηθούν δυναμικά ιονισμού συμπλόκων μορίων αν συσχετισθεί η μείωση στο σήμα του μοριακού ιόντος με την ενέργεια του μέσου ιονισμού. Ήπιος ιονισμός συμβαίνει στην περίπτωση που το μόριο προσλαμβάνει μόνο την απαιτούμενη ενέργεια ιονισμού και προκύπτει ιονισμένο μόριο χαμηλής ενέργειας που δεν διασπάται. Στις τεχνικές ήπιου ιονισμού το μόριο ανιχνεύεται ισχυρά και

παρέχονται πολλές πληροφορίες για τον χημικό τύπο της ουσίας και το μοριακό βάρος. Επίσης, οι τεχνικές αυτές έχουν μεγάλη ευαισθησία και δίνουν σχετικά απλά φάσματα. Υπάρχουν διάφοροι μέθοδοι ιονισμού, όπως ο χημικός ιονισμός και ο ιονισμός πεδίου, αλλά η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη τεχνική είναι ο ιονισμός ηλεκτρονίων (EI- electron ionization).

Κατά τον ιονισμό ηλεκτρονίων τα μόρια του αέριου δείγματος, που κινούνται λόγω διαφοράς πίεσης κατά μήκος της εισόδου διαρροής, συγκρούονται με μια δέσμη ηλεκτρονίων, που παράγεται από ένα ηλεκτρικά θερμαινόμενο νήμα, και ιονίζονται. Η δέσμη ηλεκτρονίων επιταχύνεται από ένα ηλεκτρικό δυναμικό και ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο κάθετα προς τη ροή των μορίων και συλλέγεται στην άνοδο. Η ενέργεια της δέσμης ηλεκτρονίων καθορίζεται από το δυναμικό της ανόδου. Τα ιόντα παράγονται σύμφωνα με την αντίδραση: $M + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$. Τα θετικά φορτισμένα ιόντα κινούνται υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου που δημιουργείται μεταξύ δυο θετικά και δυο αρνητικά φορτισμένων πλακών, ενώ φακοί εστιάζουν τη δέσμη των ιόντων και επιπλέον πλάκες την επιταχύνουν. Καθ' όλη τη διάρκεια του ιονισμού η θερμοκρασία διατηρείται με θερμαντή σε υψηλά επίπεδα για να μην γίνεται εναπόθεση δείγματος στην πηγή. [69]

6.4.4. Αναλυτής μάζας

Ο αναλυτής μάζας είναι η διάταξη του φασματομέτρου που διαχωρίζει τα ιόντα σύμφωνα με τον κλάσμα της μάζας τους προς το φορτίο τους (m/z). Αναλυτές με μεγάλη διακριτική ικανότητα R , δηλαδή ικανότητα να διακρίνουν δυο ιόντα με σχεδόν ίδιες μάζες, είναι απαραίτητοι για την εύρεση του ακριβούς μοριακού τύπου μιας ένωσης. Στην περίπτωση που επιδιώκεται απλώς η διασάφηση της δομής ουσιών δεν είναι απαραίτητος αναλυτής με μεγάλη διακριτική ικανότητα. Γενικά, όσο καλύτερος είναι ο διαχωρισμός των ιόντων στον αναλυτή τόσο μικρότερο είναι το ιονικό ρεύμα που φθάνει στον ανιχνευτή. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι αναλυτές μάζας είναι οι μαγνητικού πεδίου απλής και διπλής εστίασης και τα τετραπολικά φίλτρα μάζας.

Συγκεκριμένα, τα τετραπολικά φίλτρα μάζας αποτελούνται από τέσσερις μηχανικά ακριβείς ράβδους τοποθετημένες παράλληλα στις κορυφές ενός νοητού

τετραγώνου. Τα ιόντα, αφού εξέλθουν από το σύστημα ιονισμού, εισέρχονται κατά μήκος του z άξονα υπό την επίδραση δυναμικού μερικών βολτ και κατανέμονται με την επιβολή σταθερών και εναλλασσόμενων πεδίων ραδιοσυχνότητας rf στις διαγωνίως τοποθετημένες ράβδους. Με σάρωμα των πεδίων με συγκεκριμένο ρυθμό, συνήθως από χαμηλά σε υψηλά δυναμικά, τα ιόντα υψηλότερης μάζας κατευθύνονται στον ανιχνευτή. Σε δεδομένη ένταση πεδίου και ραδιοσυχνότητας μόνο συγκεκριμένου λόγου m/z ιόντα περνούν μέσα από τον αναλυτή και ανιχνεύονται, ενώ τα υπόλοιπα εκτρέπονται στις ράβδους. Οι τετραπολικοί φασματογράφοι είναι πιο συμπαγείς και οικονομικοί καθώς δεν χρειάζονται μαγνήτη, έχουν όμως μικρή διακριτική ικανότητα.

6.4.5. Ανιχνευτής

Οι διαχωρισμένες δέσμες ιόντων που εξέρχονται από τον αναλυτή επιταχύνονται σε μετατροπέα από τον οποίο εκπέμπονται ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια αυτά επιταχύνονται σε φώσφορο και μόλις συγκρουστούν με αυτόν εκπέμπεται φως το οποίο μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα από έναν φωτοπολλαπλασιαστή. Το σήμα του φωτοπολλαπλασιαστή ενισχύεται και καταγράφεται σε φωτογραφικό χαρτί ή σε καταγραφείς συνδεδεμένους με υπολογιστή.

Το φασματόμετρο μάζας που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία αποτελείται από ηλεκτρονικά μέρη που ελέγχουν τα επιμέρους μέρη του οργάνου καθώς και από ένα σύστημα συλλογής δεδομένων εγκατεστημένο σε συμβατό υπολογιστή που επικοινωνεί με τον φασματογράφο. Ο υπολογιστής διαθέτει βιβλιοθήκη ταυτοποίησης των ενώσεων που ενδιαφέρουν την εκάστοτε ανάλυση. [67,69]

6.5.ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ GC/MS

6.5.1. Εισαγωγή

Ο συνδυασμός των αναλυτικών τεχνικών της αέριας χρωματογραφίας και της φασματομετρίας μάζας είναι ευρύτατα διαδεδομένος και εξαιρετικά χρήσιμος. Χρησιμοποιείται ήδη από τα μέσα της δεκαετίας του 1950, σχεδόν αμέσως μετά την ανακάλυψη της αέριας χρωματογραφίας. Η αέρια χρωματογραφία διαχωρίζει, με υψηλή διακριτική ικανότητα, πτητικές και ημιπτητικές ενώσεις αλλά δεν τις ταυτοποιεί. Η ανάλυση με φασματόμετρο μάζας παρέχει πληροφορίες για το μοριακό βάρος και τη δομή των περισσότερων χημικών ενώσεων, αλλά δεν τις διαχωρίζει. Οι δυο τεχνικές είναι από πολλές απόψεις πολύ συμβατές. Χρησιμοποιούν και οι δυο την ίδια ποσότητα δείγματος, ενώ το δείγμα βρίσκεται και στις δυο στην αέρια φάση. Υπάρχει ωστόσο μια σημαντική ασυμβατότητα, το δείγμα στον αέριο χρωματογράφο βρίσκεται υπό πίεση περίπου 760 Torr, ενώ ο φασματογράφος μάζας λειτουργεί σε συνθήκες κενού 10^{-6} - 10^{-7} Torr. Το πρόβλημα αυτό επιλύεται με κατάλληλη σύνδεση των GC-MS και εφόσον η διαφορά πίεσης στη σύνδεση δεν είναι μεγαλύτερη κατά οχτώ ή εννέα φορές.

6.5.2. Χρήση- Εφαρμογές

Ο συνδυασμός GC-MS χρησιμοποιείται γενικά για:

- ◆ Ταυτοποίηση και ποσοτική ανάλυση πτητικών και ημιπτητικών οργανικών ενώσεων σε πολύπλοκα δείγματα
- ◆ Προσδιορισμό μοριακού βάρους και σε ορισμένες περιπτώσεις προσδιορισμό στοιχειακής σύνθεσης άγνωστων οργανικών ενώσεων σε πολύπλοκα δείγματα
- ◆ Προσδιορισμό δομής άγνωστων οργανικών ενώσεων με ταυτοποίηση των φασμάτων μάζας τους με φάσματα μάζας αναφοράς ή με απλή ερμηνεία του φάσματος

Οι σημαντικότερες εφαρμογές του συνδυασμού τεχνικών GC-MS είναι:

- ◆ Ποιοτικός έλεγχος βιομηχανικών προϊόντων
- ◆ Ταυτοποίηση άγνωστων οργανικών ενώσεων σε επικίνδυνα απόβλητα
- ◆ Ταυτοποίηση ενδιάμεσων προϊόντων χημικών αντιδράσεων

- ◆ Ποσοτική ανάλυση φαρμάκων καθώς και των μεταβολιτών τους σε βιολογικά υγρά για φαρμακευτικούς και εγκληματολογικούς λόγους
- ◆ Επίσημη μέθοδος του αμερικάνικου πρακτορείου περιβαλλοντικής προστασίας (U.S.EPA- Environmental Protection Agency) για ποσοτική ανάλυση και ανίχνευση μολυντών σε πόσιμο νερό και υγρά απόβλητα

6.5.3. Δείγμα

- ◆ Φυσική κατάσταση
Τα δείγματα οργανικών ενώσεων που αναλύονται με συνδυασμό αέριας χρωματογραφίας και φασματομετρίας μάζας πρέπει να βρίσκονται σε υγρή ή αέρια κατάσταση κατά την εισαγωγή τους στον αέριο χρωματογράφο. Στην περίπτωση υγρού δείγματος, ο διαλύτης πρέπει να είναι οργανική και πτητική ένωση.
- ◆ Ποσότητα
Η απαιτούμενη ποσότητα δείγματος εξαρτάται κυρίως από το σύστημα ιονισμού του φασματομέτρου μάζας και τις συγκεντρώσεις των ενώσεων στο δείγμα. Η ευαισθησία της μεθόδου ορίζει ως ελάχιστη συγκέντρωση του κάθε συστατικού στο δείγμα μεταξύ 1 και 100pg.
- ◆ Προετοιμασία
Η προετοιμασία ποικίλει ανάλογα με το είδος του δείγματος. Όσο αφορά στα στερεά δείγματα, η προετοιμασία μπορεί να είναι απλά η διάλυση ποσότητας του δείγματος σε κατάλληλο διαλύτη, ενώ για υγρά και αέρια δείγματα η προετοιμασία μπορεί να είναι πολύπλοκη και να περιλαμβάνει εκτεταμένο καθαρισμό δείγματος μέχρι και χρήση υγρής χρωματογραφίας πριν την ανάλυση με GC/MS.

6.5.4. Περιορισμοί

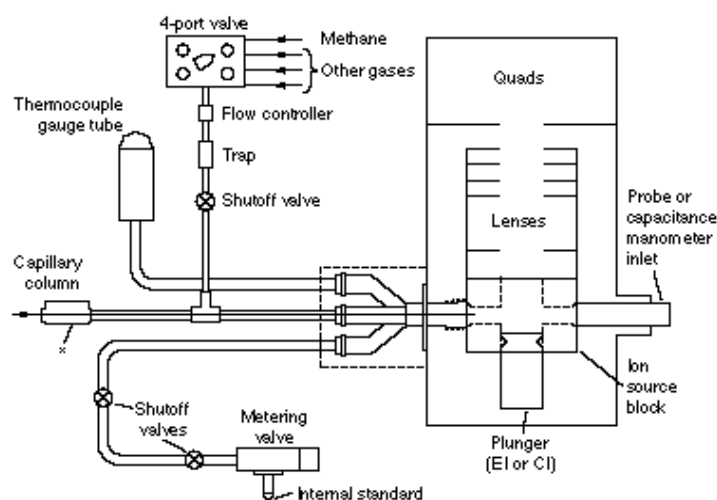
Γενικά με συνδυασμό GC/MS δύναται να αναλυθούν ενώσεις με τάση ατμών άνω των 10^{-10} Torr. Λιγότερο πτητικές ενώσεις μπορούν να αναλυθούν μόνο αν παραχθούν πτητικότερα παράγωγά τους. Επίσης ο προσδιορισμός υποκατάστατων των αρωματικών δακτυλίων των ενώσεων είναι συχνά δύσκολος, ενώ ισομερείς

ενώσεις δεν διακρίνονται με φασματομετρία μάζας αλλά διαχωρίζονται χρωματογραφικά και η χρήση GC/MS δεν δίνει βέβαια αποτελέσματα.

Σχετικά με τους περιορισμούς όταν είναι επιθυμητή ποσοτική ανάλυση του δείγματος αυτοί είναι οι προαναφερθέντες. Γενικά, η ποσοτική ακρίβεια εξαρτάται από την καλή ρύθμιση των παραμέτρων της μεθόδου, ενώ χρήση ισοτοπικού εσωτερικού προτύπου εξασφαλίζει σχετική απόκλιση $\pm 20\%$ από το πρότυπο.

6.5.5. Σύνδεση GC-MS

Ιδιαίτερης σημασίας κατά τη χρήση GC-MS είναι η σύνδεση των δυο οργάνων. Η σύνδεση πρέπει να είναι τέτοια ώστε το δείγμα να μην συμπυκνώνεται ούτε να αποσυντίθεται, λόγω θερμοκρασιακής διαφοράς ή διαφοράς πίεσης, κατά την εισαγωγή του στην ιοντική πηγή του φασματομέτρου. Στην περίπτωση που η χρωματογραφική στήλη είναι τριχοειδής, η έξοδος της στήλης εισάγεται κατευθείαν στο σύστημα ιονισμού υπό την προϋπόθεση ότι ο ρυθμός ροής του εκλουόμενου αερίου είναι αρκετά χαμηλός και η ταχύτητα άντλησης του συστήματος κενού του φασματομέτρου είναι αρκετά υψηλή, ώστε να μπορεί να διαχειριστεί τη ροή του αερίου. Στην περίπτωση που δεν χρησιμοποιείται τριχοειδής στήλη, η σύνδεση των δυο οργάνων πρέπει να αποτελείται από ευγενές μέταλλο ή κράμα εσωτερικά επιστρωμένο με γυαλί και να θερμαίνεται ομοιόμορφα σε θερμοκρασία υψηλότερη από το σημείο ζέσεως του λιγότερου πτητικού συστατικού.[71]



Σχήμα 5.5. Τυπική GC-MS σύνδεση για αέριο χρωματογράφο τριχοειδούς στήλης. Η στήλη εισέρχεται απευθείας στην ιοντική πηγή. [71]

ΕΝΟΤΗΤΑ ΙΙ

Πειραματικό Μέρος

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΠΤΕΣ, ΥΛΙΚΑ, ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ, ΔΕΙΓΜΑΤΑ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

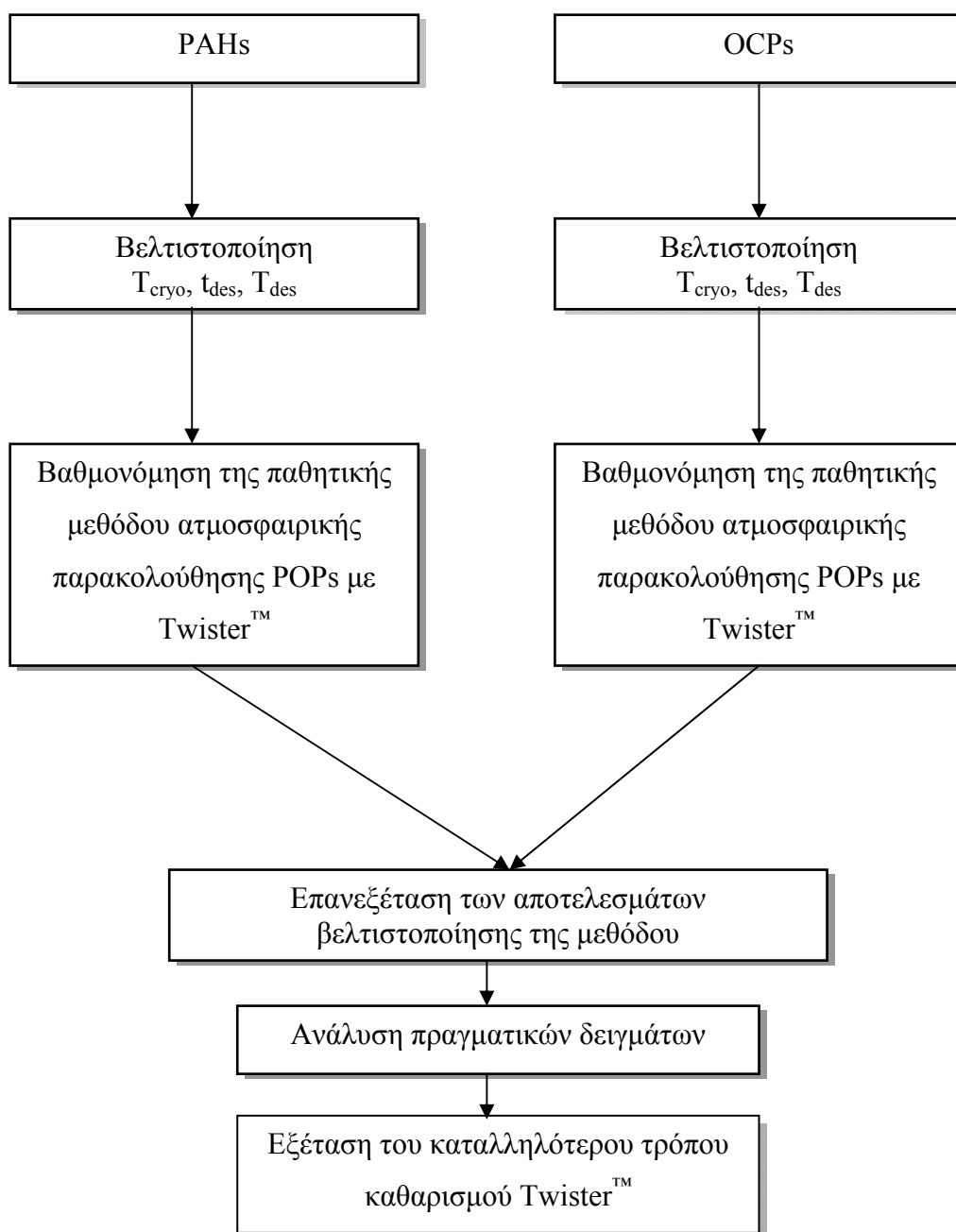
7.1. Σχεδιασμός πειραμάτων

Τα στάδια της πειραματικής διαδικασίας όπως αυτή πραγματοποιήθηκε είναι:

1. Βελτιστοποίηση παραμέτρων της παθητικής μεθόδου ατμοσφαιρικής παρακολούθησης POPs με Twister™
 - για πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs)
 - Εύρεση βέλτιστης θερμοκρασίας ψυχρής εστίασης του συστήματος της ψυχρής έγχυσης ή κρυοπαγίδας του εκροφητή (T_{cryo} του CIS 3). Εξέταση της επίδρασης δυο ειδών τριχοειδών σωληναρίων του συστήματος της κρυοπαγίδας.
 - Εύρεση βέλτιστης διάρκειας θερμής εκρόφησης (t_{des} του TDU). Εξέταση της επίδρασης δυο ειδών τριχοειδών σωληναρίων του συστήματος της κρυοπαγίδας
 - Εύρεση βέλτιστης τελικής θερμοκρασίας θερμικής εκρόφησης (T_{des} του TDU). Εξέταση της επίδρασης δυο ειδών τριχοειδών σωληναρίων του συστήματος της κρυοπαγίδας.
 - για ζιζανιοκτόνα και εντομοκτόνα (OCPs)
 - Εύρεση βέλτιστης θερμοκρασίας ψυχρής εστίασης του συστήματος της ψυχρής έγχυσης ή κρυοπαγίδας του εκροφητή (T_{cryo} του CIS 3)
 - Εύρεση βέλτιστης διάρκειας θερμής εκρόφησης (t_{des} του TDU)
 - Εύρεση βέλτιστης τελικής θερμοκρασίας θερμικής εκρόφησης (T_{des} του TDU)
2. Βαθμονόμηση παθητικής μεθόδου ατμοσφαιρικής παρακολούθησης POPs με Twister™ (method calibration)
 - για πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs) με χρήση εσωτερικού προτύπου και ισοτοποαραίωσης (isotope dilution technique).

- για ζιζανιοκτόνα και εντομοκτόνα (OCPs) με χρήση εσωτερικού προτύπου και ισοτοποαραίωσης (isotope dilution technique).
3. Επανεξέταση των αποτελεσμάτων βελτιστοποίησης αναλυτικών παραμέτρων παθητικής μεθόδου ατμοσφαιρικής παρακολούθησης POPs με Twister™
- για πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs)
 - για ζιζανιοκτόνα και εντομοκτόνα (OCPs)
4. Ανάλυση πραγματικών δειγμάτων για τους επιλεγμένους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες και τα επιλεγμένα ζιζανιοκτόνα και εντομοκτόνα
5. Εξέταση του καταλληλότερου τρόπου καθαρισμού Twister™

Τα στάδια της πειραματικής διαδικασίας παρουσιάζονται στο ακόλουθο διάγραμμα ροής.



7.2. Δειγματολήπτες

Οι δειγματολήπτες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι οι μαγνητικοί αναδευτήρες Twister™ της εταιρίας Gerstel GmbH & Co KG (Mülheim, Germany), με χαρακτηριστικά μήκος: 20mm, πάχος φάσης PDMS 1,0mm.



Σχήμα 7.1. Οι εμπορικά διαθέσιμοι μαγνητικοί αναδευτήρες Twister™

7.3. Υλικά

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι:

- ◆ Ειδικές φιάλες αποθήκευσης και συντήρησης των Twister™ μικρού και μεσαίου μεγέθους της εταιρίας Gerstel GmbH & Co KG (Germany).
- ◆ Μικροσύριγγες μηδενικού νεκρού όγκου (zero dead volume) για την εμβολιασμό του πολυμερούς μανδύα του Twister™ (spiking PDMS). Μοντέλα: Hamilton no. 7001 ή 7002 (Hamilton Company, Reno, NV, USA) και ILS Series T 10 µl (ILS GmbH, Stuetzerbach, Germany).
- ◆ Διαλύματα μεθανόλης, διχλωρομεθανίου, τολουενίου. Διαλύτες κυκλοεξανίου και n-nonane ακρίβειας σε επίπεδο ιχνών. Όλα προμηθεύτηκαν από την εταιρεία LGC Promochem GmbH (Wesel, Germany).
- ◆ Πρότυπο διάλυμα 16 πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων με στοιχεία 16 EPA PAH σε κυκλοεξάνιο στο οποίο έχουν προστεθεί βενζο(b)ναφθο(2,1-d)θειοφαίνιο, βενζο(e)πυρένιο και περυλένιο ((benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene,

perylene, benzo(e)pyrene) συγκέντρωσης 1ng/μL για καθένα από τα συστατικά του. Εταιρεία προμήθευσης Dr. Ehrensstorfer GmbH (Augsburg Germany).

- ♦ Πρότυπο διάλυμα δευτεριομένων πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων σε κυκλοεξάνιο. Το μίγμα καλείται για τις ανάγκες της ανάλυσης D-PAH. Εταιρεία προμήθευσης Dr. Ehrensstorfer GmbH (Augsburg Germany).

Οι συγκεντρώσεις των αναλυτών αναφέρονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 7.1. Συγκεντρώσεις αναλυτών πρότυπου διαλύματος D-PAH

Αναλύτης	C (ng/μL)
Naphthalene	1814
Acenaphthene	1689
Fluorene	1063
Phenanthrene	1305
Pyrene	1050
Chrysene	1411
Benzo(a)pyrene	902
Perylene	825
Benzo(g,h,i)perylene	825

- ♦ Πρότυπο διάλυμα 13 ζιζανιοκτόνων και εντομοκτόνων σε κυκλοεξάνιο στο οποίο έχουν προστεθεί χλωροβενζόλια, πενταχλωροανισόλη και οχταχλωροστυρένιο (chlorobenzenes, pentachloroanisole, octachlorostyrene) συγκέντρωσης 1ng/μL για καθένα από τα συστατικά του. Εταιρεία προμήθευσης Dr. Ehrensstorfer GmbH (Augsburg Germany).
- ♦ Πρότυπο διάλυμα ζιζανιοκτόνων και εντομοκτόνων σε ισότοπο άνθρακα ¹³C (¹³C-labeled pesticides mixture) με διαλύτη n-nonane. Το μίγμα καλείται για τις ανάγκες της ανάλυσης ¹³C-OCP. Εταιρεία προμήθευσης Cambridge Isotope Laboratories (Andover, MA, USA). Συγκεντρώσεις αναλυτών:

Πίνακας 7.2. Συγκεντρώσεις αναλυτών πρότυπου διαλύματος ¹³C-OCPs

Αναλύτης	C (ng/μL)
Pentachlorobenzene	463
alpha-HCH	609
gamma-HCH	588
beta-HCH	2841
delta-HCH	1283
Pentachloroanisole	939
Hexachlorobenzene	239
Heptachlor	900
Aldrin	1098
Octachlorostyrene	452
oxy-Chlordane	910
cis-Heptachloroepoxide	1025
2,4'-DDE	533
4,4'-DDE	706
trans-Chlordane	856
Endosulfan-I	1038
Endosulfan-II	944
4,4'-DDD	501
Dieldrin	914
2,4'-DDT	447
4,4'-DDT	723
Methoxychlor	526
Mirex	514

7.4. Οργανολογία

Για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση με θερμική εκρόφηση/ αέρια χρωματογραφία υψηλής ανάλυσης/ φασματομετρία μάζας υψηλής ανάλυσης (TDU/HRGC/HRMS) των αναλυτών που προσροφήθηκαν στο παθητικό δειγματολήπτη TwisterTM χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα όργανα:

- ♦ Θερμικός εκροφητής TDU με αυτόματο εισαγωγέα δείγματος VT98t με δίσκο για 98 σωλήνες εκρόφησης (Gerstel GmbH & Co KG (Germany)). Η ρύθμιση των παραμέτρων του εκροφητή και του αυτόματου εισαγωγέα δείγματος γίνεται με το λογισμικό MASTer της Gerstel GmbH & Co KG (Germany).

Χαρακτηριστικά πλεονεκτήματα του οργάνου TDU της Gerstel είναι:

- Εξαιρετικά προσαρμόσιμο, υπάρχουν πέντε τρόποι εισαγωγής δείγματος.
- Ρυθμιζόμενο, μπορούν να προστεθούν άλλες μέθοδοι εισαγωγής δείγματος.
- Πλήρης έλεγχος οργάνου με τη χρήση του λογισμικού Maestro που παρέχεται από την κατασκευάστρια εταιρεία
- Ηλεκτρονικός έλεγχος της πίεσης για ευκολία χρήσης και επαναληψιμότητα αποτελεσμάτων.
- Λειτουργία χωρίς βαλβίδα μειώνει τον κίνδυνο μόλυνσης του δείγματος.
- Εύρος ροής αερίου ρεύματος μικρό και αδρανές σε θερμοκρασία έως και 450°C
- Δυνατότητα πολλαπλών διακυμάνσεων θερμοκρασίας.
- Διαχωρισμός οξυγόνου και νερού από το δείγμα.
- Πραγματική ενιαία λειτουργία (splitless).
- Αμελητέος θόρυβος στο σήμα ανίχνευσης.
- ◆ Σύστημα διαχείρισης αερίου ρεύματος, αλλιώς αποκαλούμενο και ως σύστημα ψυχρής έγχυσης ή κρυοπαγίδα, CIS 3 (Gerstel GmbH & Co KG). Το σύστημα CIS 3 είναι θερμοκρασιακά προγραμματιζόμενο. Ο έλεγχος και η ρύθμιση των παραμέτρων του συστήματος γίνεται με το λογισμικό MASTer της Gerstel GmbH & Co KG (Germany).

Χαρακτηριστικά πλεονεκτήματα του CIS3 της Gerstel είναι:

- Λόγω δυνατότητας θερμοπρογραμματισμού του προστατεύονται από διάσπαση οι θερμικά ευαίσθητες ουσίες.
- Το γυάλινο τριχοειδές σωληνάριο μπορεί να είναι κοίλο ή πληρωμένο με κατάλληλο υλικό που συγκρατεί τυχόν ακαθαρσίες του αερίου ρεύματος
- Αποτελεί αφαιρούμενο εξάρτημα, ώστε να μπορεί να αντικαθίσταται μετά τη φθορά του.
- Μετατρέπεται εύκολα σε αυτόνομο σύστημα εισαγωγής δείγματος της χρωματογραφικής στήλης με ειδικό προσαρμογέα.
- Χαμηλό όριο ανίχνευσης. Έγχυση δειγμάτων όγκου έως και 1000 μL χρησιμοποιώντας τεχνολογία έγχυσης μεγάλου όγκου.

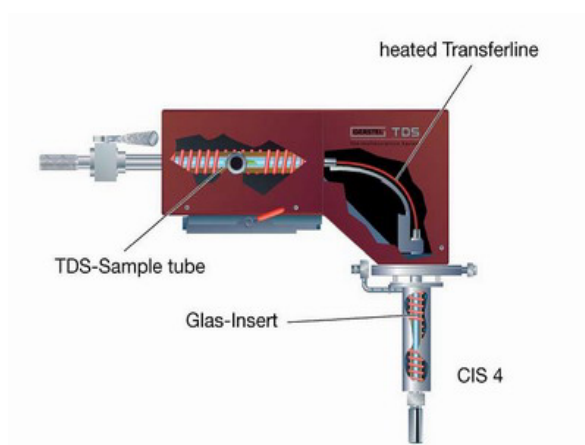
- ♦ Αέριος χρωματογράφος υψηλής ανάλυσης 5890 Series II, της εταιρίας Agilent Technologies (Palo alto, CA, USA) με τριχοειδή χρωματογραφική στήλη Rtx-CL Pesticides2, μήκους 30m, εσωτερικής διαμέτρου 0.25 μm και πάχους υμένα 0.20 μm της εταιρίας Restek (Bellefonte, PA, USA). Στην παρούσα εργασία ως διάταξη εισαγωγής του αέριου ρεύματος στην χρωματογραφική στήλη χρησιμοποιήθηκε σε splitless mode το σύστημα CIS 3 της εταιρίας Gerstel που δρα και ως κρυοπαγίδα του εκροφητή
- ♦ Φασματόμετρο μάζας υψηλής ανάλυσης MAT 95 της εταιρίας Thermo Scientific, (Bremen, Germany).
- ♦ Για τον καθαρισμό των μαγνητικών αναδευτήρων Twister™ χρησιμοποιήθηκε ο συντηρητής σωλήνων TC 2 της εταιρίας Gerstel GmbH & Co KG (Germany) με δυνατότητα ταυτόχρονης συντήρησης 10 σωλήνων και 50 Twister™



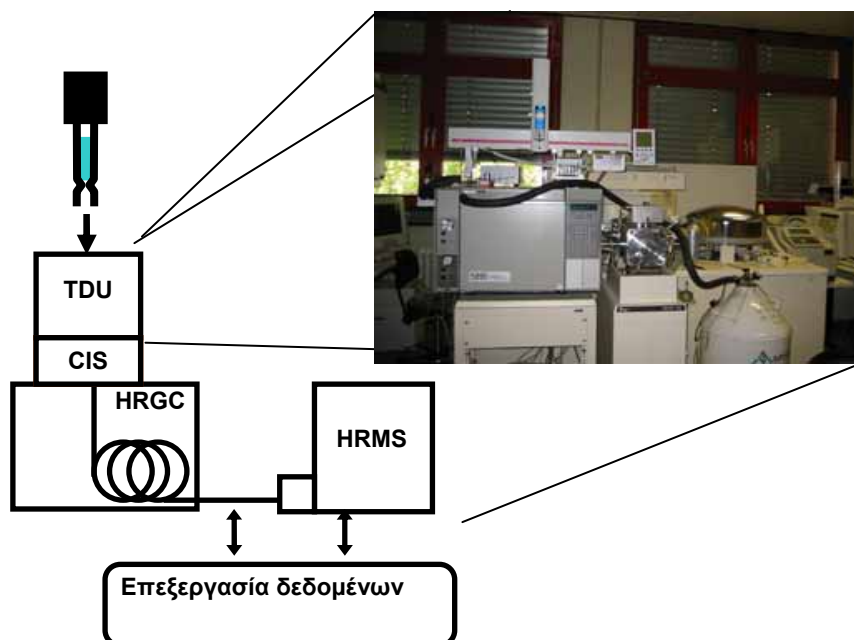
(α)

(β)

Σχήμα 7.2. (α) Εκροφητής TDU, (β) Αυτόματος εισαγωγέας δείγματος-multipurpose autosampler VT98t (Gerstel).



Σχήμα 7.3. Σύστημα ψυχρής έγχυσης (cooled injection system) CIS 3 της Gerstel.



Σχήμα 7.4. Οργανολογία μεθόδου. Σύνδεση TDU/HRGC/HRMS.



Σχήμα 7.5. Ο συντηρητής σωλήνων TC 2 της εταιρίας Gerstel

7.5. Συνθήκες λειτουργίας οργάνων ενόργανης ανάλυσης TDU/HRGC/HRMS

Οι συνθήκες λειτουργίας του συστήματος θερμικής εκρόφησης- αέριου χρωματογράφου και φασματομέτρου μάζας είναι:

- ◆ TDU: χωρίς διαχωρισμό αέριου ρεύματος (splitless), αρχική θερμοκρασία 30° C, ρυθμός θέρμανσης 60 ° C/ min έως της επιλεγμένη τελική θερμοκρασία εκρόφησης.
- ◆ CIS: βαλβίδα αέριου ρεύματος 0.2 min (solvent vent) με ρυθμό ροής 70 mL/min, χωρίς διαχωρισμό για 1.5 min, από την επιλεγμένη θερμοκρασία ψυχρής εστίασης με ρυθμό θέρμανσης 12 ° C/s έως τους 280 ° C και διατήρηση για 5min.
- ◆ Φέρον αέριο: He, με πίεση 16 psi.
- ◆ Κλίβανος χρωματογράφου
 - Για PAHs: αρχική θερμοκρασία 60° C (παραμονή για 1.5 min), σε θερμοκρασία 160° C, ρυθμός θέρμανσης 5° C/min, σε θερμοκρασία 120° C, ρυθμός θέρμανσης 20° C/min, σε θερμοκρασία 310 ° C, ρυθμός θέρμανσης 5 ° C/min (παραμονή 15 min)
 - Για ζιζανιοκτόνα: αρχική θερμοκρασία 60° C (παραμονή για 1.5 min), σε θερμοκρασία 140° C, ρυθμός θέρμανσης 12° C/min, σε θερμοκρασία 300 ° C, ρυθμός θέρμανσης 6 ° C/min (παραμονή 15 min)
- ◆ Φασματόμετρο μάζας υψηλής ανάλυσης: SIM mode σε ανάλυση R>8000. Για τις χλωριωμένες ενώσεις λήφθηκαν υπ' όψην μόνο τα δυο πιο έντονου φάσματος ιόντα του θραύσματος του μοριακού ιόντος ή το θραύσμα που βρισκόταν σε μεγαλύτερη ποσότητα. Για τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες μετρήθηκε μόνο η μονή μάζα του μοριακού ιόντος.

Πίνακας 7.3. Λόγος m/z για του αναλύτες PAHs

Αναλύτης	M/Z
D-Naphthalene	136
Naphthalene	128
Acenaphthylene	152
D-Acenaphthene	162
Acenaphthene	154
Fluorene	165
Pentachlortoluole	266
D-Phenanthrene	188
Phenanthrene	178
Anthracene	178
Fluoranthene	202
D-Pyrene	212
Pyrene	202
Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene	234
Benzo(a)anthracene	228
D-Chrysene	240
Chrysene	228
Benzo(b)fluoranthene	252
Benzo(k)fluoranthene	252
Benzo(e)pyrene	252
D-Benzo(a)pyrene	264
Benzo(a)pyrene	252
D-Perylene	264
Perylene	252
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	276
Dibenz(a,h)anthracene	278
D-Benzo(ghi)perylene	288
Benzo(ghi)perylene	276

Πίνακας 7.4. Λόγος m/z για του αναλύτες OCPs

Αναλύτης	Quantitation mass	Ratio mass
Pentachlorobenzene 13C	255,8693	257,8663
Pentachlorobenzene	249,8492	251,8462
alpha-HCH 13C	224,9317	226,9288
gamma-HCH 13C	224,9317	226,9288
beta-HCH 13C	224,9317	226,9288
delta-HCH 13C	224,9317	226,9288
alpha-HCH	218,9116	220,9087
gamma-HCH	218,9116	220,9087
beta-HCH	218,9116	220,9087

delta-HCH	218,9116	220,9087
epsilon-HCH	218,9116	220,9087
Pentachloroanisole 13C	272,8534	270,8564
Pentachloroanisole	266,8333	264,8363
Hexachlorobenzene 13C	291,8273	289,8303
Hexachlorobenzene	285,8072	283,8102
Heptachlor 13C	276,8269	278,8240
Heptachlor	271,8102	273,8072
Aldrin 13C	269,8805	271,8775
Aldrin	262,8570	264,8541
Octachlorostyrene 13C	350,8059	352,8029
Octachlorostyrene	342,7790	344,7761
oxy-Chlordane 13C	396,8388	398,8359
oxy-Chlordane	386,8053	388,8024
Heptachloroepoxide 13C	362,8778	364,8748
cis-Heptachloroepoxide	352,8442	354,8413
trans-Heptachloroepoxide	352,8442	354,8413
2,4'-DDE 13C	258,0406	260,0376
4,4'-DDE 13C	258,0406	260,0376
2,4'-DDE	246,0003	247,9975
4,4'-DDE	246,0003	247,9975
trans-Chlordane 13C	241,8581	243,8551
cis-Chlordane	236,8413	238,8384
trans-Chlordane	236,8413	238,8384
Endosulfan-I 13C	241,8581	243,8551
Endosulfan-II 13C	241,8581	243,8551
Endosulfan-I	236,8413	238,8384
Endosulfan-II	236,8413	238,8384
4,4'-DDD D	243,0583	245,0555
2,4'-DDD	235,0081	237,0053
4,4'-DDD	235,0081	237,0053
Dieldrin 13C	269,8805	271,8775
Dieldrin	262,8570	264,8541
2,4'-DDT 13C	247,0484	249,0454
4,4'-DDT 13C	247,0484	249,0454
2,4'-DDT	235,0081	237,0053
4,4'-DDT	235,0081	237,0053
Methoxychlor 13C	239,1475	241,1519
Methoxychlor	227,1072	229,1133
Mirex 13C	276,8269	278,8240
Mirex	271,8102	273,8072

7.6. Δείγματα

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας αναλύθηκαν ενδεικτικά για τους επιλεγμένους έμμοτους οργανικούς ρύπους ορισμένα δείγματα Twister™ που προέρχονταν από την περιοχή Rukowitzschachten στα περίχωρα του εθνικού δρυμού της Βαυαρίας της Γερμανίας.

Πίνακας 7.5. Δείγματα που αναλύθηκαν

Αριθμός δείγματος	Αναλύτες που εξετάστηκαν	Τοποθεσία πηγής	Διάρκεια έκθεσης (μήνες)
1	Ζιζανιοκτόνα-Εντομοκτόνα	Rukowitzschachten	18
2	PAHs	Rukowitzschachten	6

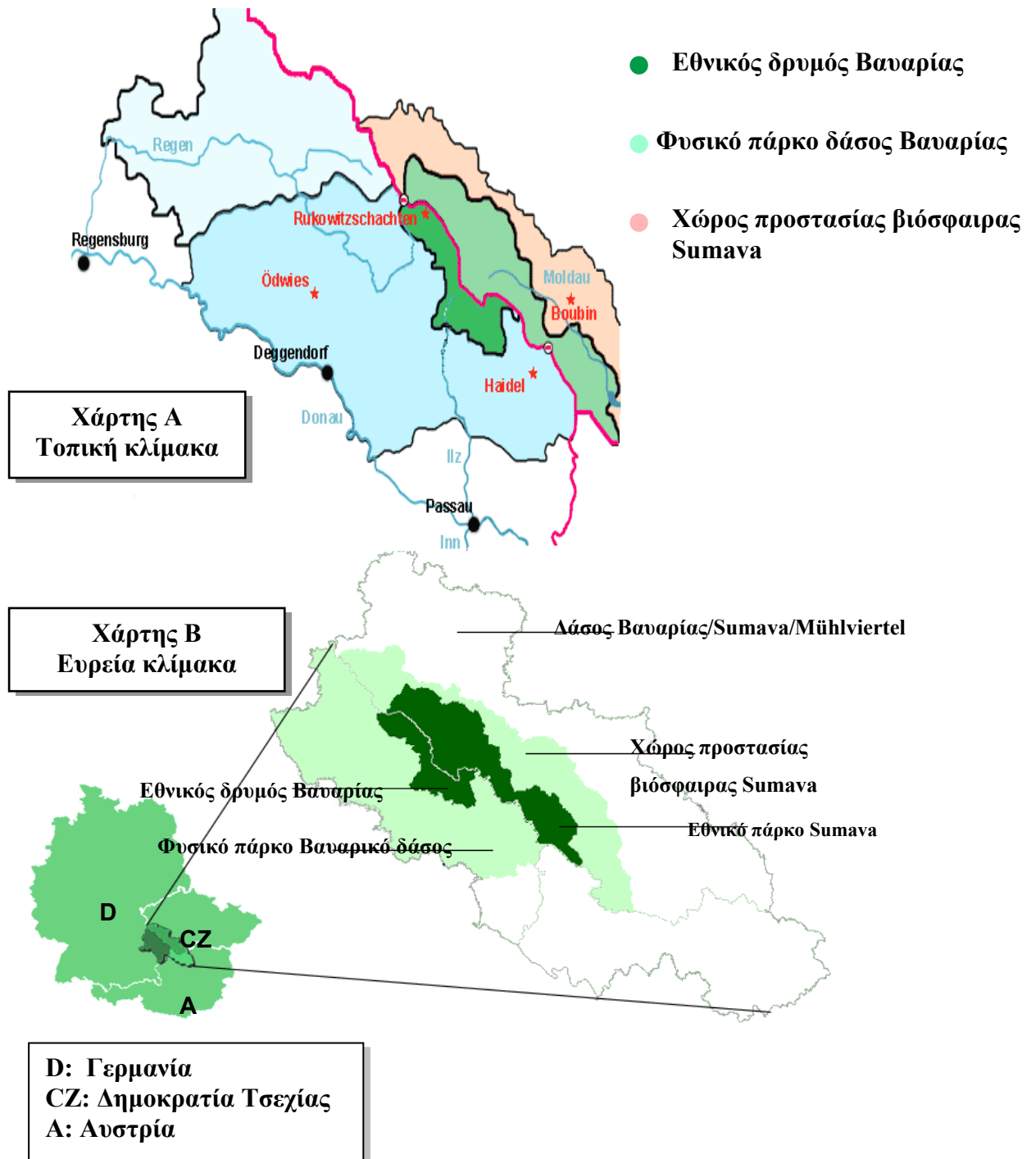
Η παρούσα εργασία αποτελεί τμήμα μιας ευρύτερης έρευνας του Ινστιτούτου Οικολογικής Χημείας του ερευνητικού κέντρου GSF που έχει ως σκοπό τη σύγκριση τριών παθητικών μεθόδων παρακολούθησης επιλεγμένων έμμοτων οργανικών ρύπων στην ατμόσφαιρα τόσο μεταξύ τους όσο και με μια ενεργή μέθοδο παρακολούθησης. Οι υπόλοιπες δυο παθητικές μέθοδοι είναι οι συσκευές ημιπερατής μεμβράνης (semipermeable membrane devices, SPMDs) και η τεχνική των πευκοβελόνων. Η ενεργή μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε είναι η μεγάλου όγκου δειγματοληψία αέρα με χρήση παγίδας ρόφησης ρητίνης XAD.

Τα δείγματα που αναλύθηκαν αποτελούν ένα μόνο μέρος των δειγμάτων που έχουν συλλεχθεί με την παθητική μέθοδο των Twister™ και αυτό γιατί η ανάλυση δειγμάτων έγινε καθαρά για ενδεικτικό σκοπό ώστε να διαπιστωθεί αν ανιχνεύονται όλοι οι επιλεγμένοι αναλύτες και σε ποιες συγκεντρώσεις. Ο σκοπός της παρούσας εργασίας, όμως, είναι η βελτιστοποίηση της τελικής θερμοκρασίας θερμικής εκρόφησης αναλυτών από το Twister™, της διάρκειας θερμικής εκρόφησης, της τελικής θερμοκρασίας ψυχρής εστίασης αναλυτών και ο έλεγχος πλήρους εκρόφησης των

αναλυτών και της καθαρότητας των Twister™ προς επαναχρησιμοποίηση και εξέταση του καταλληλότερου τρόπου καθαρισμού τους. Οι συγκεντρώσεις των επιλεγμένων αναλυτών POPs που προκύπτουν από την ανάλυση των Twister™ με TDU/HRGC/HRMS δεν αντιπροσωπεύουν αναγκαστικά τις πραγματικές ατμοσφαιρικές τους συγκεντρώσεις. Για να διαπιστωθεί αυτό και να συγκριθούν τα αποτελέσματα της ανάλυσης της παθητικής μεθόδου ατμοσφαιρικής δειγματοληψίας επιλεγμένων POPs με χρήση Twister™ με τα αποτελέσματα των άλλων τριών μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για δειγματοληψία POPs στις ίδιες περιοχές και απαιτείται περαιτέρω έρευνα της μεθόδου (για παράδειγμα εύρεση συντελεστή διάχυσης Κ_{ΡΟΦΗΤΙΚΟ ΥΛΙΚΟ/ΑΕΡΑΣ} του κάθε αναλύτη).

Οι δειγματολήπτες Twister™ καθώς και οι υπόλοιποι δειγματολήπτες της έρευνας του Ινστιτούτου Οικολογικής Χημείας του ερευνητικού κέντρου GSF τοποθετήθηκαν σε τέσσερις διαφορετικές περιοχές στα περίχωρα του εθνικού δρυμού της Βαυαρίας (Nationalpark Bayerischer Wald). Οι περιοχές αυτές έχουν επιλεγθεί για παρακολούθηση επιλεγμένων έμμονων ρύπων με σκοπό να διαπιστωθεί η ύπαρξη ή όχι, και η έκταση της ατμοσφαιρικής διασυνοριακής μεταφοράς έμμονων ρύπων από της γειτονικές χώρες της Γερμανίας προς αυτή. Ως γνωστόν, η Γερμανία αποτελεί προηγμένη οικονομικά χώρα με ευαισθησία στα περιβαλλοντικά ζητήματα, ενώ η Τσεχία βρίσκεται στη διαδικασία θέσπισης εθνικού δικτύου παρακολούθησης και μέτρων μείωσης των έμμονων οργανικών ρύπων.

Οι δειγματολήπτες Twister™, συσκευασμένοι στις ειδικές φιάλες αποθήκευσης και συντήρησης της εταιρίας Gerstel, μεταφέρθηκαν στα σημεία δειγματοληψίας όπου τοποθετήθηκαν επί μεταλλικού πλέγματος σε κατάλληλο ξύλινο περιέκτη. Οι δειγματολήπτες Twister™ παραμένουν προκολλημένοι στο μεταλλικό πλέγμα λόγω του μαγνήτη τους, ενώ ο περιέκτης είναι τέτοιας κατασκευής ώστε να πληρούνται οι κατάλληλες προδιαγραφές δειγματοληψίας ατμοσφαιρικών ρύπων (κατάλληλη κυκλοφορία αέρα, προστασία από επίδραση παραγόντων όπως χιόνι, άνεμος, κατάλληλο ύψος και θέση δειγματοληψίας, προστασία από τρωκτικά, έντομα κ.ά.).



Σχήμα 7.6. Χάρτες περιοχών δειγματοληψίας



(α)



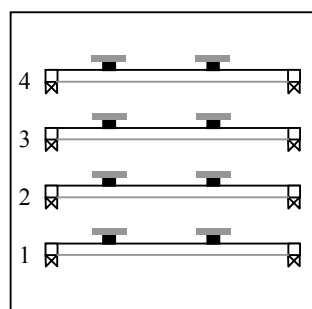
(β)



(γ)



(δ)



(ε)

Σχήμα 7.7. Εξοπλισμός μεθόδου: (α) TwisterTM, (β), (γ) εξοπλισμός δειγματολήπτη, (δ) ξύλινος περιέκτης TwisterTM, (ε) σχηματική αναπαράσταση της τοποθέτησης των TwisterTM στο εσωτερικό του ξύλινου περιέκτη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ. ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΔΕΔΟΜΕΝΑ

8.1. Εισαγωγή

Στόχοι της αναλυτικής διαδικασίας της παρούσας εργασίας είναι:

- ◆ Η εύρεση της βέλτιστης τελικής θερμοκρασίας ψυχρής εστίασης των επιλεγμένων αναλυτών POPs από το TwisterTM (**T_{cryo} optimisation**)
 - Για πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs)
 - Για ζιζανιοκτόνα και εντομοκτόνα (OCPs)

Στο στάδιο της αναλυτικής διαδικασίας για PAHs αναλύτες εξετάζεται επίσης η επίδραση δυο ειδών τριχοειδών σωληναρίων του συστήματος της κρουπαγίδας.

- ◆ Η εύρεση της βέλτιστης διάρκειας θερμής εκρόφησης των επιλεγμένων αναλυτών POPs από το TwisterTM (**t_{des} optimization**)
 - Για πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs)
 - Για ζιζανιοκτόνα και εντομοκτόνα (OCPs)

Στο στάδιο αυτό οι δειγματολήπτες TwisterTM αναλύονται με TDU/HRGC/HRMS δυο διαδοχικές φορές έτσι ώστε να ελεγχθεί αν κατά τη δεύτερη εκρόφηση υπήρχαν αναλύτες που παραμένουν στον δειγματολήπτη και ποια η ποσότητά τους.

- ◆ Η εύρεση της βέλτιστης τελικής θερμοκρασίας θερμικής εκρόφησης του TDU των επιλεγμένων αναλυτών POPs από το TwisterTM (**T_{des} optimisation**)
 - Για πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs)
 - Για ζιζανιοκτόνα και εντομοκτόνα (OCPs)

Στο στάδιο αυτό οι δειγματολήπτες TwisterTM αναλύονται επίσης δυο διαδοχικές φορές

- ◆ Βαθμονόμηση παθητικής μεθόδου ατμοσφαιρικής δειγματοληψίας POPs με TwisterTM (**method calibration**)
 - Για επιλεγμένους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες PAHs)
 - Για επιλεγμένα ζιζανιοκτόνα και εντομοκτόνα (OCPs)

- ◆ Η επανεξέταση των αποτελεσμάτων βελτιστοποίησης των αναλυτικών παραμέτρων T_{cryo} , t_{des} , T_{des} της παθητικής μεθόδου ατμοσφαιρικής παρακολούθησης επιλεγμένων POPs με Twister™
 - για πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs)
 - για ζιζανιοκτόνα και εντομοκτόνα (OCPs)

- ◆ Η εύρεση του καταλληλότερου τρόπου καθαρισμού των δειγματοληπτών Twister™

Η βελτιστοποίηση των αναλυτικών παραμέτρων T_{cryo} , t_{des} , T_{des} της παθητικής μεθόδου βασίστηκε για την επιλογή των αρχικών τιμών των παραμέτρων στα αποτελέσματα της δημοσίευσης “Air monitoring of PCB with Gerstel-Twister”, Organohalogen Compounds, 2004, Vol.66, p.297-301.[41] Οι αναλύσεις πραγματοποιούνται με καθαρούς δειγματολήπτες Twister™ ή με Twister™ που έχουν καθαριστεί με την κατάλληλη μέθοδο, όπως αυτή προέκυψε από την αναλυτική διαδικασία. Οι δειγματολήπτες Twister™ φυλάσσονται πάντα στις μικρού μεγέθους ειδικές φιάλες αποθήκευσης και συντήρησης των Twister™ της εταιρίας Gerstel. Όλες οι αναλύσεις πραγματοποιούνται με χρήση των κατάλληλων για κάθε ανάλυση πρότυπων διαλυμάτων, εκτός από τις αναλύσεις που αφορούν στον καθαρισμό των Twister™.

Τα πρότυπα διαλύματα προσθέτονται στον δειγματολήπτη Twister™ άμεσα ή έμμεσα και η συγκεκριμένη διαδικασία καλείται εμβολιασμός, οπότε ο δειγματολήπτης Twister™ καλείται αναλόγως άμεσα ή έμμεσα εμβολιασμένος (directly/ indirectly spiked Twister™)

- ◆ Άμεσος εμβολιασμός: χρησιμοποιείται η κατάλληλου όγκου μικροσύριγγα ανάλογα με την ποσότητα πρότυπου διαλύματος που επιθυμείται να προστεθεί στον δειγματολήπτη. Το στόμιο της απόληξης της σύριγγας εφάπτεται στην επιφάνεια της πολυμερούς επικάλυψης (φάση PDMS) του Twister™ και το περιεχόμενό της εκκενώνεται αργά κατά μήκος της επικάλυψης, έτσι ώστε να μην γίνει σημειακή απορρόφηση των αναλυτών στη φάση του PDMS αλλά η κατά το δυνατό ομοιόμορφη.

- ◆ Έμμεσος εμβολιασμός: χρησιμοποιείται η κατάλληλου όγκου μικροσύριγγα ανάλογα με την ποσότητα πρότυπου διαλύματος που επιθυμείται να προστεθεί στον δειγματολήπτη. Το στόμιο της απόληξης της σύριγγας εφάπτεται σε σημείο του εσωτερικού μέρους του τοιχώματος της ειδικής φιάλης αποθήκευσης και συντήρησης των Twister™, στο μέσο του ύψους της φιάλης κατά το δυνατό, και εκκενώνεται το περιεχόμενο. Στη συνέχεια τοποθετείται στο φιαλίδιο ο δειγματολήπτης προσέχοντας να μην εφάπτεται με το σημείο στο οποίο έγινε ο εμβολιασμός. Αν ο εμβολιασμός έγινε προσεκτικά στο μέσο του ύψους της φιάλης δεν υπάρχει ουσιαστικά περίπτωση άμεσης επαφής. Το φιαλίδιο σφραγίζεται με το πώμα του, το οποίο εξασφαλίζει αεροστεγή αποθήκευση, και ο δειγματολήπτης φυλάσσεται για το επιθυμητό διάστημα υπό σκιά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η απορρόφηση των αναλυτών από το Twister™ γίνεται σταδιακά και θεωρητικά ομοιόμορφα σύμφωνα με την κινητική της ρόφησης/ εκρόφησης κατά τη φάση της πρόσληψης (uptake phase).

Οι συγκεντρώσεις αναλυτών που ενδιαφέρουν στην παρούσα εργασία κυμαίνονται από 10 έως 4000pg ανά δειγματολήπτη. Πρόκειται για εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις και συνεπώς απαιτείται μεγάλη προσοχή προς αποφυγή της ρύπανσής τους από άλλες ενώσεις πλην των αναλυτών. Οι δειγματολήπτες Twister™ φυλάσσονται πάντα στις μικρού μεγέθους ειδικές φιάλες αποθήκευσης τους. Όταν αφαιρούνται από αυτές η διαχείρισή τους γίνεται πάντα σε θάλαμο απαγωγής, με χρήση λαβίδων και εργαστηριακών γαντιών. Δεν τοποθετείται ποτέ Twister™ επί επιφάνειας για μεγάλο χρονικό διάστημα και ποτέ εκτός απαγωγικού θαλάμου, εκτός από την περίπτωση που τοποθετείται στους σωλήνες του αυτόματου δειγματολήπτη. Ακόμα και εντός θαλάμου, ο δειγματολήπτης τοποθετείται επί καθαρού χαρτομάντιλου και ποτέ απευθείας στην κεραμική επιφάνεια του θαλάμου. Οι μικροσύριγγες που χρησιμοποιούνται καθαρίζονται μετά από κάθε μια χρήση τους με διάλυμα κυκλοεξανίου, που είναι άλλωστε ο διαλύτης των χρησιμοποιούμενων πρότυπων διαλυμάτων, εκτός από την περίπτωση του διαλύματος ¹³C-1 OCPs που έχει ως διαλύτη n-nonane αλλά και σε αυτή την περίπτωση ο καθαρισμός με κυκλοεξάνιο είναι κατάλληλος. Οι αναλύσεις των Twister™ με TDU/HRGC/HRMS γίνονται με τη μέθοδο της ισοτοποαραίωσης (isotope dilution method).

Οι αναλύτες που εξετάζονται είναι:

- **PAHs:** Naphthalene, Acenaphthylene, Acenaphthene, Fluorene, Phenanthrene, Anthracene, Fluoranthene, Pyrene, Benz(a)anthracene, Chrysene, Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene, Benzo(b)fluoranthene, Benzo(k)fluoranthene, Benzo(e)pyrene, Benzo(a)pyrene, Perylene, Indeno(1,2,3-cd)pyrene, Benzo(g,h,i)perylene, Dibenzo(ah)anthracene.
- **OCPs:** Pentachlorobenzene, alpha-HCH, beta-HCH, gamma-HCH, delta-HCH, epsilon-HCH, Pentachloroanisole, Hexachlorobenzene, Heptachlor, Aldrin, Octachlorostyrene, oxy-Chlordane, cis-Heptachloroepoxide, trans-Heptachloroepoxide, 2,4'-DDE, 4,4'-DDE, 2,4'-DDD, 4,4'-DDD, 2,4'-DDT, 4,4'-DDT, Dieldrin, trans-Chlordane, cis-Chlordane, Endosulfane-I, Endosulfane-II, Methoxychlor, Mirex.

8.2. Βελτιστοποίηση T_{cryo} για PAHs

Εύρεση βέλτιστης τελικής θερμοκρασίας ψυχρής εστίασης, T_{cryo}, του CIS 3. Εξέταση της επίδρασης δυο ειδών τριχοειδών σωληναρίων του συστήματος της κρυοπαγίδας.

Twister™ εμβολιάζονται άμεσα με 0.5 µL πρότυπου διαλύματος 16 EPA PAH. Η συγκέντρωση των PAHs σε κάθε Twister™ είναι 500 pg. Οι συνθήκες της ανάλυσης με TDU/HRGC/HRMS παραθέτονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 8.1. Συνθήκες ανάλυσης για τη εύρεση της βέλτιστης T_{cryo} για PAHs.

Σταθερές παράμετροι					
T _{des} (°C)	300		t _{des} (min)	6	
Μεταβλητή					
Τριχοειδής σωλήνας κρυοπαγίδας με υαλοβάμβακα			Τριχοειδής σωλήνας κρυοπαγίδας με στένωση στο μέσο του μήκους		
T _{cryo} (°C)	-100	-65	-30	0	
				-100	-65 -30

Πίνακας 8.2. Εντάσεις κορυφών MS αναλυτών για τριχοειδή σωλήνα κρυοπαγίδας με υαλοβάμβακα

Αναλύτης	T _{cryo} (°C)				
	-100	-30	0	-100	-65
Naphthalene	560456	72158	14039	464726	832895
Acenaphthylene	725155	494391	69968	504741	606001
Acenaphthene	464880	301611	49271	355117	441146
Fluorene	761908	520237	479382	613982	746859
Phenanthrene	2059727	1283679	1650662	1471399	1895772
Anthracene	1810967	1108653	1436009	1259672	1667129
Fluoranthene	1938786	1228263	1622838	1222422	1620761
Pyrene	1908850	1089321	1539005	1138795	1615278
Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene	830845	564811	740979	486721	631778
Benz(a)anthracene	840925	473731	790319	458078	697704
Chrysene	799649	525446	763536	484532	673677
Benzo(b)fluoranthene	291768	298835	478914	204982	306364
Benzo(k)fluoranthene	341470	315153	532448	232605	347536
Benzo(e)pyrene	233042	288374	411531	183546	248028
Benzo(a)pyrene	172250	194103	309043	129692	179976
Perylene	178533	198274	329484	140193	186876
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	51066	57584	90056	38065	46304
Benzo(g,h,i)perylene	41644	57123	68990	27035	29067
Dibenzo(ah)anthracene	32815	37851	56759	24895	30849

Πίνακας 8.3. Εντάσεις κορυφών MS αναλυτών για τριχοειδή σωλήνα κρυοπαγίδας με στένωση στο μέσο του μήκους

Αναλύτης	T _{cryo} (°C)		
	-100	-65	-30
Naphthalene	341806	146769	64011
Acenaphthylene	300519	249643	110202
Acenaphthene	203101	168604	75395
Fluorene	357023	453671	363061
Phenanthrene	1058151	1644060	1239768
Anthracene	1001825	1221952	1081470
Fluoranthene	1364192	1515419	1170139
Pyrene	1330479	1381769	1125378
Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene	693458	664112	625025
Benz(a)anthracene	616972	642802	638923
Chrysene	596787	638525	610606
Benzo(b)fluoranthene	225376	251166	420921
Benzo(k)fluoranthene	263871	278488	465789
Benzo(e)pyrene	181368	193265	377923

Benzo(a)pyrene	128370	143123	278762
Perylene	126448	137223	289275
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	20693	27593	75039
Benzo(g,h,i)perylene	17482	21489	60488
Dibenzo(ah)anthracene	12509	17551	46587

8.3. Βελτιστοποίηση t_{DES} για PAHs

Εύρεση βέλτιστης διάρκειας θερμής εκρόφησης t_{des} του TDU. Εξέταση της επίδρασης δυο ειδών τριχοειδών σωληναρίων του συστήματος της κρουπαγίδας.

Twister™ εμβολιάζονται άμεσα με 0.5 μ L πρότυπου διαλύματος 16 EPA PAH. Η συγκέντρωση των PAHs σε κάθε Twister™ είναι 500 μ g. Οι συνθήκες της ανάλυσης με TDU/HRGC/HRMS παραθέτονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 8.4. Συνθήκες ανάλυσης για τη εύρεση της βέλτιστης t_{des} για PAHs.

Σταθερές παράμετροι						
Τριχοειδής σωλήνας κρουπαγίδας με υαλοβάμβακα			Τριχοειδής σωλήνας κρουπαγίδας με στένωση στο μέσο του μήκους			
T_{des} (°C)	300		300			
T_{cryo} (°C)	-65		-100			
Μεταβλητή						
t_{des} (min)	4	6	8	4	6	8

Πίνακας 8.5. Εντάσεις κορυφών MS αναλυτών για τριχοειδή σωλήνα κρουπαγίδας με υαλοβάμβακα

Αναλύτης	t_{des} (min)	
	4, 1η Εκρόφηση	4, 2η Εκρόφηση
Naphthalene	1192729	17551
Acenaphthylene	913922	2854
Acenaphthene	652775	3982
Fluorene	1305619	8214
Phenanthrene	8314473	83521
Anthracene	2662507	19661
Fluoranthene	3285905	83699
Pyrene	2686961	80240
Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene	675591	19542
Benz(a)anthracene	681144	22280

Chrysene	663784	23360
Benzo(b)fluoranthene	217769	16756
Benzo(k)fluoranthene	243756	19579
Benzo(e)pyrene	170158	17228
Benzo(a)pyrene	124004	9664
Perylene	126587	11904
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	36072	3835
Benzo(g,h,i)perylene	28963	4202
Dibenzo(ah)anthracene	24782	2559
	6, 1ⁿ Εκρόφιση	6, 2η Εκρόφιση
Naphthalene	822265	20755
Acenaphthylene	616328	2984
Acenaphthene	381668	1535
Fluorene	571307	3717
Phenanthrene	1605753	16739
Anthracene	1429435	5078
Fluoranthene	1234243	15413
Pyrene	1223561	25710
Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene	544612	9669
Benz(a)anthracene	545419	12744
Chrysene	546214	12783
Benzo(b)fluoranthene	224473	17608
Benzo(k)fluoranthene	249417	21274
Benzo(e)pyrene	178774	18710
Benzo(a)pyrene	130453	10798
Perylene	125637	13330
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	34909	5706
Benzo(g,h,i)perylene	27894	5841
Dibenzo(ah)anthracene	23987	3772
	8, 1ⁿ Εκρόφιση	8, 2η Εκρόφιση
Naphthalene	765070	1668
Acenaphthylene	485587	369
Acenaphthene	313603	192
Fluorene	509234	524
Phenanthrene	2110368	712
Anthracene	1004089	1074
Fluoranthene	1311872	432
Pyrene	1166320	490
Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene	316327	193
Benz(a)anthracene	391304	7066
Chrysene	356134	6513
Benzo(b)fluoranthene	180727	12537
Benzo(k)fluoranthene	202212	14725
Benzo(e)pyrene	147542	13883
Benzo(a)pyrene	120161	9227
Perylene	127799	10586

Indeno(1,2,3-cd)pyrene	49413	7309
Benzo(g,h,i)perylene	39606	6989
Dibenzo(ah)anthracene	35305	4953

Πίνακας 8.6. Εντάσεις κορυφών MS αναλυτών για τριχοειδή σωλήνα κρυσταγίδας με στένωση στο μέσο του μήκους

Αναλύτης	t_{des} (min)	
	4, 1 ^η Εκρόφιση	4, 2 ^η Εκρόφιση
Naphthalene	196532	4923
Acenaphthylene	356083	1094
Acenaphthene	246571	1187
Fluorene	444456	2108
Phenanthrene	1212157	7725
Anthracene	1112934	4003
Fluoranthene	1035832	19532
Pyrene	1000774	24421
Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene	429932	12090
Benz(a)anthracene	424088	13569
Chrysene	418108	14225
Benzo(b)fluoranthene	151113	16207
Benzo(k)fluoranthene	179164	20253
Benzo(e)pyrene	117587	19977
Benzo(a)pyrene	77733	9546
Perylene	75085	12425
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	13275	3568
Benzo(g,h,i)perylene	11921	3869
Dibenzo(ah)anthracene	8235	1951
	6, 1 ^η Εκρόφιση	6, 2 ^η Εκρόφιση
Naphthalene	256166	7485
Acenaphthylene	412765	1422
Acenaphthene	276209	640
Fluorene	474483	3348
Phenanthrene	1021259	9644
Anthracene	940225	3627
Fluoranthene	960416	14488
Pyrene	988390	19440
Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene	438328	5124
Benz(a)anthracene	384857	6329
Chrysene	393361	7344
Benzo(b)fluoranthene	98836	6660
Benzo(k)fluoranthene	120558	7914
Benzo(e)pyrene	74905	7941
Benzo(a)pyrene	49207	3657
Perylene	48176	4963
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	10935	1037

Benzo(g,h,i)perylene	9871	1393
Dibenzo(ah)anthracene	7113	704
	8, 1^η Εκρόφιση	8, 2^η Εκρόφιση
Naphthalene	247858	6372
Acenaphthylene	390500	699
Acenaphthene	264492	657
Fluorene	395851	2696
Phenanthrene	902432	12650
Anthracene	753410	3174
Fluoranthene	926094	14831
Pyrene	909418	22093
Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene	404470	4897
Benz(a)anthracene	357601	5314
Chrysene	352436	5861
Benzo(b)fluoranthene	88566	6085
Benzo(k)fluoranthene	106903	6125
Benzo(e)pyrene	72573	5989
Benzo(a)pyrene	45364	2880
Perylene	46283	3604
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	11345	1367
Benzo(g,h,i)perylene	10642	1551
Dibenzo(ah)anthracene	7572	809

8.4. Βελτιστοποίηση T_{des} για PAHs

Εύρεση βέλτιστης τελικής θερμοκρασίας θερμικής εκρόφισης T_{des} του TDU. Εξέταση της επίδρασης δυο ειδών τριχοειδών σωληναρίων του συστήματος της κρυοπαγίδας.

Twister™ εμβολιάζονται άμεσα με 0.5 μ L πρότυπου διαλύματος 16 EPA PAH. Η συγκέντρωση των PAHs σε κάθε Twister™ είναι 500 μ g. Οι συνθήκες της ανάλυσης με TDU/HRGC/HRMS παραθέτονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 8.7. Συνθήκες ανάλυσης για τη εύρεση της βέλτιστης T_{des} για PAHs.

Σταθερές παράμετροι						
Τριχοειδής σωλήνας κρυσταγίδας με υαλοβάμβακα			Τριχοειδής σωλήνας κρυσταγίδας με στένωση στο μέσο του μήκους			
t_{des} (min)	6		300			
T_{cryo} (°C)	-65		-100			
Μεταβλητή						
T_{des} (°C)	260	280	300	280	300	

Πίνακας 8.8. Εντάσεις κορυφών MS αναλυτών για τριχοειδή σωλήνα κρυσταγίδας με υαλοβάμβακα

Αναλύτης	T_{des} (°C)					
	280, 1 ⁿ Εκρ.	280, 2 ⁿ Εκρ.	260, 1 ⁿ Εκρ.	260, 2 ⁿ Εκρ.	300, 1 ⁿ Εκρ.	300, 2 ⁿ Εκρ.
Naphthalene	1177137	17321	1463397	16325	822265	20755
Acenaphthylene	792169	1664	964794	5329	616328	2984
Acenaphthene	504343	2428	597046	5894	381668	1535
Fluorene	1061676	6272	1752098	11497	571307	3717
Phenanthrene	2845872	26094	12205635	154152	1605753	16739
Anthracene	2353899	8448	3819107	49502	1429435	5078
Fluoranthene	2344210	43492	6196479	324534	1234243	15413
Pyrene	2137785	65317	4909662	316646	1223561	25710
Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene	1030878	27354	1073121	115933	544612	9669
Benz(a)anthracene	1044081	35793	1133168	136736	545419	12744
Chrysene	1014901	38255	1093179	142483	546214	12783
Benzo(b)fluoranthene	478269	40913	331984	88410	224473	17608
Benzo(k)fluoranthene	551265	50554	367089	103930	249417	21274
Benzo(e)pyrene	389866	46567	244181	79422	178774	18710
Benzo(a)pyrene	272447	28299	168753	46220	130453	10798
Perylene	276679	38157	169545	50711	125637	13330
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	76895	13239	36683	15152	34909	5706
Benzo(g,h,i)perylene	66040	14294	31258	13676	27894	5841
Dibenzo(ah)anthracene	48201	7906	22524	9405	23987	3772

Πίνακας 8.9. Εντάσεις κορυφών MS αναλυτών για τριχοειδή σωλήνα κρυοπαγίδα με στένωση στο μέσο του μήκους

Αναλύτης	T _{des} (°C)					
	280, 1 ^η Εκρ.	280, 2 ^η Εκρ.	260, 1 ^η Εκρ.	260, 2 ^η Εκρ.	300, 1 ^η Εκρ.	300, 2 ^η Εκρ.
Naphthalene	260942	5583	295114	13612	314096	10509
Acenaphthylene	192608	178	287213	779	257435	578
Acenaphthene	133043	650	204068	489	184645	1351
Fluorene	281684	1470	443600	2730	407496	2328
Phenanthrene	876846	9167	1412830	15919	1292450	10369
Anthracene	763805	4785	1319648	6720	1146182	2368
Fluoranthene	1016025	22504	1682401	29213	1553215	11021
Pyrene	954617	27898	1682542	38065	1561228	17739
Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene	464191	16004	780504	27802	740540	4582
Benz(a)anthracene	381570	17009	623481	27577	630878	4841
Chrysene	370523	19123	587168	28736	585444	5518
Benzo(b)fluoranthene	74738	20857	102842	15917	99846	5126
Benzo(k)fluoranthene	90115	20857	124196	20332	122817	6518
Benzo(e)pyrene	55969	16837	83563	17028	79242	6399
Benzo(a)pyrene	35184	8884	54461	8764	51017	2886
Perylene	33496	10201	55860	10819	53248	3947
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	8328	2021	13799	3396	13483	1779
Benzo(g,h,i)perylene	7801	2203	12327	3480	12184	2187
Dibenzo(ah)anthracene	5275	1365	8801	2039	8608	960

Μετά το τέλος της σειράς των αναλύσεων των Twister™ και για κάθε είδος τριχοειδούς σωλήνα πραγματοποιήθηκε μια «κενή ανάλυση», δηλαδή εκρόφιση χωρίς Twister™ στον σωλήνα του αυτόματου δειγματολήπτη, προκειμένου να ελεγχθεί η ποσότητα της κάθε ένωσης που παραμένει στον τριχοειδή σωλήνα του συστήματος ψυχρής έγχυσης ή/ και στην χρωματογραφική στήλη. Με αυτό τον τρόπο ελέγχεται αν υπάρχουν «κενές τιμές» (blank values) που αθροίζονται στις τιμές των αποτελεσμάτων που δίνουν τα αναλυτικά όργανα στις επόμενες αναλύσεις. Πρόκειται δηλαδή για έλεγχο αξιοπιστίας αποτελεσμάτων.

Πίνακας 8.10. Συνθήκες κενής ανάλυσης Twister™

Τριχοειδής σωλήνας κρυοπαγίδας με υαλοβάμβακα		Τριχοειδής σωλήνας κρυοπαγίδας με στένωση στο μέσο του μήκους	
t_{des} (min)	6	300	
T_{cryo} (°C)	-65	-100	
T_{des} (°C)	300	300	

Πίνακας 8.11. Εντάσεις κορυφών MS αναλυτών για τριχοειδή σωλήνα κρυοπαγίδα με υαλοβάμβακα

Αναλύτης	T_{des} (°C)			
	300	300 (κενή ανάλυση)	300	300 (κενή ανάλυση)
Naphthaline	1254070	19247	1359542	10612
Acenaphthylene	975454	1218	956157	907
Acenaphthene	521464	1880	581929	918
Fluorene	788445	8033	885134	2880
Phenanthrene	2815813	96238	2824177	21036
Anthracene	2815813	96238	2658273	21036
Fluoranthene	2811438	51041	2783634	16191
Pyrene	2919969	86649	2596265	33907
Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene	712371	4414	989887	1063
Benz(a)anthracene	1165070	5912	1120309	1283
Chrysene	1044132	5866	1073745	1570
Benzo(b)fluoranthene	646785	5485	542221	1289
Benzo(k)fluoranthene	646785	5485	599235	1363
Benzo(e)pyrene	419097	7690	444221	1694
Benzo(a)pyrene	450227	3014	335784	735
Perylene	646785	4486	338864	1057
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	156278	1616	126650	510
Benzo(g,h,i)perylene	108764	2982	86750	861
Dibenzo(ah)anthracene	106339	757	86530	194

Πίνακας 8.12. Εντάσεις κορυφών MS αναλυτών για τριχοειδή σωλήνα κρυοπαγίδας με στένωση στο μέσο του μήκους

Αναλύτης	T_{des} (°C)			
	300	300 (κενή ανάλυση)	300	300 (κενή ανάλυση)
Naphthaline	247701	9017	365201	8994
Acenaphthylene	180804	277	350534	245
Acenaphthene	130842	426	217593	467

Fluorene	295214	1783	525829	1743
Phenanthrene	981399	12140	1127137	1025
Anthracene	869958	12140	1020221	8731
Fluoranthene	1140606	10668	1246730	8397
Pyrene	1112067	21781	1157270	16923
Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene	451685	1230	480639	1675
Benz(a)anthracene	298457	996	379058	1735
Chrysene	286996	1191	387867	2356
Benzo(b)fluoranthene	51670	696	88299	1480
Benzo(k)fluoranthene	63687	689	106198	1480
Benzo(e)pyrene	45261	645	42678	1274
Benzo(a)pyrene	27900	225	42694	712
Perylene	29972	300	106198	1480
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	12442	157	11140	322
Benzo(g,h,i)perylene	11750	228	10529	358
Dibenzo(ah)anthracene	7803	197	6985	165

8.5. Βαθμονόμηση παθητικής μεθόδου ατμοσφαιρικής δειγματοληψίας POPs με Twister™ για PAHs (method calibration PAHs).

Οι παράμετροι της ανάλυσης με TDU-HRGC-HRMS παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 8.13. Παράμετροι της ανάλυσης Twister™ για PAHs με TDU/HRGC/HRMS.

Τελική θερμοκρασία εκρόφησης (T_{des})	280°C
Διάρκεια εκρόφησης (t_{des})	6 min
Τελική θερμοκρασία ψυχρής εστίασης κρυοπαγίδας (T_{cryo})	-65°C
Ταχύτητα φέροντος αερίου εκρόφησης (He-flow)	70mL/min
Τριχοειδής σωλήνας κρυοπαγίδας	Πληρωμένη με υαλοβάμβακα

8.5.1. Άμεσα εμβολιασμένοι Twister™

Πίνακας 8.14. Πρώτη ομάδα Twister™ και αντίστοιχες συγκεντρώσεις πρότυπων διαλυμάτων.

Twister™	Πρότυπο διάλυμα PAH (pg/ Twister™)	D-PAH (pg/Twister™)
1	1	100
2	10	100
3	100	100
4	500	100
5	1000	100

Πίνακας 8.15. Δεύτερη ομάδα Twister™ και αντίστοιχες συγκεντρώσεις πρότυπων διαλυμάτων.

Twister™	Πρότυπο διάλυμα PAH (pg/ Twister™)	D-PAH (pg/Twister™)
1	1	100
2	5	100
3	10	100
4	50	100
5	100	100
6	500	100
7	1000	100
8	2000	100

Πίνακας 8.16. Τρίτη ομάδα Twister™ και αντίστοιχες συγκεντρώσεις πρότυπων διαλυμάτων.

Twister™	Πρότυπο διάλυμα PAH (pg/ Twister™)	D-PAH (pg/Twister™)
1	10	1000
2	100	1000
3	500	1000
4	1000	1000
5	2000	1000
6	4000	1000

Σε αυτό το σημείο της αναλυτικής διαδικασίας το ύψος της κορυφής MS κάθε αναλύτη διαιρείται με το ύψος της κορυφής MS του αναλύτη του πρότυπου διαλύματος D-PAH στον οποίο αντιστοιχεί και προκύπτει ο λόγος ύψους κορυφής PAH/D-PAH, που μαζί με το γνωστό λόγο συγκέντρωσης PAH/D-PAH για κάθε Twister™ που αναλύεται, χρησιμεύει για την κατασκευή των διαγραμμάτων βαθμονόμησης. Τα διαγράμματα βαθμονόμησης έχουν ως τετμημένη το λόγο C native PAH/ C D-PAH (C: concentration) και ως τεταγμένη τον λόγο H native PAH/ H D-PAH (H: height).

Στους ακόλουθους πίνακες αναφέρονται με διάταξη από πάνω προς τα κάτω οι αναλύτες του πρότυπου διαλύματος 16 EPA PAHs, αλλιώς καλούμενου native PAHs ή πρότυπο διάλυμα PAHs, και οι αναλύτες του πρότυπου διαλύματος D-PAH στους οποίους αντιστοιχούν και οι λόγοι του ύψους των κορυφών τους στα φασματογραφήματα μάζας. Ο λόγος H D-PAH/ H D-PAH, δεν ενδιαφέρει για αυτό τα αντίστοιχα πεδία του πίνακα αφήνονται κενά.

Για παράδειγμα οι αναλύτες Acenaphthylene, Acenaphthene αντιστοιχούν στον αναλύτη Acenaphthene-D10 στον πίνακα 8.17. Η Acenaphthylene / H D-Acenaphthene=0,015.

Fluorene	0,116	0,202	0,151	0,434	1,273	5,489	12,632	18,479
Fluorene-D10	-	-	-	-	-	-	-	-
Phenanthrene	0,007	0,411	0,005	0,481	0,984	3,601	6,540	10,651
Anthracene	0,305	0,088	0,278	0,218	0,511	2,985	6,019	9,367
Phenanthrene-D10	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluoranthene	0,079	0,274	0,127	0,403	0,807	4,764	9,267	14,600
Pyrene	0,087	0,328	0,144	0,399	0,773	4,206	8,115	13,364
Pyrene-D10	-	-	-	-	-	-	-	-
Benz(a)anthracene	0,016	0,140	0,064	0,259	0,562	3,600	7,097	13,348
Chrysene	0,048	0,176	0,089	0,289	0,544	3,315	6,278	10,923
Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene	0,029	0,171	0,091	0,370	0,747	4,451	8,723	17,305
Chrysene-D12	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(b)fluoranthene	0,188	0,639	0,213	0,041	0,044	0,030	13,195	25,759
Benzo(k)fluoranthene	0,203	0,678	0,246	0,374	0,786	4,485	15,244	27,059
Benzo(e)pyrene	0,232	0,812	0,222	0,205	0,520	2,722	11,145	19,695
Benzo(a)pyrene	0,115	0,279	0,123	0,244	0,562	2,780	7,211	13,143
Benzo(a)pyrene-D12	-	-	-	-	-	-	-	-
Perylene	0,067	0,179	0,069	0,342	0,836	4,894	4,379	8,639
Perylene-D12	-	-	-	-	-	-	-	-
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0,614	0,348	0,141	0,430	1,385	5,289	8,946	12,470
Benzo(g,h,i)perylene	0,391	0,534	0,148	0,429	1,161	4,228	6,946	10,405
Dibenzo(ah)anthracene	0,382	0,216	0,093	0,323	0,918	3,422	6,027	7,393
Benzo(g,h,i)perylene-D12	-	-	-	-	-	-	-	-

Πίνακας 8.19. Τρίτη ομάδα Twister™

Αναλύτης	Συγκέντρωση πρότυπου διαλύματος PAHs (pg/Twister™)					
	10	100	500	1000	2000	4000
Naphthalene	0,045	0,171	1,090	0,821	0,996	2,199
Napthalene-D8	-	-	-	-	-	-
Acenaphthylene	0,006	0,066	0,360	1,056	1,210	3,424
Acenaphthene	0,007	0,053	0,252	0,643	0,768	2,134
Acenaphthene-D10	-	-	-	-	-	-
Fluorene	0,015	0,094	0,438	1,033	1,409	4,221
Fluorene-D10	-	-	-	-	-	-
Phenanthrene	0,122	0,182	0,485	0,733	0,950	3,164
Anthracene	0,122	0,053	0,389	0,607	0,844	2,849
Phenanthrene-D10	-	-	-	-	-	-
Fluoranthene	0,017	0,085	0,348	0,946	1,409	4,494
Pyrene	0,014	0,077	0,318	0,840	1,237	3,913
Pyrene-D10	-	-	-	-	-	-
Benz(a)anthracene	0,009	0,057	0,356	0,715	1,087	2,921
Chrysene	0,027	0,061	0,316	0,629	0,931	2,570
Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene	0,009	0,064	0,399	0,897	1,290	3,470
Chrysene-D12	-	-	-	-	-	-

Benzo(b)fluoranthene	0,047	0,406	0,733	4,156	11,566	19,046
Benzo(k)fluoranthene	0,036	0,378	0,733	4,746	11,566	18,801
Benzo(e)pyrene	0,028	0,115	0,439	0,619	4,002	7,857
Benzo(a)pyrene	0,017	0,087	0,356	0,409	1,989	4,965
Benzo(a)pyrene-D12	-	-	-	-	-	-
Perylene	0,008	0,026	0,212	0,142	1,256	3,410
Perylene-D12	-	-	-	-	-	-
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0,015	0,023	0,536	0,940	1,402	2,937
Benzo(g,h,i)perylene	0,016	0,090	0,308	0,625	0,942	1,853
Dibenzo(ah)anthracene	0,010	0,083	0,298	0,535	0,989	2,035
Benzo(g,h,i)perylene-D12	-	-	-	-	-	-

8.5.2. Έμμεσα εμβολιασμένοι Twister™

Έμμεσα εμβολιασμένοι Twister™. Εμβολιασμός τοιχώματος φιάλης αποθήκευσης Twister™ με το πρότυπο διάλυμα 16EPA PAH, αποθήκευση για πέντε ημέρες υπό σκιά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και εμβολιασμός Twister™ με D-PAH αμέσως πριν την ανάλυση TDU/HRGC/HRMS.

Πίνακας 8.20. Πρώτη ομάδα Twister™ και αντίστοιχες συγκεντρώσεις πρότυπων διαλυμάτων.

Twister™	Πρότυπο διάλυμα PAH (pg/ Twister™)	D-PAH (pg/Twister™)
1	10	1000
2	100	1000
3	1000	1000
4	2000	1000

Έμμεσα εμβολιασμένοι Twister™. Εμβολιασμός τοιχώματος φιάλης αποθήκευσης Twister™ με το πρότυπο διάλυμα 16EPA PAH, αποθήκευση για πέντε ημέρες υπό σκιά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και εμβολιασμός υαλοβάμβακα, που έχει τοποθετηθεί στον σωλήνα του αυτόματου δειγματολήπτη, με D-PAH αμέσως πριν την ανάλυση TDU/HRGC/HRMS

Πίνακας 8.21. Δεύτερη ομάδα Twister™ και αντίστοιχες συγκεντρώσεις πρότυπων διαλυμάτων.

Twister™	Πρότυπο διάλυμα PAH (pg/ Twister™)	D-PAH (pg/Twister™)
1	10	1000
2	100	1000
3	500	1000
4	1000	1000
5	2000	1000

Πίνακας 8.22. Πρώτη ομάδα Twister™

Αναλύτης	Συγκέντρωση πρότυπου διαλύματος PAHs (pg/Twister™)			
	10	100	1000	2000
Naphthalene	0,027	0,059	0,193	0,417
Naphthalene-D8	-	-	-	-
Acenaphthylene	0,004	0,033	0,272	0,554
Acenaphthene	0,005	0,024	0,197	0,380
Acenaphthene-D10	-	-	-	-
Fluorene	0,011	0,046	0,383	0,749
Fluorene-D10	-	-	-	-
Phenanthrene	0,091	0,113	0,281	0,561
Anthracene	0,091	0,022	0,173	0,421
Phenanthrene-D10	-	-	-	-
Fluoranthene	0,016	0,045	0,418	0,938
Pyrene	0,014	0,040	0,353	0,774
Pyrene-D10	-	-	-	-
Benz(a)anthracene	0,012	0,049	0,575	1,298
Chrysene	0,036	0,067	0,608	1,197

Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene	0,022	0,082	1,023	1,946
Chrysene-D12	-	-	-	-
Benzo(b)fluoranthene	0,057	0,154	1,483	3,144
Benzo(k)fluoranthene	0,049	0,162	1,795	3,394
Benzo(e)pyrene	0,036	0,113	1,244	2,060
Benzo(a)pyrene	0,019	0,074	0,758	1,365
Benzo(a)pyrene-D12	-	-	-	-
Perylene	0,008	0,028	0,327	0,383
Perylene-D12	-	-	-	-
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0,012	0,047	0,446	0,611
Benzo(g,h,i)perylene	0,021	0,020	0,126	0,176
Dibenzo(ah)anthracene	0,010	0,009	0,040	0,052
Benzo(g,h,i)perylene-D12	-	-	-	-

Πίνακας 8.23. Δεύτερη ομάδα Twister™

Αναλύτης	Συγκέντρωση πρότυπου διαλύματος PAHs (pg/Twister™)				
	10	100	500	1000	2000
Naphthalene	0,165	0,149	0,620	1,670	2,891
Naphthalene-D8	-	-	-	-	-
Acenaphthylene	0,008	0,058	0,365	0,878	1,744
Acenaphthene	0,006	0,042	0,250	0,550	1,103
Acenaphthene-D10	-	-	-	-	-
Fluorene	0,015	0,078	0,416	0,968	1,959
Fluorene-D10	-	-	-	-	-
Phenanthrene	0,102	0,140	0,324	0,693	1,221
Anthracene	0,010	0,041	0,206	0,562	1,029
Phenanthrene-D10	-	-	-	-	-
Fluoranthene	0,015	0,069	0,368	0,878	1,659
Pyrene	0,015	0,058	0,330	0,766	1,335
Pyrene-D10	-	-	-	-	-
Benz(a)anthracene	0,005	0,042	0,235	0,546	0,829
Chrysene	0,023	0,053	0,249	0,469	0,782
Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene	0,008	0,063	0,382	0,706	1,393
Chrysene-D12	-	-	-	-	-
Benzo(b)fluoranthene	0,023	0,096	0,515	0,932	1,071
Benzo(k)fluoranthene	0,019	0,100	0,583	0,985	0,882
Benzo(e)pyrene	0,014	0,066	0,379	0,536	0,621
Benzo(a)pyrene	0,008	0,041	0,258	0,460	0,453
Benzo(a)pyrene-D12	-	-	-	-	-
Perylene	0,008	0,015	0,082	0,152	0,095
Perylene-D12	-	-	-	-	-
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0,014	0,025	0,135	0,284	0,146
Benzo(g,h,i)perylene	0,021	0,014	0,038	0,055	0,032

Dibenzo(ah)anthracene	0,010	0,004	0,012	0,028	0,014
Benzo(g,h,i)perylene-D12	-	-	-	-	-

8.6. Βελτιστοποίηση T_{cryo} για OCPs

Εύρεση βέλτιστης τελικής θερμοκρασίας ψυχρής εστίασης, T_{cryo}, του CIS3.

Twister™ Twister™ εμβολιάζονται άμεσα με 0.5 μL πρότυπου διαλύματος OCPs. Η συγκέντρωση κάθε αναλύτη σε κάθε Twister™ είναι 500 pg. Οι συνθήκες της ανάλυσης με TDU-HRGC-HRMS παραθέτονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 8.24. Συνθήκες ανάλυσης για τη εύρεση της βέλτιστης T_{cryo} για OCPs

Σταθερές παράμετροι	
T _{des} (°C)	280
t _{des} (min)	6
Τριχοειδής σωλήνας κρυσπαγίδας με υαλοβάμβακα	
Μεταβλητή	
T _{cryo} (°C)	-100 -65 -30 0

Πίνακας 8.25. Εντάσεις κορυφών MS αναλυτών

Αναλύτης	T _{cryo} (°C)			
	-100	-65	-30	0
Pentachlorobenzene	4940903	5825550	5874634	5095115
alpha-HCH	1172966	1160217	1308015	1352119
gamma-HCH	807968	884874	1007767	963373
beta-HCH	801479	936261	969780	873371
delta-HCH	141474	140662	386290	443722
epsilon-HCH	293240	295077	469336	487077
Pentachloroanisole	1183509	952157	753247	1116643
Hexachlorobenzene	3447492	3057840	3005106	3280592
Heptachlor	308338	317815	349706	382274
Aldrin	1279125	1454817	1291341	1190836
Octachlorostyrene	1121940	1158733	916504	1451736
oxy-Chlordane	448701	488613	445599	484908
cis-Heptachloroepoxide	1452744	1661511	1500830	1450146
trans-Heptachloroepoxide	1452744	1661511	1500830	1450146

2,4'-DDE	6028919	7138918	5850239	6065898
4,4'-DDE	4064347	5135459	4657095	4302839
trans-Chlordane	21891	24853	18501	130333
cis-Chlordane	20467	17480	15298	131014
Endosulfane-I	264214	310073	301092	288779
Endosulfane-II	86884	120659	173519	172877
2,4'-DDD	4412700	5646494	5806880	5482324
4,4'-DDD	2336648	3009978	4368799	4433374
Dieldrin	214378	124958	69347	518051
2,4'-DDT	968655	1236387	1609300	1656412
4,4'-DDT	247086	253779	665610	684198
Methoxychlor	232742	169166	661039	687130
Mirex	963193	1076965	1243690	1715911

8.7. Βελτιστοποίηση t_{des} για OCPs

Εύρεση βέλτιστης διάρκειας θερμής εκρόφησης t_{des} του TDU.

Twister™ εμβολιάζονται άμεσα με 0.5 μ L πρότυπου διαλύματος OCPs. Η συγκέντρωση κάθε αναλύτη σε κάθε Twister™ είναι 500 μ g. Οι συνθήκες της ανάλυσης με TDU-HRGC-HRMS παραθέτονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 8.26. Συνθήκες ανάλυσης για τη εύρεση της βέλτιστης t_{des} για OCPs

Σταθερές παράμετροι		Μεταβλητές		
T_{des} (°C)	300	T_{cryo} (°C)	-30	-65
T_{cryo} (°C)	-30	t_{des} (min)	4 6 8	6 8 10
Τριχοειδής σωλήνας κρουπαγίδας με υαλοβάμβακα				

Πίνακας 8.27. Εντάσεις κορυφών MS αναλυτών, T_{cryo} -30 °C

Αναλύτης	t_{des} (min)					
	4, 1 ^η Εκρ.	4, 2 ^η Εκρ.	6, 1 ^η Εκρ.	6, 2 ^η Εκρ.	8, 1 ^η Εκρ.	6, 2 ^η Εκρ.
Pentachlorobenzene	5648183	61795	5149590	12413	4465507	3023
alpha-HCH	1307562	64482	1555664	19093	1262153	7936
gamma-HCH	931331	60899	1081502	18734	888124	7085
beta-HCH	878622	44755	886634	9976	821278	3185
delta-HCH	442402	7997	603824	3333	414535	864
epsilon-HCH	464006	16432	569693	5429	460953	1313
Pentachloroanisole	1338063	36928	1315477	6912	934561	2591
Hexachlorobenzene	5310192	102842	5008421	28057	3769910	9779
Heptachlor	480334	762	739891	295	544806	86

Aldrin	1074215	208733	1257929	94336	1091387	51843
Octachlorostyrene	1295660	99758	1603841	46553	1294352	21925
oxy-Chlordane	412591	63548	498073	34177	443771	22199
cis-Heptachloroepoxide	1250449	216988	1594018	111484	1410157	65551
trans-Heptachloroepoxide	1250449	216988	1594018	111484	1410157	65551
2,4'-DDE	5047644	868193	6587773	333599	5828433	155542
4,4'-DDE	3640191	684616	4671257	254517	4364434	106038
trans-Chlordane	86873	17645	155652	4825	153416	4015
cis-Chlordane	92729	17295	65087	5087	160953	4030
Endosulfane-I	356287	91356	333544	28152	270061	16192
Endosulfane-II	241450	56582	200088	20167	188590	12300
2,4'-DDD	4333338	918164	5944668	424990	5223404	177165
4,4'-DDD	3412256	562810	4926687	296991	4550169	92275
Diieldrin	433222	103023	572935	50049	490334	26945
2,4'-DDT	1394710	76014	2095472	296991	1844128	14797
4,4'-DDT	576159	5324	1120111	3235	1013332	6219
Methoxychlor	454628	5433	1292987	4592	1265889	444
Mirex	1130595	404378	1595270	291862	1502339	185449

Πίνακας 8.28. Εντάσεις κορυφών MS αναλυτών, $T_{\text{cryo}} -65\text{ }^{\circ}\text{C}$

Αναλύτης	t_{des} (min)					
	6, 1 ^η Εκρ.	6, 2 ^η Εκρ.	8, 1 ^η Εκρ.	8, 2 ^η Εκρ.	10, 1 ^η Εκρ.	10, 2 ^η Εκρ.
Pentachlorobenzene	3682280	17341	2469153	1299	2650198	2205
alpha-HCH	614736	10364	526876	927	528847	1406
gamma-HCH	420078	6800	336243	864	343190	783
beta-HCH	486679	8909	402835	1136	447775	1193
delta-HCH	42449	310	28098	279	25073	178
epsilon-HCH	103457	1191	85121	134	80870	113
Pentachloroanisole	727173	8643	569567	691	590697	820
Hexachlorobenzene	3394817	36341	2568973	15918	2620942	3035
Heptachlor	116984	68	150990	148	127563	41
Aldrin	697548	85703	653670	24254	712608	18687
Octachlorostyrene	717151	55260	625607	8693	617144	8408
oxy-Chlordane	202894	24365	197608	7782	191698	5911
cis-Heptachloroepoxide	684341	83903	710753	27100	725552	18578
trans-Heptachloroepoxide	121342	13953	119320	27100	117208	3061
2,4'-DDE	3036178	257623	2763400	50740	2675738	44176
4,4'-DDE	2159524	195483	2083461	29613	2016503	28695
trans-Chlordane	407963	47624	314088	12297	326318	13919
cis-Chlordane	382159	41660	330066	11930	352505	12810
Endosulfane-I	131608	17835	136137	5433	131601	3976
Endosulfane-II	87000	13790	99232	4769	100432	3417

2,4'-DDD	2343116	233637	2214917	46435	2104082	40149
4,4'-DDD	1221636	111252	1083331	12342	929270	9335
Dieldrin	199125	31527	205058	8316	202058	7186
2,4'-DDT	623291	45818	689755	2499	570691	2393
4,4'-DDT	138761	1775	161011	3138	75047	1677
Methoxychlor	63779	663	83997	136	30091	60
Mirex	730358	188063	743427	57275	641136	71046

8.8. Βελτιστοποίηση T_{des} για OCPs

Εύρεση βέλτιστης τελικής θερμοκρασίας θερμικής εκρόφησης T_{des} του TDU.

Twister™ εμβολιάζονται άμεσα με 0.5 μ L πρότυπου διαλύματος OCPs. Η συγκέντρωση κάθε αναλύτη σε κάθε Twister™ είναι 500 pg. Οι συνθήκες της ανάλυσης με TDU-HRGC-HRMS παραθέτονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 8.29. Συνθήκες ανάλυσης για τη εύρεση της βέλτιστης T_{des} για OCPs

Σταθερές παράμετροι	
T_{cryo} (°C)	-30
t_{des} (min)	8
Τριχοειδής σωλήνας κρυσταλλογράφου με υαλοβάμβακα	
Μεταβλητή	
T_{des} (°C)	260 280 300

Πίνακας 8.30. Εντάσεις κορυφών MS αναλυτών

Αναλύτης	T_{des} (°C)					
	260, 1 ⁿ Εκρ.	260, 2 ⁿ Εκρ.	280, 1 ⁿ Εκρ.	280, 2 ⁿ Εκρ.	300, 1 ⁿ Εκρ.	300, 2 ⁿ Εκρ.
Pentachlorobenzene	3628248	4588	4465507	3023	4351290	4681
alpha-HCH	774673	3018	1262153	7936	1174554	5377
gamma-HCH	693118	3025	888124	7085	969795	4355
beta-HCH	725297	3773	821278	3185	880939	3131
delta-HCH	160999	95	414535	864	535940	803
epsilon-HCH	267250	522	460953	1313	532535	1582
Pentachloroanisole	714113	3456	934561	2591	898382	403
Hexachlorobenzene	3044331	12805	3769910	9779	4253981	8925
Heptachlor	177873	513	544806	86	407775	154
Aldrin	1091563	55998	1091387	51843	1180014	30664
Octachlorostyrene	1182685	29928	1294352	21925	1231864	16086

oxy-Chlordane	375661	17422	443771	22199	530902	16717
cis-Heptachloroepoxide	1183424	55469	1410157	65551	1476641	38911
trans-Heptachloroepoxide	206689	9242	1410157	65551	240961	6608
2,4'-DDE	5444059	169499	5828433	155542	6453108	90061
4,4'-DDE	4222506	146816	4364434	106038	4940258	58674
trans-Chlordane	320287	16913	153416	4015	252775	9636
cis-Chlordane	337290	16101	160953	4030	207006	11087
Endosulfane-I	472871	31124	270061	16192	524775	10428
Endosulfane-II	187617	13614	188590	12300	235355	7896
2,4'-DDD	4676209	201027	5223404	177165	6199862	105944
4,4'-DDD	2839409	90909	4550169	92275	5004884	78903
Dieldrin	500421	31409	490334	26945	545350	17712
2,4'-DDT	1133053	18450	1844128	14797	1567570	8036
4,4'-DDT	261198	2350	1013332	6219	779760	2457
Methoxychlor	176358	339	1265889	444	1108870	319
Mirex	1703432	301892	1502339	185449	2026827	140940

Μετά το τέλος της σειράς των αναλύσεων των Twister™ για τη βελτιστοποίηση των αναλυτικών παραμέτρων πραγματοποιήθηκε μια «κενή ανάλυση».

Συνθήκες κενής ανάλυσης Twister™: T_{des} 280 °C, t_{des} 8 min, T_{cryo} -30 °C

Πίνακας 8.31. Εντάσεις κορυφών MS αναλυτών, αποτελέσματα διαίρεσης έντασης κορυφής MS 1^{ns} / κενής εκρόφησης κάθε αναλύτη,

Αναλύτης	T_{des} (°C)		Λόγος $1^{ns}/2^{ns}$
	280, 1^{ns} Εκρ.	280, Κενή	
Pentachlorobenzene	3515302	668	0,02%
alpha-HCH	742696	126	0,02%
gamma-HCH	708592	111	0,02%
beta-HCH	698705	217	0,03%
delta-HCH	313317	74	0,02%
epsilon-HCH	343415	31	0,01%
Pentachloroanisole	736660	267	0,04%
Hexachlorobenzene	3438126	901	0,03%
Heptachlor	302477	68	0,02%
Aldrin	905327	373	0,04%
Octachlorostyrene	1076420	523	0,05%
oxy-Chlordane	387416	172	0,04%
cis-Heptachloroepoxide	1142696	417	0,04%
trans-Heptachloroepoxide	187780	88	0,05%

2,4'-DDE	5072695	2400	0,05%
4,4'-DDE	3898243	1904	0,05%
trans-Chlordane	301877	236	0,08%
cis-Chlordane	289377	129	0,04%
Endosulfane-I	282083	111	0,04%
Endosulfane-II	180381	92	0,05%
2,4'-DDD	4340780	3851	0,09%
4,4'-DDD	3677227	3367	0,09%
Dieldrin	470489	176	0,04%
2,4'-DDT	1659807	3601	0,22%
4,4'-DDT	813294	2184	0,27%
Methoxychlor	973208	278	0,03%
Mirex	1770020	341	0,02%

Επίσης στο σημείο αυτό πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις Twister™ σε τελική θερμοκρασία εκρόφησης T_{des} (°C) 260, και 280 προκειμένου να ελεγχθεί η διάσπαση του DDT στους περισσότερο τοξικούς μεταβολίτες του DDD και DDE. Επιπλέον ο τριχοειδής σωλήνας με υαλοβάμβακα του συστήματος ψυχρής έγχυσης αντικαταστάθηκε από καινούριο.

Συνθήκες ανάλυσης Twister™: T_{des} 280 °C και 260 °C, t_{des} 8 min, T_{cryo} -30 °C.

Πίνακας 8.32. Έλεγχος διάσπασης DDT σε DDD και DDE

Compound	Retention time	A Peak Heights		Degradation Ratio
(Inj. Temp.280, Old Insert)				
4,4'-DDE	24,81	220422	DDT to DDD	68%
4,4'-DDD	26,64	397348	DDT to DDE	37%
4,4'-DDT	27,57	588565		
(Inj. Temp.280, New Insert)				
4,4'-DDE	24,78	9417	DDT to DDD	19%
4,4'-DDD		84579	DDT to DDE	2%
4,4'-DDT		439728		
(Inj. Temp.260, New Insert)				
4,4'-DDE	24,79	6214	DDT to DDD	29%
4,4'-DDD	26,6	116884	DDT and DDD to DDE	2%
4,4'-DDT	27,55	406298		
(Inj. Temp.280, New Insert)				

4,4'-DDE	24,81	8918		DDT to DDD	19%
4,4'-DDD	26,65	102894		DDT and DDD to DDE	2%
4,4'-DDT	27,57	537884			
(Inj. Temp.260, New Insert)					
4,4'-DDE	24,81	8477		DDT to DDD	23%
4,4'-DDD	26,64	106488		DDT and DDD to DDE	2%
4,4'-DDT	27,58	465555			

8.9. Βαθμονόμηση παθητικής μεθόδου ατμοσφαιρικής δειγματοληψίας POPs με Twister™ για OCPs (method calibration OCPs).

Οι παράμετροι της ανάλυσης για ζιζανιοκτόνα με TDU-HRGC-HRMS παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 8.33. Παράμετροι ανάλυσης TDU-HRGC-HRMS

Τελική θερμοκρασία εκρόφησης (T_{des})	280°C
Διάρκεια εκρόφησης (t_{des})	8 min
Τελική θερμοκρασία ψυχρής εστίασης κρυσπαγίδας (T_{cryo})	-30°C
Ταχύτητα φέροντος αερίου εκρόφησης (He- flow)	70mL/min
Τριχοειδής σωλήνας κρυσπαγίδας	Πληρωμένη με υαλοβάμβακα

8.9.1. Άμεσα εμβολιασμένοι Twister™

Πίνακας 8.34. Πρώτη ομάδα Twister™ και αντίστοιχες συγκεντρώσεις πρότυπων διαλυμάτων.

Twister™	Πρότυπο διάλυμα OCP (pg/Twister™)	¹³ C-OCP (ng/Twister™)
1	1	1
2	10	1
3	100	1
4	500	1
5	1000	1
6	2000	1
7	4000	1

Σε αυτό το σημείο της αναλυτικής διαδικασίας το ύψος της κορυφής MS κάθε αναλύτη διαιρείται με το ύψος της κορυφής MS του αναλύτη του πρότυπου διαλύματος ¹³C-OCP στον οποίο αντιστοιχεί και προκύπτει ο λόγος ύψους κορυφής OCP /¹³C-OCP, που μαζί με το γνωστό λόγο συγκέντρωσης OCP /¹³C-OCP για κάθε Twister™ που αναλύεται, χρησιμεύει για την κατασκευή των διαγραμμάτων βαθμονόμησης. Τα διαγράμματα βαθμονόμησης έχουν ως τεταγμένη το λόγο C native OCP /¹³C-OCP (C: concentration) και ως τεταγμένη τον λόγο H native OCP /¹³C-OCP (H: height).

Στους ακόλουθους πίνακες αναφέρονται με διάταξη από πάνω προς τα κάτω οι αναλύτες του πρότυπου διαλύματος ζιζανιοκτόνων και εντομοκτόνων, αλλιώς καλούμενου native OCP ή πρότυπο διάλυμα OCPs, και οι αναλύτες του πρότυπου διαλύματος ¹³C-OCP στους οποίους αντιστοιχούν και οι λόγοι του ύψους των κορυφών τους στα φασματογραφήματα μάζας.

Για παράδειγμα οι αναλύτες delta-HCH, epsilon-HCH αντιστοιχούν στον αναλύτη delta-HCH 13C και στον πίνακα 8.34. Η delta-HCH / H delta-HCH 13C = 0,005.

Πίνακας 8.34. Άμεσα εμβολιασμένοι Twister™

Αναλύτης	Συγκέντρωση πρότυπου διαλύματος OCP (pg/Twister™)						
	1	10	100	500	1000	2000	4000
Pentachlorobenzene	0,009	0,026	0,197	1,076	2,161	4,389	8,271
Pentachlorobenzene 13C	-	-	-	-	-	-	-
alpha-HCH	0,008	0,024	0,147	0,844	1,641	3,582	6,753
alpha-HCH 13C	-	-	-	-	-	-	-
gamma-HCH	0,008	0,022	0,129	0,819	1,700	3,547	6,719
gamma-HCH 13C	-	-	-	-	-	-	-
beta-HCH	0,006	0,009	0,032	0,166	0,352	0,732	1,389
beta-HCH 13C	-	-	-	-	-	-	-
delta-HCH	0,005	0,014	0,066	0,374	0,780	1,687	3,288
epsilon-HCH	0,004	0,008	0,039	0,221	0,472	0,983	1,779
delta-HCH 13C	-	-	-	-	-	-	-
Pentachloroanisole	0,006	0,013	0,096	0,532	1,065	2,009	3,836
Pentachloroanisole 13C	-	-	-	-	-	-	-
Hexachlorobenzene	0,025	0,060	0,366	2,098	4,192	8,343	15,722
Hexachlorobenzene 13C	-	-	-	-	-	-	-
Heptachlor	0,006	0,014	0,086	0,575	1,111	2,244	4,312
Heptachlor 13C	-	-	-	-	-	-	-
Aldrin	0,005	0,013	0,074	0,470	0,911	2,140	3,768
Aldrin 13C	-	-	-	-	-	-	-
Octachlorostyrene	0,015	0,031	0,185	1,124	2,210	4,612	8,260
Octachlorostyrene 13C	-	-	-	-	-	-	-
oxy-Chlordane	0,008	0,015	0,085	0,523	1,099	2,286	4,043
oxy-Chlordane 13C	-	-	-	-	-	-	-
cis-Heptachloroepoxide	0,006	0,013	0,080	0,471	0,975	2,105	3,783
trans-Heptachloroepoxide	0,001	0,003	0,017	0,095	0,975	2,105	3,783
Heptachloroepoxide 13C	-	-	-	-	-	-	-
2,4'-DDE	0,011	0,026	0,144	0,913	1,876	4,041	7,463
2,4'-DDE 13C	-	-	-	-	-	-	-
4,4'-DDE	0,008	0,019	0,111	0,719	1,417	3,150	6,050
4,4'-DDE 13C	-	-	-	-	-	-	-
cis-Chlordane	0,009	0,015	0,084	0,528	0,963	1,998	3,615
trans-Chlordane	0,007	0,016	0,097	0,592	1,169	2,406	4,430
trans-Chlordane 13C	-	-	-	-	-	-	-
Endosulfan-I	0,006	0,015	0,077	0,452	0,963	2,057	3,777

Endosulfan-I 13C	-	-	-	-	-	-	-
Endosulfan-II	0,007	0,018	0,089	0,515	1,059	2,395	4,067
Endosulfan-II 13C	-	-	-	-	-	-	-
2,4'-DDD	0,013	0,033	0,183	1,067	2,217	4,396	7,756
4,4'-DDD	0,018	0,033	0,170	0,974	1,997	3,921	6,725
4,4'-DDD D	-	-	-	-	-	-	-
Dieldrin	0,006	0,018	0,093	0,525	1,094	2,308	4,202
Dieldrin 13C	-	-	-	-	-	-	-
2,4'-DDT	0,018	0,034	0,180	1,042	2,236	4,429	8,043
2,4'-DDT 13C	-	-	-	-	-	-	-
4,4'-DDT	0,009	0,024	0,110	0,656	1,382	2,661	4,654
4,4'-DDT 13C	-	-	-	-	-	-	-
Methoxychlor	0,011	0,030	0,146	0,879	1,902	3,952	6,445
Methoxychlor 13C	-	-	-	-	-	-	-
Mirex	0,012	0,029	0,175	0,968	1,947	4,622	6,889
Mirex 13C	-	-	-	-	-	-	-

8.9.2. Έμμεσα εμβολιασμένοι Twister™

Έμμεσα εμβολιασμένοι Twister™. Εμβολιασμός τοιχώματος φιάλης αποθήκευσης Twister™ με το πρότυπο διάλυμα OCP, αποθήκευση για πέντε ημέρες υπό σκιά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και εμβολιασμός Twister™ με το πρότυπο διάλυμα ¹³C-OCP αμέσως πριν την ανάλυση.

Πίνακας 8.35. Δεύτερη ομάδα Twister™ και αντίστοιχες συγκεντρώσεις πρότυπων διαλυμάτων.

Twister™	Πρότυπο διάλυμα OCP (pg/Twister™)	¹³ C-OCP (ng/Twister™)
1	1	1
2	10	1
3	100	1
4	500	1
5	1000	1
6	2000	1
7	4000	1

Πίνακας 8.36. Έμμεσα εμβολιασμένοι Twister™

Αναλύτης	Συγκέντρωση πρότυπου διαλυματος OCP (pg/Twister™)						
	1	10	100	500	1000	2000	4000
Pentachlorobenzene	0,011	0,030	0,164	1,061	2,056	3,761	7,877
Pentachlorobenzene 13C	-	-	-	-	-	-	-
alpha-HCH	0,018	0,035	0,175	0,856	1,834	3,098	6,586
alpha-HCH 13C	-	-	-	-	-	-	-
gamma-HCH	0,024	0,039	0,139	0,680	1,781	3,244	6,631
gamma-HCH 13C	-	-	-	-	-	-	-
beta-HCH	0,011	0,016	0,042	0,199	0,396	0,682	1,396
beta-HCH 13C	-	-	-	-	-	-	-
delta-HCH	0,018	0,029	0,099	0,427	0,915	1,621	3,477
epsilon-HCH	0,011	0,016	0,053	0,247	0,520	0,943	1,949
delta-HCH 13C	-	-	-	-	-	-	-
Pentachloroanisole	0,010	0,018	0,092	0,498	1,115	1,829	3,881
Pentachloroanisole 13C	-	-	-	-	-	-	-
Hexachlorobenzene	0,039	0,083	0,382	1,943	4,454	7,139	16,016
Hexachlorobenzene 13C	-	-	-	-	-	-	-
Heptachlor	0,011	0,021	0,106	0,561	1,183	1,994	4,149
Heptachlor 13C	-	-	-	-	-	-	-
Aldrin	0,013	0,021	0,105	0,488	1,069	1,828	3,906
Aldrin 13C	-	-	-	-	-	-	-
Octachlorostyrene	0,036	0,055	0,223	1,064	2,250	4,030	8,144
Octachlorostyrene 13C	-	-	-	-	-	-	-
oxy-Chlordane	0,017	0,039	0,112	0,504	1,139	1,854	4,011
oxy-Chlordane 13C	-	-	-	-	-	-	-
cis-Heptachloroepoxide	0,021	0,036	0,119	0,503	1,063	1,838	3,729
trans-Heptachloroepoxide	0,005	0,008	0,119	0,503	1,063	1,838	3,729
Heptachloroepoxide 13C	-	-	-	-	-	-	-
2,4'-DDE	0,056	0,104	0,272	1,000	2,121	3,536	7,321
2,4'-DDE 13C	-	-	-	-	-	-	-
4,4'-DDE	0,053	0,094	0,191	0,762	1,637	2,716	5,509
4,4'-DDE 13C	-	-	-	-	-	-	-
cis-Chlordane	0,021	0,050	0,115	0,397	1,188	2,196	3,851
trans-Chlordane	0,023	0,051	0,139	0,549	1,343	2,227	4,619
trans-Chlordane 13C	-	-	-	-	-	-	-

Endosulfan-I	0,023	0,040	0,123	0,503	1,045	1,764	3,889
Endosulfan-I 13C	-	-	-	-	-	-	-
Endosulfan-II	0,033	0,068	0,139	0,509	1,152	1,874	4,114
Endosulfan-II 13C	-	-	-	-	-	-	-
2,4'-DDD	0,074	0,145	0,266	0,985	2,587	4,169	8,572
4,4'-DDD	0,101	0,152	0,320	0,818	2,119	3,149	7,313
4,4'-DDD D	-	-	-	-	-	-	-
Dieldrin	0,030	0,055	0,128	0,529	1,200	1,984	3,963
Dieldrin 13C	-	-	-	-	-	-	-
2,4'-DDT	0,054	0,112	0,282	1,069	2,408	4,280	7,927
2,4'-DDT 13C	-	-	-	-	-	-	-
4,4'-DDT	0,039	0,066	0,180	0,649	1,440	2,418	4,992
4,4'-DDT 13C	-	-	-	-	-	-	-
Methoxychlor	0,045	0,093	0,235	0,564	1,567	3,265	4,266
Methoxychlor 13C	-	-	-	-	-	-	-
Mirex	0,071	0,124	0,264	0,892	2,039	3,367	6,850
Mirex 13C	-	-	-	-	-	-	-

8.10. Επανεξέταση των αποτελεσμάτων βελτιστοποίησης των αναλυτικών παραμέτρων T_{cryo} , t_{des} , T_{des} της παθητικής μεθόδου ατμοσφαιρικής παρακολούθησης επιλεγμένων POPs με Twister™

Πίνακας 8.37. Παράμετροι ανάλυσης TDU/HRGC/ HRMS

Παράμετρος	OCPs	PAHs
Τελική θερμοκρασία εκρόφησης (T_{des})	280°C	280°C
Διάρκεια εκρόφησης (t_{des})	8 min	6min
Τελική θερμοκρασία ψυχρής εστίασης κρυοπαγίδας (T_{cryo})	-30°C	-65°C
Ταχύτητα φέροντος αερίου εκρόφησης (He-flow)	70mL/min	70mL/min
Τριχοειδής σωλήνας κρυοπαγίδας	Πληρωμένη με υαλοβάμβακα	Πληρωμένη με υαλοβάμβακα

8.10.1. Επανεξέταση για OCPs

Άμεσα εμβολιασμένοι Twister™. Συγκέντρωση εσωτερικού προτύπου ¹³C- OCPs
1ng/ Twister™.

Πίνακας 8.38. Twister™ και αντίστοιχες συγκεντρώσεις πρότυπων διαλυμάτων.

Twister™	Πρότυπο διάλυμα OCP (pg/Twister™)	¹³ C-OCP (ng/Twister™)
1	1	1
2	10	1
3	100	1
4	500	1
5	1000	1
6	2000	1

Πίνακας 8.39. Twister™. Επανεξέταση για OCPs

Αναλύτης	Συγκέντρωση πρότυπου διαλύματος OCP (pg/Twister™)					
	1	10	100	500	1000	2000
Pentachlorobenzene	0,010	0,036	0,185	1,104	2,258	4,654
Pentachlorobenzene 13C						
alpha-HCH	0,008	0,025	0,151	0,944	1,961	3,758
alpha-HCH 13C						
gamma-HCH	0,016	0,028	0,222	2,561	6,584	7,611
gamma-HCH 13C						
beta-HCH	0,009	0,010	0,042	0,197	0,399	0,744
beta-HCH 13C						
delta-HCH	0,011	0,013	0,079	0,433	0,926	1,768
epsilon-HCH	0,005	0,007	0,039	0,222	0,490	1,095
delta-HCH 13C						
Pentachloroanisole	0,006	0,015	0,088	0,565	1,092	2,202
Pentachloroanisole 13C						
Hexachlorobenzene	0,031	0,075	0,507	2,334	4,207	8,843
Hexachlorobenzene 13C						
Heptachlor	0,005	0,014	0,084	0,536	1,082	2,302
Heptachlor 13C						
Aldrin	0,005	0,013	0,084	0,509	1,074	2,150

Aldrin 13C						
Octachlorostyrene	0,017	0,034	0,193	1,201	2,193	4,694
Octachlorostyrene 13C						
oxy-Chlordane	0,009	0,016	0,090	0,537	1,035	2,098
oxy-Chlordane 13C						
cis-Heptachloroepoxide	0,008	0,013	0,081	0,525	1,043	2,191
trans-Heptachloroepoxide	0,008	0,013	0,081	0,525	1,043	2,191
Heptachloroepoxide 13C						
2,4'-DDE	0,027	0,039	0,200	1,164	2,114	4,399
2,4'-DDE 13C						
4,4'-DDE	0,029	0,039	0,160	0,915	1,659	3,267
4,4'-DDE 13C						
cis-Chlordane	0,042	0,024	0,117	0,397	0,876	2,179
trans-Chlordane	0,000	0,009	0,114	0,632	1,227	2,490
trans-Chlordane 13C						
Endosulfan-I	0,014	0,016	0,088	0,520	1,047	2,158
Endosulfan-I 13C						
Endosulfan-II	0,022	0,026	0,097	0,524	1,193	2,136
Endosulfan-II 13C						
2,4'-DDD	0,039	0,054	0,208	1,107	2,369	6,217
4,4'-DDD	0,052	0,069	0,230	1,060	2,324	4,950
4,4'-DDD D						
Dieldrin	0,005	0,013	0,084	0,509	1,074	2,150
Dieldrin 13C						
2,4'-DDT	0,034	0,051	0,215	1,138	2,455	30,100
2,4'-DDT 13C						
4,4'-DDT	0,026	0,040	0,136	0,688	1,431	2,970
4,4'-DDT 13C						
Methoxychlor	0,036	0,044	0,192	0,998	1,972	4,109
Methoxychlor 13C						
Mirex	0,037	0,049	0,197	1,067	2,053	4,278
Mirex 13C						

8.10.2. Επανεξέταση για PAHs

Άμεσα εμβολιασμένοι Twister™. Συγκέντρωση εσωτερικού προτύπου D-PAH 1 ng/Twister™.

Πίνακας 8.40. Twister™ και αντίστοιχες συγκεντρώσεις πρότυπων διαλυμάτων.

Twister™	Πρότυπο διάλυμα PAH (pg/Twister™)	D-PAH (pg/Twister™)
1	1	1
2	10	1
3	100	1
4	500	1
5	1000	1
6	2000	1

Πίνακας 8.41. Επανεξέταση για PAHs. Άμεσα εμβολιασμένοι Twister™

Αναλύτης	PAH (pg/Twister™)					
	1	10	100	500	1000	2000
Naphthalene	0,068	0,053	0,099	0,338	0,685	1,217
Naphthalene-D8						
Acenaphthylene	0,009	0,013	0,067	0,447	0,865	1,736
Acenaphthene	0,008	0,011	0,047	0,279	0,571	1,060
Acenaphthene-D10						
Fluorene	0,023	0,030	0,091	0,530	1,087	1,939
Fluorene-D10						
Phenanthrene	0,147	0,139	0,182	0,435	0,879	1,187
Anthracene	0,010	0,015	0,048	0,298	0,696	1,051
Phenanthrene-D10						
Fluoranthene	0,020	0,026	0,070	0,440	0,930	1,859
Pyrene	0,025	0,030	0,079	0,463	0,936	1,669
Pyrene-D10						
Benz(a)anthracene	0,012	0,021	0,061	0,409	0,940	1,545
Chrysene	0,010	0,014	0,045	0,326	0,723	1,205
Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene	0,025	0,025	0,052	0,337	0,683	1,264
Chrysene-D12						
Benzo(b)fluoranthene	0,037	0,058	0,131	0,730	1,488	3,418
Benzo(k)fluoranthene	0,026	0,048	0,127	0,748	1,615	3,418
Benzo(e)pyrene	0,021	0,028	0,100	0,604	1,284	2,463
Benzo(a)pyrene	0,014	0,031	0,064	0,432	0,972	1,804

Benzo(a)pyrene-D12						
Perylene	0,006	0,013	0,038	0,266	0,577	1,048
Perylene-D12						
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0,008	0,006	0,050	0,357	0,866	1,042
Benzo(g,h,i)perylene	0,011	0,020	0,070	0,505	1,043	1,583
Dibenzo(ah)anthracene	0,005	0,003	0,006	0,264	0,658	0,744
Benzo(g,h,i)perylene-D12						

Έμμεσα εμβολιασμένοι Twister™. Εμβολιασμός τοιχώματος φιάλης αποθήκευσης Twister™ με το πρότυπο διάλυμα 16EPA PAH, αποθήκευση για πέντε ημέρες υπό σκιά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και εμβολιασμός Twister™, με D-PAH αμέσως πριν την ανάλυση TDU/HRGC/.

Πίνακας 8.42. Twister™ και αντίστοιχες συγκεντρώσεις πρότυπων διαλυμάτων

Twister™	Πρότυπο διάλυμα PAH (pg/Twister™)	D-PAH (pg/Twister™)
1	100	1
2	500	1
3	1000	1
4	2000	1
5	4000	1

Πίνακας 8.43. Επανεξέταση για PAHs. Έμμεσα εμβολιασμένοι Twister™

Αναλύτης	PAH (pg/Twister™)				
	100	500	1000	2000	4000
Naphthalene	0,109	0,409	0,685	0,898	2,075
Naphthalene-D8					
Acenaphthylene	0,002	0,436	0,594	1,273	2,038
Acenaphthene	0,033	0,280	0,570	0,765	1,483
Acenaphthene-D10					
Fluorene	0,090	0,576	1,051	1,570	3,024
Fluorene-D10					
Phenanthrene	0,196	0,487	0,723	0,982	2,253
Anthracene	0,052	0,332	0,591	0,847	2,102
Phenanthrene-D10					
Fluoranthene	0,123	0,427	0,887	1,176	3,564
Pyrene	0,093	0,417	0,837	1,228	3,098

Pyrene-D10					
Benz(a)anthracene	0,067	0,366	0,651	1,102	3,072
Chrysene	0,047	0,275	0,518	0,857	2,041
Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene	0,053	0,280	0,518	0,847	1,957
Chrysene-D12					
Benzo(b)fluoranthene	0,096	0,471	0,916	1,381	3,730
Benzo(k)fluoranthene	0,080	0,361	0,618	0,911	2,069
Benzo(e)pyrene	0,054	0,206	0,410	0,580	1,529
Benzo(a)pyrene	0,036	0,178	0,318	0,464	1,326
Benzo(a)pyrene-D12					
Perylene	0,011	0,024	0,035	0,054	0,137
Perylene-D12					
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0,011	0,018	0,033	0,022	0,232
Benzo(g,h,i)perylene	0,011	0,019	0,022	0,018	0,070
Dibenzo(ah)anthracene	0,005	0,005	0,004	0,005	0,023
Benzo(g,h,i)perylene-D12					

8.11. Ανάλυση πραγματικών δειγμάτων για τους επιλεγμένους POPs

Αναλύθηκαν για τους επιλεγμένους έμμοτους οργανικούς ρύπους τα ακόλουθα δείγματα Twister™ που προέρχονταν από την περιοχή Rukowitzschachten στα περίχωρα του εθνικού δρυμού της Βαυαρίας της Γερμανίας.

Πίνακας 8.44. Δείγματα που αναλύθηκαν

Αριθμός δείγματος	Αναλύτες που εξετάστηκαν	Τοποθεσία πηγής	Διάρκεια έκθεσης (μήνες)
1	Ζιζανιοκτόνα-Εντομοκτόνα	Rukowitzschachten	18
2	PAHs	Rukowitzschachten	6

Πίνακας 8.45. Αποτελέσματα ανάλυσης δείγματος #1, για ζιζανιοκτόνα-εντομοκτόνα.(OCPs)

Επιλεγμένα OCPs	Συγκέντρωση µg/Twister™
1,2,3,4,5,6-Εξαχλωροεξάνια	
alpha-HCH	82,5
beta-HCH	M.A.
gamma-HCH	417
delta-HCH	M.A.
epsilon-HCH	M.A.
Pentachlorobenzene	20,2
Hexachlorobenzene	131
Pentachloroanisole	52,5
Octachlorostyrene	32,6
DDT-σχετιζόμενα ζιζανιοκτόνα	
p, p'-DDT	127
o, p'-DDT	111
p, p'-DDD	13
o, p'-DDD	9,3
p, p'-DDE	272
o, p'-DDE	21
Χλωρδάνη- σχετιζόμενα ζιζανιοκτόνα	
trans-Chlordane	17,1
cis-Chlordane	17,5
oxy-Chlordane	23,5
Heptachlor	3,6
cis-Heptachloroepoxide	82,6
trans-Heptachloroepoxide	M.A.
Aldrin	2,6
Dieldrin	181

Endosulfan-I	3026
Endosulfan-II	579
Methoxychlor	M.A.
Mirex	13,4

M.A.: Μη ανιχνεύσιμο

Πίνακας 8.46. Αποτελέσματα ανάλυσης δείγματος #2, για πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες. (PAHs)

Επιλεγμένα PAHs	Συγκέντρωση pg/Twister™
Naphthaline	3245
Acenaphthylene	173
Acenaphthene	4,1
Fluorene	2569
Phenanthrene	4558
Anthracene	K.E.
Fluoranthene	1725
Pyrene	333
Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene	12
Benz(a)anthracene	77,6
Cyclopenta(cd)pyrene	Δ.Α.
Chrysene	11,1
Benzo(b)fluoranthene	31,2
Benzo(k)fluoranthene	12,7
Benzo(e)pyrene	11,7
Benzo(a)pyrene	8,5
Perylene	6,1
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	20,6
Dibenz(a,h)anthracene	17,9
Benzo(g,h,i)perylene	34,7

Δ.Α. Δεν αναλύθηκε

K.E.: Καμία ένδειξη

8.12. Καθαρισμός- συντήρηση Twisters™

Εξετάστηκαν διάφοροι μέθοδοι καθαρισμού και συντήρησης των μαγνητικών αναδευτήρων Twister™, προκειμένου να επιλεγεί η κατάλληλη για τον καθαρισμό τους έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησής τους σε επόμενες δειγματοληψίες ή/ και εργαστηριακές αναλύσεις χωρίς σημαντική φθορά της φάσης του PDMS ή άλλου τμήματός τους και να μην παραμένουν προσροφημένοι αναλύτες στον παθητικό δειγματολήπτη Twister™.

♦ Πρώτη μέθοδος

Οι μαγνητικοί αναδευτήρες Twister™ εμβαπτίζονται σε 100mL διαλύματος 1:1 μεθανόλης/ διχλωρομεθανίου για 24 ώρες. Το διάλυμα περιέχεται σε ογκομετρική φιάλη που σφραγίζεται, η ανάδευση της φιάλης σε αυτόματο μηχάνημα για 30min αυξάνει την αποτελεσματικότητα αλλά θεωρείται προαιρετική. Το διάλυμα ανανεώνεται κάθε 3-4 ώρες. Μετά την πάροδο των 24h οι μαγνητικοί αναδευτήρες έχουν απορροφήσει αρκετή ποσότητα διαλύματος. Τοποθετούνται τότε στον συντηρητή σωλήνων TC 2 της εταιρίας Gerstel GmbH & Co KG (Germany) όπου και γίνεται θερμική εκρόφηση στους 300 °C για 1 ώρα περίπου με ροή φέροντος αερίου He 70mL/min. Όταν ολοκληρωθεί η εκρόφηση και μετά την ψύξη του οργάνου παραλαμβάνονται οι αναδευτήρες και τοποθετούνται το συντομότερο δυνατό στις ειδικές φιάλες αποθήκευσης της εταιρίας Gerstel GmbH & Co KG (Germany). Σε κάθε στάδιο της μεθόδου χρησιμοποιούνται προστατευτικά γάντια και λαβίδες για την αποφυγή άμεσης επαφής του χειριστή με τα Twister™.

♦ Δεύτερη μέθοδος

Ομοίως με τη πρώτη μέθοδο, με τη διαφορά ότι χρησιμοποιείται διάλυμα τολουενίου όγκου 100 mL το οποίο μετά την πάροδο των 24 ωρών διογκώνει αισθητά τη φάση του PDMS. Οι Twister™ πρέπει να τοποθετηθούν σε περιστρεφόμενο εξατμιστήρα σε περιβάλλον κενού για 20min για μερική απώλεια του διαλύτη και μείωση της διατομής τους πριν τοποθετηθούν στον συντηρητή σωλήνων.

◆ Τρίτη μέθοδος

Soxhlet Extraction. Οι μαγνητικοί αναδευτήρες Twister™ τοποθετούνται σε συσκευή εκχύλισης τύπου Soxhlet με διαλύτη εκχύλισης τολουένιο για 24 ώρες. Σχολαστική και όχι τόσο αυτοματοποιημένη μέθοδος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

9.1. Αποτελέσματα βελτιστοποίησης παραμέτρων T_{cryo} , t_{DES} , T_{DES} για PAHs της παθητικής μεθόδου Twister™

9.1.1. Αποτελέσματα βελτιστοποίησης T_{cryo}

Τα αποτελέσματα προκύπτουν από τη διαίρεση της έντασης κορυφής MS κάθε αναλύτη με την ένταση της κορυφής του Perylene.

Πίνακας 9.1. Αποτελέσματα διαίρεσης έντασης κορυφής MS κάθε αναλύτη με την ένταση της κορυφής του Perylene. Τριχοειδής σωλήνας κρυοπαγίδας με υαλοβάμβακα

Αναλύτης	T_{cryo} (°C)				
	-100C	-30	0	-100	-65
Naphthalene	3,14	0,36	0,04	3,31	4,46
Acenaphthylene	4,06	2,49	0,21	3,60	3,24
Acenaphthene	2,60	1,52	0,15	2,53	2,36
Fluorene	4,27	2,62	1,45	4,38	4,00
Phenanthrene	11,54	6,47	5,01	10,50	10,14
Anthracene	10,14	5,59	4,36	8,99	8,92
Fluoranthene	10,86	6,19	4,93	8,72	8,67
Pyrene	10,69	5,49	4,67	8,12	8,64
Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene	4,65	2,85	2,25	3,47	3,38
Benz(a)anthracene	4,71	2,39	2,40	3,27	3,73
Chrysene	4,48	2,65	2,32	3,46	3,60
Benzo(b)fluoranthene	1,63	1,51	1,45	1,46	1,64
Benzo(k)fluoranthene	1,91	1,59	1,62	1,66	1,86
Benzo(e)pyrene	1,31	1,45	1,25	1,31	1,33
Benzo(a)pyrene	0,96	0,98	0,94	0,93	0,96
Perylene	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0,29	0,29	0,27	0,27	0,25
Benzo(g,h,i)perylene	0,23	0,29	0,21	0,19	0,16
Dibenzo(ah)anthracene	0,18	0,19	0,17	0,18	0,17

Πίνακας 9.2. Αποτελέσματα διαίρεσης έντασης κορυφής MS κάθε αναλύτη με την ένταση της κορυφής του Perylene. Τριχοειδής σωλήνας κρυσταλλογράφου με στένωση στο μέσο του μήκους

Αναλύτης	T _{cryst} (°C)		
	-100	-65	-30
Naphthalene	2,70	1,07	0,22
Acenaphthylene	2,38	1,82	0,38
Acenaphthene	1,61	1,23	0,26
Fluorene	2,82	3,31	1,26
Phenanthrene	8,37	11,98	4,29
Anthracene	7,92	8,90	3,74
Fluoranthene	10,79	11,04	4,05
Pyrene	10,52	10,07	3,89
Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene	5,48	4,84	2,16
Benz(a)anthracene	4,88	4,68	2,21
Chrysene	4,72	4,65	2,11
Benzo(b)fluoranthene	1,78	1,83	1,46
Benzo(k)fluoranthene	2,09	2,03	1,61
Benzo(e)pyrene	1,43	1,41	1,31
Benzo(a)pyrene	1,02	1,04	0,96
Perylene	1,00	1,00	1,00
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0,16	0,20	0,26
Benzo(g,h,i)perylene	0,14	0,16	0,21
Dibenzo(ah)anthracene	0,10	0,13	0,16

Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων γίνεται με βάση σε ποια T_{cryst} της ανάλυσης προκύπτουν ικανοποιητικά χαμηλοί λόγοι Ένταση_{κορυφής MS} αναλύτη/Ένταση_{κορυφής MS} Perylene για το σύνολο των αναλυτών για κάθε τριχοειδή σωλήνα.

Τα αποτελέσματα είναι ικανοποιητικά και για τους δυο τύπους τριχοειδών σωληνίων. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι η βέλτιστη T_{cryst} είναι: -65 °C για το σωληνάριο που περιέχει υαλοβάμβακα και -100 °C για τον τριχοειδή σωλήνα με στένωση στο μέσο του μήκους..

9.1.2. Αποτελέσματα βελτιστοποίησης t_{DES}

Τα αποτελέσματα προκύπτουν από τη διαίρεση της έντασης κορυφής MS 1ης/ 2^{ης} εκρόφησης κάθε αναλύτη και της διαίρεσης έντασης κορυφής MS κάθε αναλύτη με την ένταση της κορυφής του Perylene.

Πίνακας 9.3. Αποτελέσματα διαίρεσης έντασης κορυφής MS 1ης/ 2^{ης} εκρόφησης κάθε αναλύτη. Τριχοειδής σωλήνας κρυσταλλογράφου με υαλοβάμβακα

Αναλύτης	t_{des} (min)		
	4	6	8
Naphthalene	1,47%	2,52%	0,22%
Acenaphthylene	0,31%	0,48%	0,08%
Acenaphthene	0,61%	0,40%	0,06%
Fluorene	0,63%	0,65%	0,10%
Phenanthrene	1,00%	1,04%	0,03%
Anthracene	0,74%	0,36%	0,11%
Fluoranthene	2,55%	1,25%	0,03%
Pyrene	2,99%	2,10%	0,04%
Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene	2,89%	1,78%	0,06%
Benz(a)anthracene	3,27%	2,34%	1,81%
Chrysene	3,52%	2,34%	1,83%
Benzo(b)fluoranthene	7,69%	7,84%	6,94%
Benzo(k)fluoranthene	8,03%	8,53%	7,28%
Benzo(e)pyrene	10,12%	10,47%	9,41%
Benzo(a)pyrene	7,79%	8,28%	7,68%
Perylene	9,40%	10,61%	8,28%
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	10,63%	16,35%	14,79%
Benzo(g,h,i)perylene	14,51%	20,94%	17,65%
Dibenzo(ah)anthracene	10,33%	15,73%	14,03%

Οι πληροφορίες που λαμβάνονται από τη διαίρεση έντασης κορυφής MS 1ης/ 2^{ης} εκρόφησης κάθε αναλύτη είναι σημαντικές για να διαπιστωθεί κατά πόσον μια μόνο ανάλυση του κάθε μαγνητικού αναδευτήρα είναι επαρκής για την εκρόφηση του μεγαλύτερου μέρους των έμμονων ρύπων που έχουν απορροφηθεί από αυτόν.

Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων γίνεται με βάση σε ποια t_{des} της ανάλυσης προκύπτουν ικανοποιητικά χαμηλοί λόγοι Ένταση_{κορυφής MS} αναλύτη/Ένταση_{κορυφής MS} Perylene για το σύνολο των αναλυτών (πολύ, μέτρια και λιγότερο πτητικοί) για κάθε τριχοειδή σωλήνα.

Στον πίνακα 9.3. η εκρόφηση αναλυτών σε t_{des} 4min είναι η πιο αποτελεσματική.

Πίνακας 9.5. Αποτελέσματα διαίρεσης έντασης κορυφής MS κάθε αναλύτη με την ένταση της κορυφής του Perylene. Τριχοειδής σωλήνας κρυσταγίδας με υαλοβάμβακα

Αναλύτης	t_{des} (min)					
	4	4	6	6	8	8
Naphthalene	9,42	1,47	6,54	1,56	5,99	0,16
Acenaphthylene	7,22	0,24	4,91	0,22	3,80	0,03
Acenaphthene	5,16	0,33	3,04	0,12	2,45	0,02
Fluorene	10,31	0,69	4,55	0,28	3,98	0,05
Phenanthrene	65,68	7,02	12,78	1,26	16,51	0,07
Anthracene	21,03	1,65	11,38	0,38	7,86	0,10
Fluoranthene	25,96	7,03	9,82	1,16	10,27	0,04
Pyrene	21,23	6,74	9,74	1,93	9,13	0,05
Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene	5,34	1,64	4,33	0,73	2,48	0,02
Benz(a)anthracene	5,38	1,87	4,34	0,96	3,06	0,67
Chrysene	5,24	1,96	4,35	0,96	2,79	0,62
Benzo(b)fluoranthene	1,72	1,41	1,79	1,32	1,41	1,18
Benzo(k)fluoranthene	1,93	1,64	1,99	1,60	1,58	1,39
Benzo(e)pyrene	1,34	1,45	1,42	1,40	1,15	1,31
Benzo(a)pyrene	0,98	0,81	1,04	0,81	0,94	0,87
Perylene	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0,28	0,32	0,28	0,43	0,39	0,69
Benzo(g,h,i)perylene	0,23	0,35	0,22	0,44	0,31	0,66
Dibenzo(ah)anthracene	0,20	0,21	0,19	0,28	0,28	0,47

Πίνακας 9.6. Αποτελέσματα διαίρεσης έντασης κορυφής MS 1ης/ 2^{ης} εκρόφησης κάθε αναλύτη. Τριχοειδής σωλήνας κρυσταγίδας με στένωση στο μέσο του μήκους

Αναλύτης	t_{des} (min)		
	4	6	8
Naphthalene	2,50%	2,92%	2,57%
Acenaphthylene	0,31%	0,34%	0,18%
Acenaphthene	0,48%	0,23%	0,25%
Fluorene	0,47%	0,71%	0,68%
Phenanthrene	0,64%	0,94%	1,40%
Anthracene	0,36%	0,39%	0,42%
Fluoranthene	1,89%	1,51%	1,60%
Pyrene	2,44%	1,97%	2,43%
Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene	2,81%	1,17%	1,21%
Benz(a)anthracene	3,20%	1,64%	1,49%

Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0,18	0,29	0,23	0,21	0,25	0,38
Benzo(g,h,i)perylene	0,16	0,31	0,20	0,28	0,23	0,43
Dibenzo(ah)anthracene	0,11	0,16	0,15	0,14	0,16	0,22

Από τα αποτελέσματα των πινάκων 9.5 έως 9.7., προκύπτει ότι η βέλτιστη t_{des} για κάθε τριχοειδή σωλήνα είναι: 6 min και για τα δυο σωληνάρια.

9.1.3. Αποτελέσματα βελτιστοποίησης T_{des}

Τα αποτελέσματα προκύπτουν από τη διαίρεση της έντασης κορυφής MS 1ης/ 2^{ης} εκρόφησης κάθε αναλύτη.

Πίνακας 9.8. Αποτελέσματα διαίρεσης έντασης κορυφής MS 1ης/ 2^{ης} εκρόφησης κάθε αναλύτη. Τριχοειδής σωλήνας κρυσταλλογράφου με ναλοβάμβακα

Αναλύτης	T_{des} (°C)		
	280	260	300
Naphthalene	1,5%	1,1%	2,52%
Acenaphthylene	0,2%	0,6%	0,48%
Acenaphthene	0,5%	1,0%	0,40%
Fluorene	0,6%	0,7%	0,65%
Phenanthrene	0,9%	1,3%	1,04%
Anthracene	0,4%	1,3%	0,36%
Fluoranthene	1,9%	5,2%	1,25%
Pyrene	3,1%	6,4%	2,10%
Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene	2,7%	10,8%	1,78%
Benz(a)anthracene	3,4%	12,1%	2,34%
Chrysene	3,8%	13,0%	2,34%
Benzo(b)fluoranthene	8,6%	26,6%	7,84%
Benzo(k)fluoranthene	9,2%	28,3%	8,53%
Benzo(e)pyrene	11,9%	32,5%	10,47%
Benzo(a)pyrene	10,4%	27,4%	8,28%
Perylene	13,8%	29,9%	10,61%
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	17,2%	41,3%	16,35%
Benzo(g,h,i)perylene	21,6%	43,8%	20,94%
Dibenzo(ah)anthracene	16,4%	41,8%	15,73%

Πίνακας 9.9. Αποτελέσματα διαίρεσης έντασης κορυφής MS 1ης/ 2^{ης} εκρόφησης κάθε αναλύτη. Τριχοειδής σωλήνας κρουπαγίδας με στένωση στο μέσο του μήκους

Αναλύτης	T _{des} (°C)		
	280	260	300
Naphthalene	2,1%	4,6%	3.3%
Acenaphthylene	0,1%	0,3%	0.2%
Acenaphthene	0,5%	0,2%	0.7%
Fluorene	0,5%	0,6%	0,6%
Phenanthrene	1,0%	1,1%	0,8%
Anthracene	0,6%	0,5%	0,2%
Fluoranthene	2,2%	1,7%	0,7%
Pyrene	2,9%	2,3%	1.1%
Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene	3,4%	3,6%	0.6%
Benz(a)anthracene	4,5%	4,4%	0,8%
Chrysene	5,2%	4,9%	0,9%
Benzo(b)fluoranthene	27,9%	15,5%	5.1%
Benzo(k)fluoranthene	23,1%	16,4%	5,3%
Benzo(e)pyrene	30,1%	20,4%	8,1%
Benzo(a)pyrene	25,3%	16,1%	5,7%
Perylene	30,5%	19,4%	7.4%
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	24,3%	24,6%	13.2%
Benzo(g,h,i)perylene	28,2%	28,2%	17.9%
Dibenzo(ah)anthracene	25,9%	23,2%	11.2%

Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων γίνεται με βάση σε ποια T_{des} της ανάλυσης προκύπτουν ικανοποιητικά χαμηλοί λόγοι Ένταση_{κορυφής MS} αναλύτη/Ένταση_{κορυφής MS} Perylene για το σύνολο των αναλυτών (πολύ μέτρια και λιγότερο πτητικοί) για κάθε τριχοειδή σωλήνα. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι η βέλτιστη T_{des} για κάθε τριχοειδή σωλήνα είναι: 280 °C για το σωληνάριο που περιέχει υαλοβάμβακα και 300 °C για τον τριχοειδή σωλήνα με στένωση στο μέσο του μήκους του.

9.1.4. Αποτελέσματα «κενής ανάλυσης»

Μετά το τέλος της σειράς των αναλύσεων των Twister™ και για κάθε είδος τριχοειδούς σωλήνα πραγματοποιήθηκε μια «κενή ανάλυση», δηλαδή εκρόφηση χωρίς Twister™ στον σωλήνα του αυτόματου δειγματολήπτη, προκειμένου να ελεγχθεί η ποσότητα της κάθε ένωσης που παραμένει στον τριχοειδή σωλήνα του συστήματος ψυχρής έγχυσης ή/ και στην χρωματογραφική στήλη. Με αυτό τον τρόπο

ελέγχεται αν υπάρχουν «κενές τιμές» (blank values) που αθροίζονται στις τιμές των αποτελεσμάτων που δίνουν τα αναλυτικά όργανα στις επόμενες αναλύσεις. Πρόκειται δηλαδή για έλεγχο αξιοπιστίας αποτελεσμάτων.

Τα αποτελέσματα προκύπτουν από τη διαίρεση της έντασης κορυφής MS 1ης/ 2^{ης} εκρόφησης κάθε αναλύτη.

Πίνακας 9.10. Αποτελέσματα διαίρεσης έντασης κορυφής MS 1ης/ 2^{ης} εκρόφησης κάθε αναλύτη. Τριχοειδής σωλήνας κρυσταλλογράφου με υαλοβάμβακα. Κενή ανάλυση.

Αναλύτης	T _{des} (°C)	
	300	300
Naphthaline	1,5%	0,8%
Acenaphthylene	0,1%	0,1%
Acenaphthene	0,4%	0,2%
Fluorene	1,0%	0,3%
Phenanthrene	3,4%	0,7%
Anthracene	3,4%	0,8%
Fluoranthene	1,8%	0,6%
Pyrene	3,0%	1,3%
Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene	0,6%	0,1%
Benz(a)anthracene	0,5%	0,1%
Chrysene	0,6%	0,1%
Benzo(b)fluoranthene	0,8%	0,2%
Benzo(k)fluoranthene	0,8%	0,2%
Benzo(e)pyrene	1,8%	0,4%
Benzo(a)pyrene	0,7%	0,2%
Perylene	0,7%	0,3%
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	1,0%	0,4%
Benzo(g,h,i)perylene	2,7%	1,0%
Dibenzo(ah)anthracene	0,7%	0,2%

Πίνακας 9.11. Αποτελέσματα διαίρεσης έντασης κορυφής MS 1ης/ 2^{ης} εκρόφησης κάθε αναλύτη. Τριχοειδής σωλήνας κρυσταλλογράφου με στένωση στο μέσο του μήκους. Κενή ανάλυση.

Αναλύτης	T _{des} (°C)	
	300	300
Naphthaline	3,6%	2,5%
Acenaphthylene	0,2%	0,1%
Acenaphthene	0,3%	0,2%
Fluorene	0,6%	0,3%
Phenanthrene	1,2%	0,1%
Anthracene	1,4%	0,9%

Fluoranthene	0,9%	0,7%
Pyrene	2,0%	1,5%
Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene	0,3%	0,3%
Benz(a)anthracene	0,3%	0,5%
Chrysene	0,4%	0,6%
Benzo(b)fluoranthene	1,3%	1,7%
Benzo(k)fluoranthene	1,1%	1,4%
Benzo(e)pyrene	1,4%	3,0%
Benzo(a)pyrene	0,8%	1,7%
Perylene	1,0%	1,4%
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	1,3%	2,9%
Benzo(g,h,i)perylene	1,9%	3,4%
Dibenzo(ah)anthracene	2,5%	2,4%

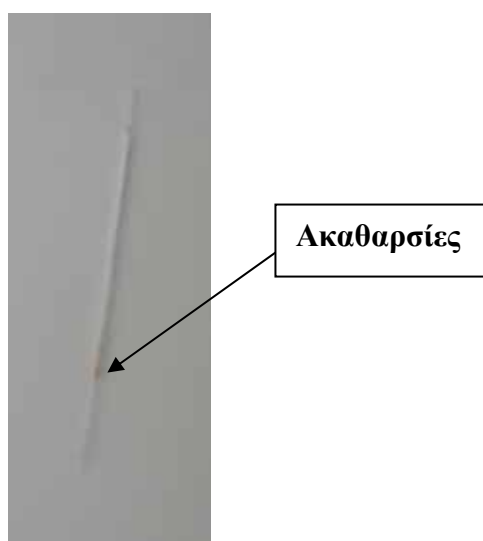
Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων γίνεται με βάση το αν προκύπτουν ικανοποιητικά χαμηλοί έως και μηδενικοί λόγοι Ένταση_{κορυφής} MS αναλύτη/Ένταση_{κορυφής} MS Perylene για το σύνολο των αναλυτών (πολύ, μέτρια και λιγότερο πτητικοί) για κάθε τριχοειδή σωλήνα. Από τις τιμές του λόγου έντασης κορυφής MS 1ης/ 2^{ης} εκρόφησης κάθε αναλύτη στους πίνακες 9.10 και 9.11 φαίνεται ότι ο τριχοειδής σωλήνας κρυσταγίδας με υαλοβάμβακα είναι περισσότερο αποτελεσματικός, καθώς προκύπτουν μικρότερα ποσοστά παραμένουσας ποσότητας αναλυτή κατά τη δεύτερη εκρόφηση, δηλαδή το σχεδόν όλο το σύνολο της ποσότητας του κάθε αναλύτη εκροφήθηκε κατά την πρώτη εκρόφηση του δειγματολήπτη .

9.2. Συμπεράσματα βελτιστοποίησης παραμέτρων T_{cryo}, t_{DES}, T_{DES} για PAHs της παθητικής μεθόδου Twister™

Μετά το πέρας των αναλύσεων για τη βελτιστοποίηση των παραμέτρων της τελικής θερμοκρασίας και της διάρκειας της εκρόφησης, καθώς και της τελικής θερμοκρασίας ψυχρής εστίασης (T_{DES}, t_{DES}, T_{cryo} αντίστοιχα) για κάθε ένα από τους τριχοειδείς σωλήνες του συστήματος ψυχρής έγχυσης έπρεπε να αποφασιστεί ποιος τύπος τριχοειδούς σωλήνα θα χρησιμοποιηθεί στις επόμενες αναλύσεις. Τα συγκρίσιμα αποτελέσματα των αναλύσεων που προκύπτουν και για τους δυο τύπους σωλήνων είναι ικανοποιητικά.

Ωστόσο επιλέχθηκε ο τριχοειδής σωλήνας που είναι πληρωμένος με υαλοβάμβακα για τους ακόλουθους λόγους:

- στη βέλτιστη θερμοκρασία εκρόφησης, T_{des} 300°C, για τον σωλήνα με στένωση στο μέσο του μήκους του υπάρχει μεγαλύτερη πιθανότητα σταδιακής αποσύνθεσης της φάσης του PDMS σε σχέση με τη T_{des} 280°C, που είναι η βέλτιστη τιμή της παραμέτρου για τον σωλήνα με τον υαλοβάμβακα
- ο τριχοειδής σωλήνας που είναι πληρωμένος με υαλοβάμβακα έχει την ιδιότητα να συγκρατεί τυχόν ακαθαρσίες του αέριου ρεύματος της ανάλυσης, βελτιώνοντας κατά συνέπεια τη λειτουργία του αέριου χρωματογράφου υψηλής ανάλυσης και του φασματομέτρου μάζας υψηλής ανάλυσης.



Σχήμα 9.1. Τριχοειδής σωλήνας κρυοπαγίδας πληρωμένος με υαλοβάμβακα.

9.3. Αποτελέσματα βαθμονόμησης παθητικής μεθόδου ατμοσφαιρικής δειγματοληψίας POPs με Twister™ για PAHs (method calibration PAHs).

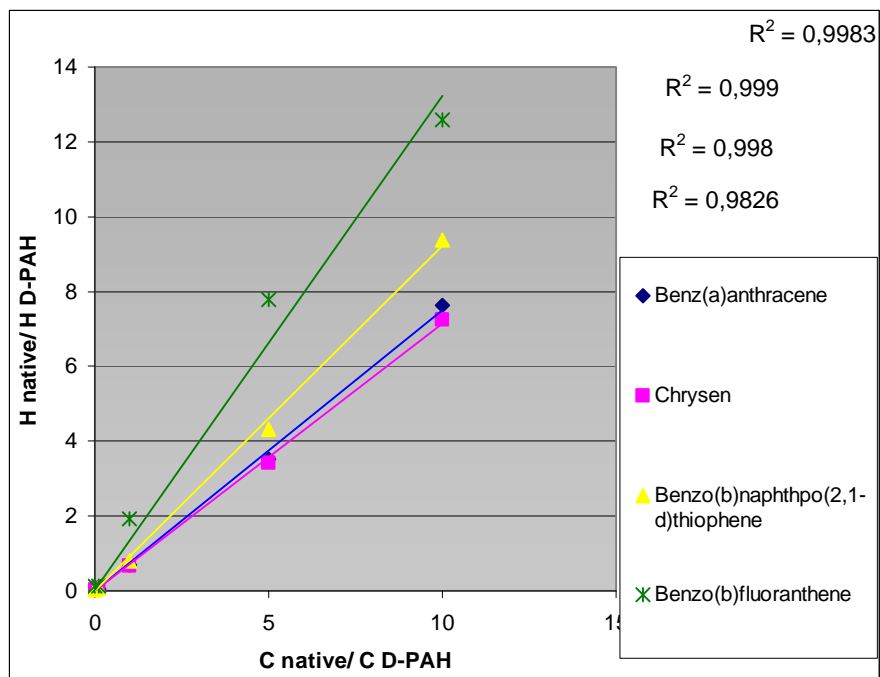
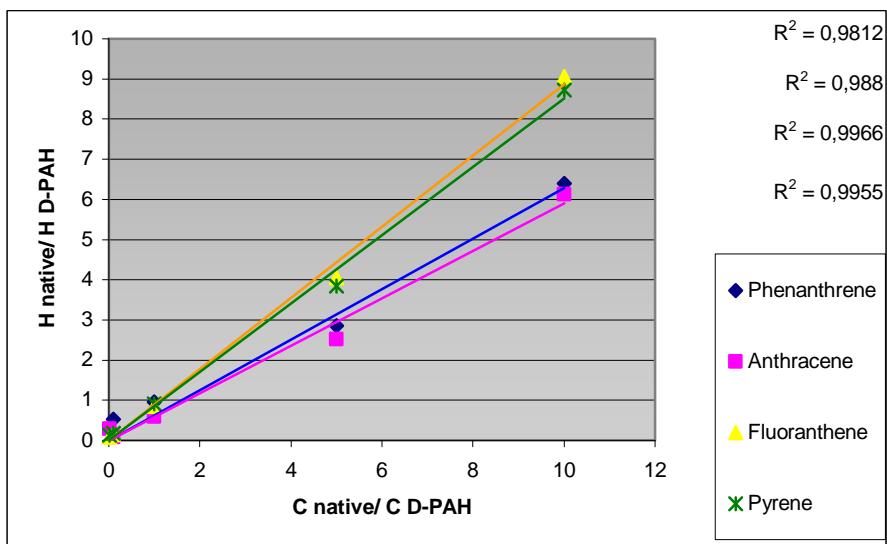
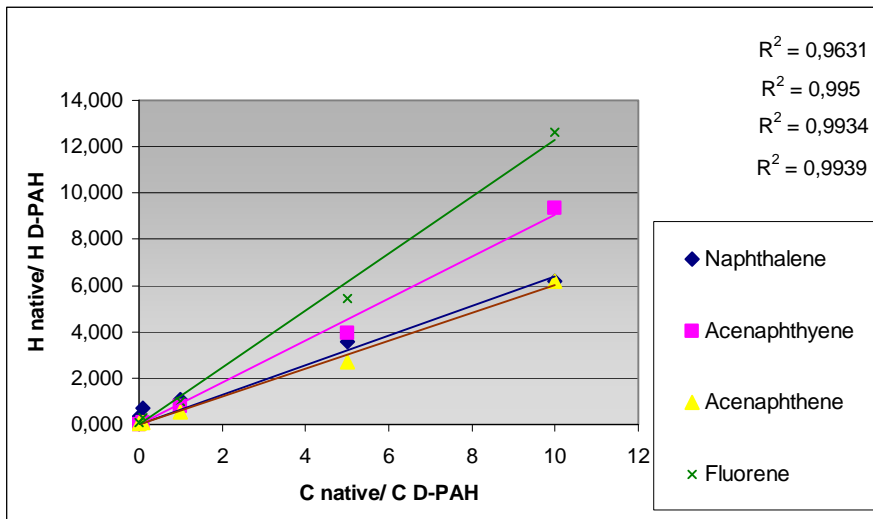
9.3.1. Εισαγωγή στην αξιολόγηση των αποτελεσμάτων.

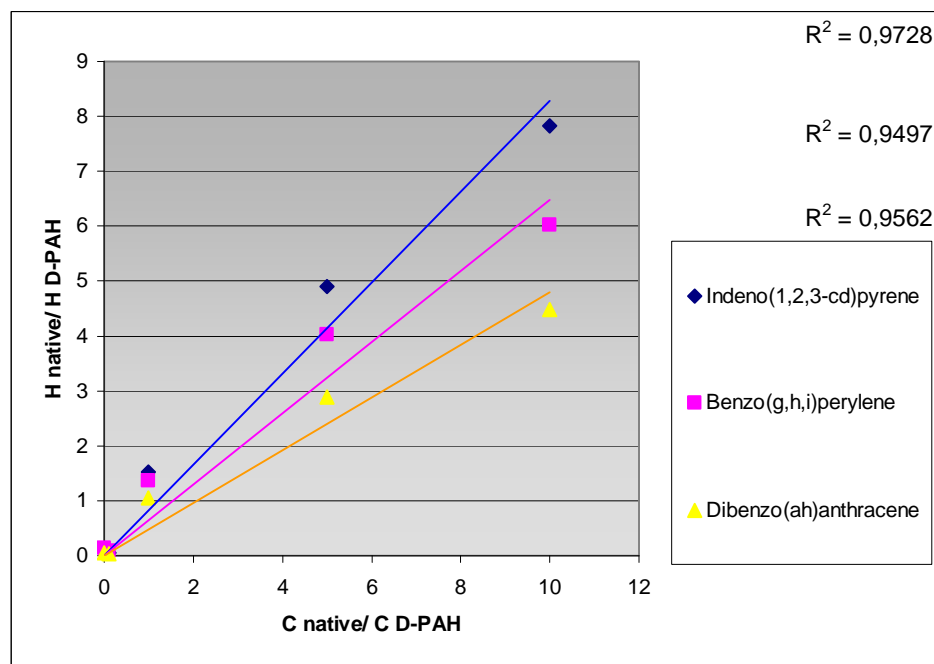
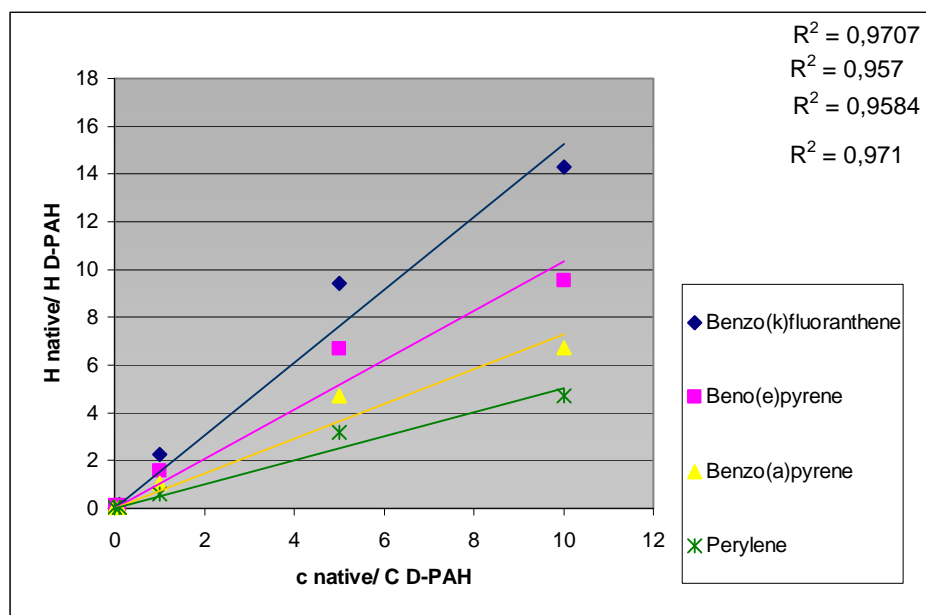
Τα αποτελέσματα των αναλύσεων αξιολογούνται με τη δημιουργία γραφημάτων με τεταγμένη τον λόγο ύψους κορυφής φασματογραφήματος μάζας ενός συστατικού του πρότυπου διαλύματος προς το ύψος της αντίστοιχης κορυφής του ίδιου συστατικού του εσωτερικού προτύπου (H native PAH/ H D-PAH), και τετμημένη τη συγκέντρωση του ίδιου συστατικού στο πρότυπο διάλυμα προς τη συγκέντρωσή του στο εσωτερικό πρότυπο διάλυμα (C native PAH/ C D-PAH). Το κριτήριο αξιολόγησης είναι η δυνατόν καλύτερη προσαρμογή των πειραματικών σημείων σε γραμμική συνάρτηση, δηλαδή η τιμή R^2 να πλησιάζει τη μονάδα

9.3.2. Αποτελέσματα άμεσα εμβολιασμένων Twister™

Πίνακας 9.12. Πρώτη ομάδα Twister™ και αντίστοιχες συγκεντρώσεις πρότυπων διαλυμάτων.

Twister™	Πρότυπο διάλυμα PAH (pg/ Twister™)	D-PAH (pg/Twister™)
1	1	100
2	10	100
3	100	100
4	500	100
5	1000	100



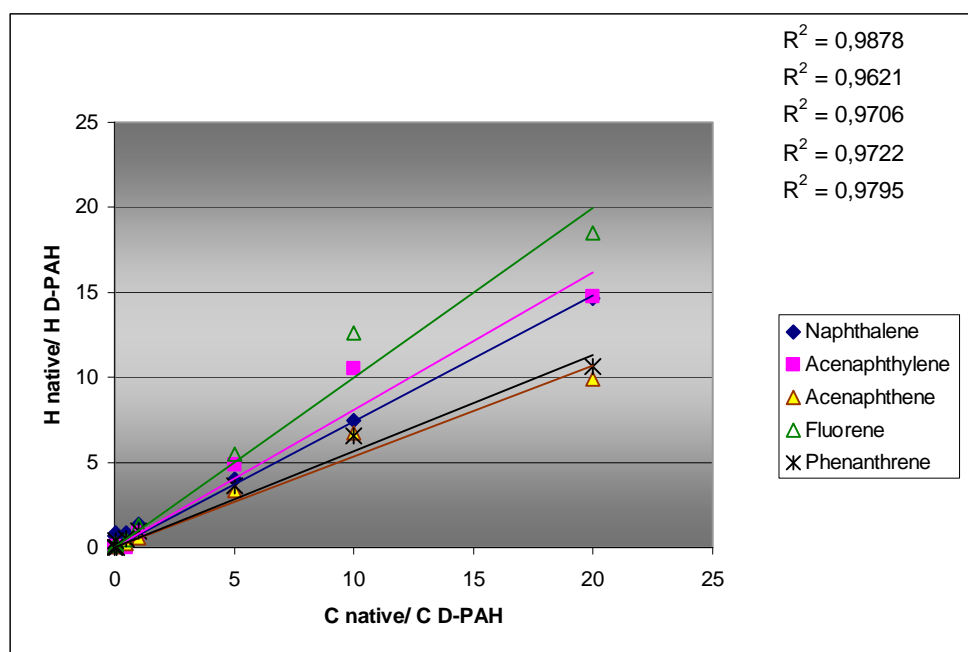


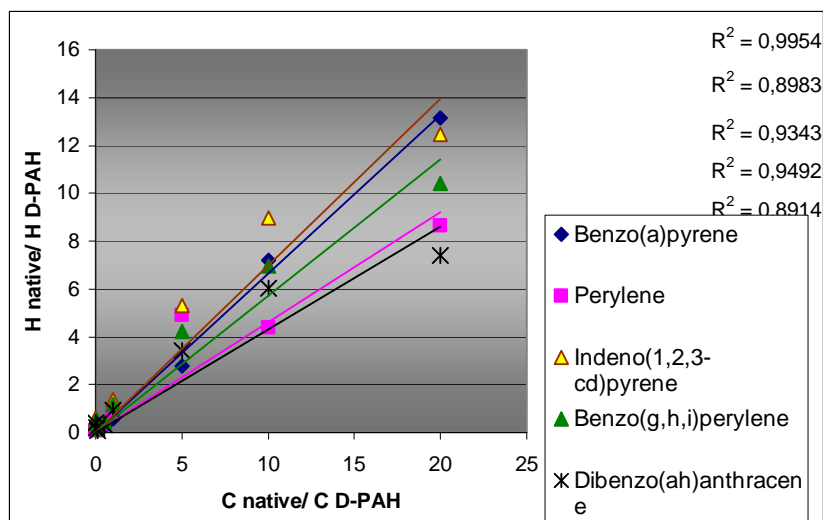
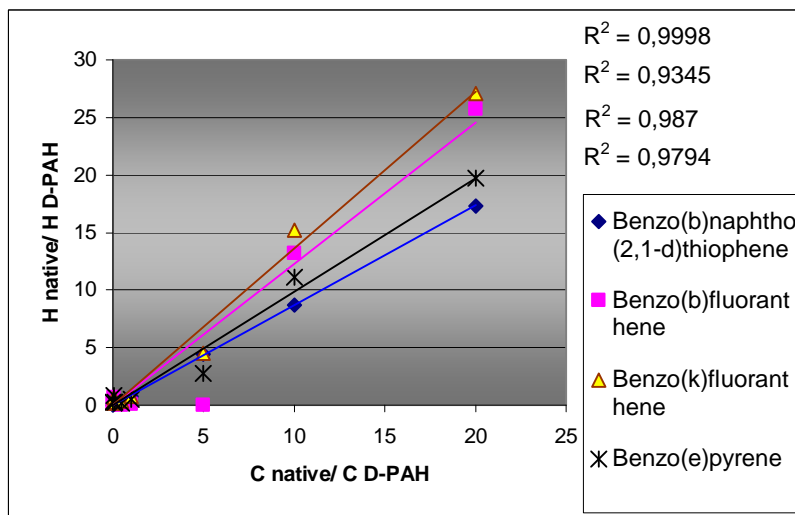
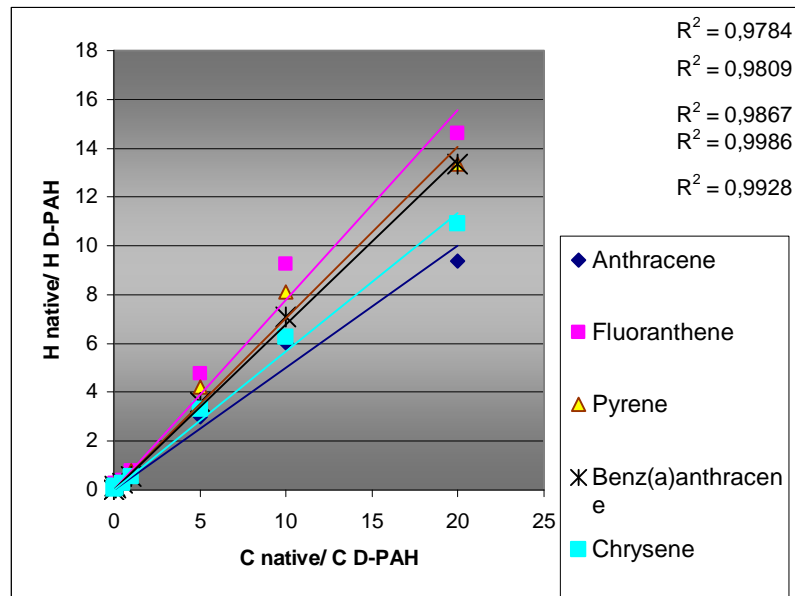
Σχήμα 9.1. Διαγράμματα βαθμονόμησης για Twister™ άμεσα εμβολιασμένους με 100pg D-PAH. Πρώτη ομάδα Twister™

Από τα διαγράμματα προκύπτει ότι οι περισσότεροι και οι μέτρια πτητικές ενώσεις εμφανίζουν πολύ καλή γραμμική συμπεριφορά ιδιοτήτων εκρόφησης. (Naphthalene έως Benzo(k)fluoranthene).

Πίνακας 9.13. Δεύτερη ομάδα Twister™ και αντίστοιχες συγκεντρώσεις πρότυπων διαλυμάτων.

Twister™	Πρότυπο διάλυμα PAH (pg/ Twister™)	D-PAH (pg/Twister™)
1	1	100
2	5	100
3	10	100
4	50	100
5	100	100
6	500	100
7	1000	100
8	2000	100



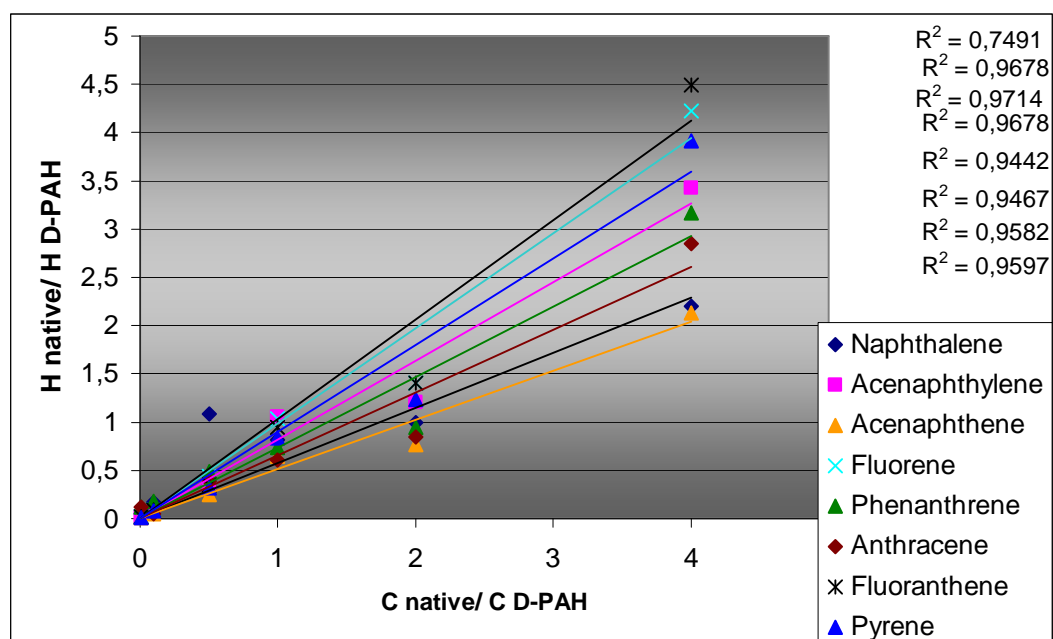


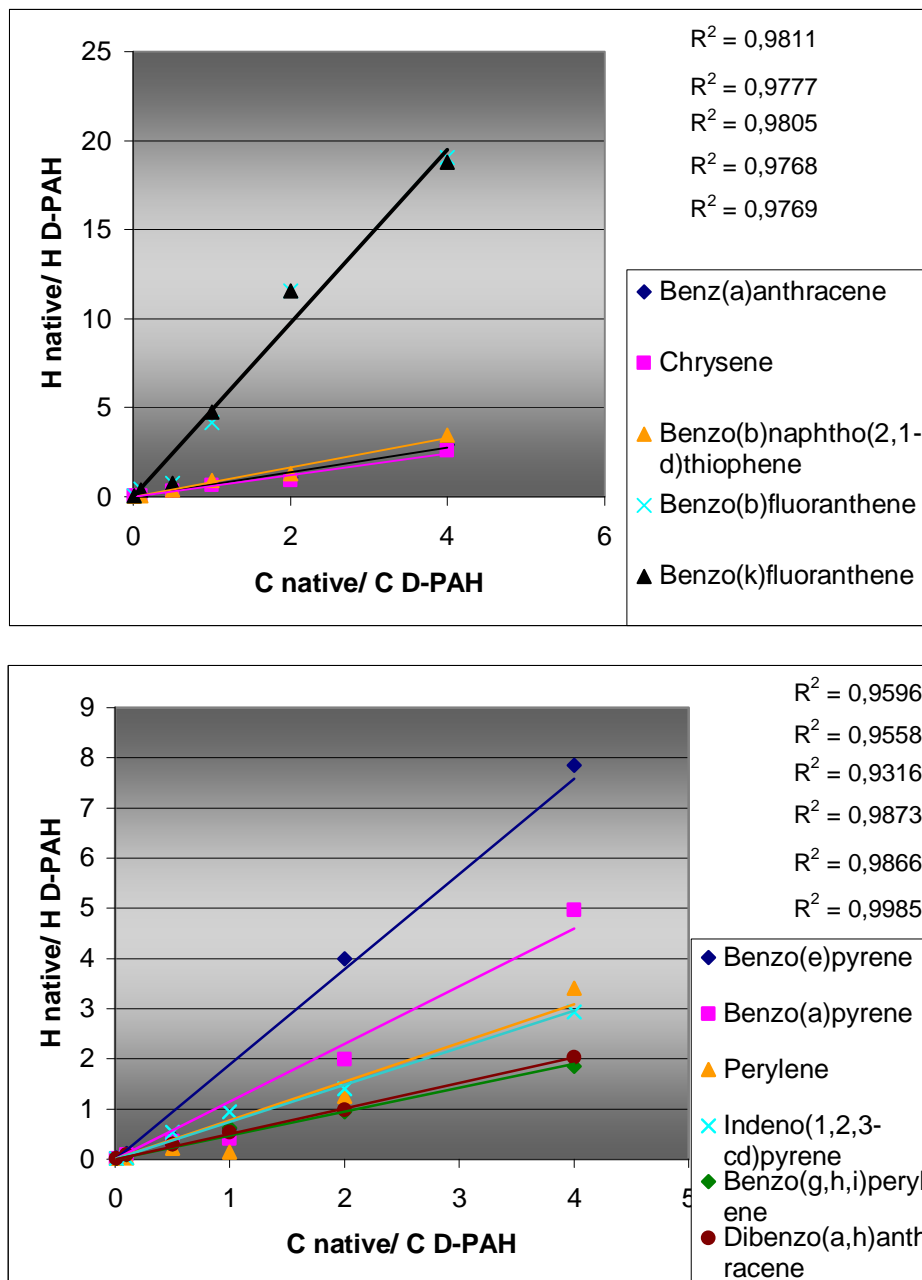
Σχήμα 9.2. Διαγράμματα βαθμονόμησης για Twister™ άμεσα εμβολιασμένους με 100pg D-PAH. Δεύτερη ομάδα Twister™

Από τα διαγράμματα προκύπτει ότι όλοι σχεδόν οι αναλύτες εμφανίζουν πολύ καλή γραμμική συμπεριφορά ιδιοτήτων εκρόφισης, με εξαίρεση τους λιγότερο πτητικούς. (Perylene έως Dibenzo(a,h)anthracene).

Πίνακας 9.14. Τρίτη ομάδα Twister™ και αντίστοιχες συγκεντρώσεις πρότυπων διαλυμάτων.

Twister™	Πρότυπο διάλυμα PAH (pg/ Twister™)	D-PAH (pg/Twister™)
1	10	1000
2	100	1000
3	500	1000
4	1000	1000
5	2000	1000
6	4000	1000





Σχήμα 9.3. Διαγράμματα βαθμονόμησης για Twister™ άμεσα εμβολιασμένους με 1000pg D-PAH. Τρίτη ομάδα Twister™

Κατά την ανάλυση της τρίτης ομάδας άμεσα εμβολιασμένων Twister™ αυξήθηκε η συγκέντρωση του δευτεριωμένου πρότυπου διαλύματος D-PAH από 100 σε 1000 pg/Twister™ σε αντίθεση με τις δυο πρώτες ομάδες Twister™, ενώ εξετάστηκε και η συγκέντρωση 4ng/ Twister™ πρότυπου διαλύματος PAH. Από τα διαγράμματα

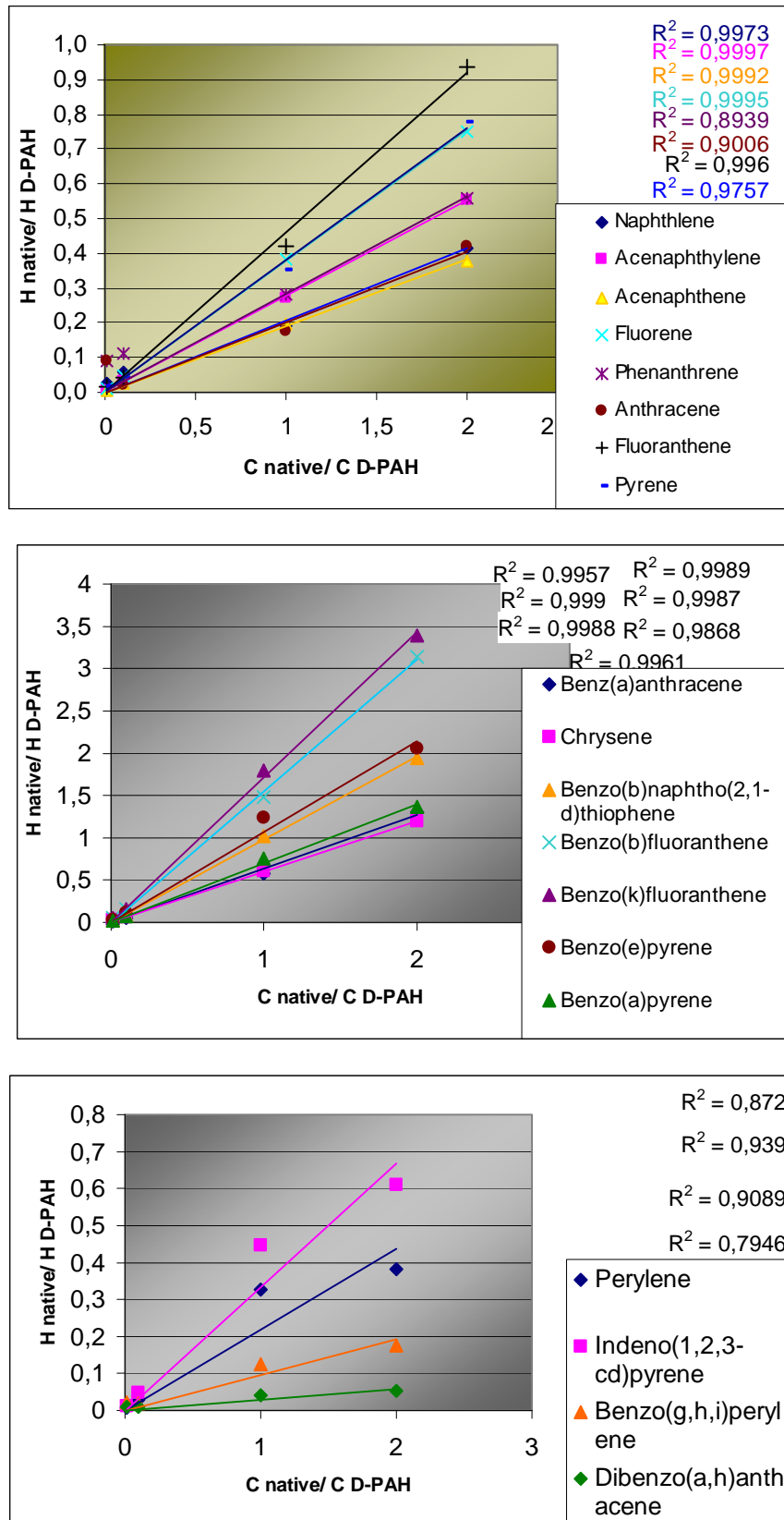
προκύπτει ότι ορισμένοι αναλύτες δεν εμφανίζουν καλή γραμμική συμπεριφορά ιδιοτήτων εκρόφησης ανεξάρτητα από την πτητικότητα τους (Naphthalene, Perylene). Το γεγονός αυτό και ιδιαίτερα η τιμή $R^2=0,7491$ της ναφθαλίνης αποδίδονται σε ενδεχόμενο ανθρώπινο σφάλμα κατά τον χειρισμό και την προετοιμασία του δειγματολήπτη. Εκτός της ναφθαλίνης, όμως, οι τιμές R^2 των υπόλοιπων αναλυτών είναι ικανοποιητικές για τιμές έως 4ng/ TwisterTM πρότυπου διαλύματος PAH όταν η συγκέντρωση του εσωτερικού προτύπου D-PAH είναι 1ng/ TwisterTM. Επίσης, συγκρίνοντας τις τιμές των R^2 των αναλυτών για τιμές έως 2ng/ TwisterTM με τις αντίστοιχες τιμές R^2 των αναλυτών των δυο πρώτων ομάδων TwisterTM όπου η συγκέντρωση του εσωτερικού προτύπου D-PAH είναι υποδεκαπλάσια (100pg/ TwisterTM) προκύπτει ότι είναι προτιμότερο ο δειγματολήπτης να εμβολιάζεται με ποσότητα D-PAH 1ng/ TwisterTM. Συνεπώς, το βασικό συμπέρασμα των αναλύσεων άμεσα εμβολιασμένων TwisterTM είναι ότι η συγκέντρωση του εσωτερικού προτύπου D-PAH πρέπει να είναι 1ng/ TwisterTM ή όποια άλλη κατάλληλη έτσι ώστε η αναλογία συγκεντρώσεων π.δ.PAH/ D-PAH να είναι περίπου 1:1.

9.3.2. Αποτελέσματα έμμεσα εμβολιασμένων TwisterTM

Έμμεσα εμβολιασμένοι TwisterTM. Εμβολιασμός τοιχώματος φιάλης αποθήκευσης TwisterTM με το πρότυπο διάλυμα 16EPA PAH, αποθήκευση για πέντε ημέρες υπό σκιά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και εμβολιασμός TwisterTM με D-PAH αμέσως πριν την ανάλυση TDU/HRGC/HRMS.

Πίνακας 9.15. Πρώτη ομάδα TwisterTM και αντίστοιχες συγκεντρώσεις πρότυπων διαλυμάτων.

Twister TM	Πρότυπο διάλυμα PAH (pg/ Twister TM)	D-PAH (pg/Twister TM)
1	10	1000
2	100	1000
3	1000	1000
4	2000	1000



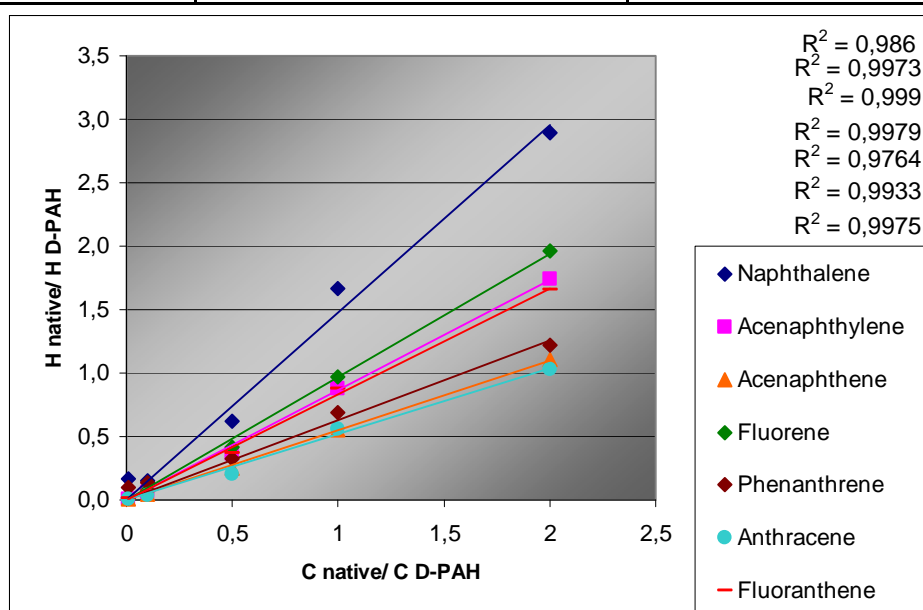
Σχήμα 9.4. Διαγράμματα βαθμονόμησης για Twister™ έμμεσα εμβολιασμένους με 1ngD-PAH. Εμβολιασμός Twister™ με D-PAH αμέσως πριν την ανάλυση

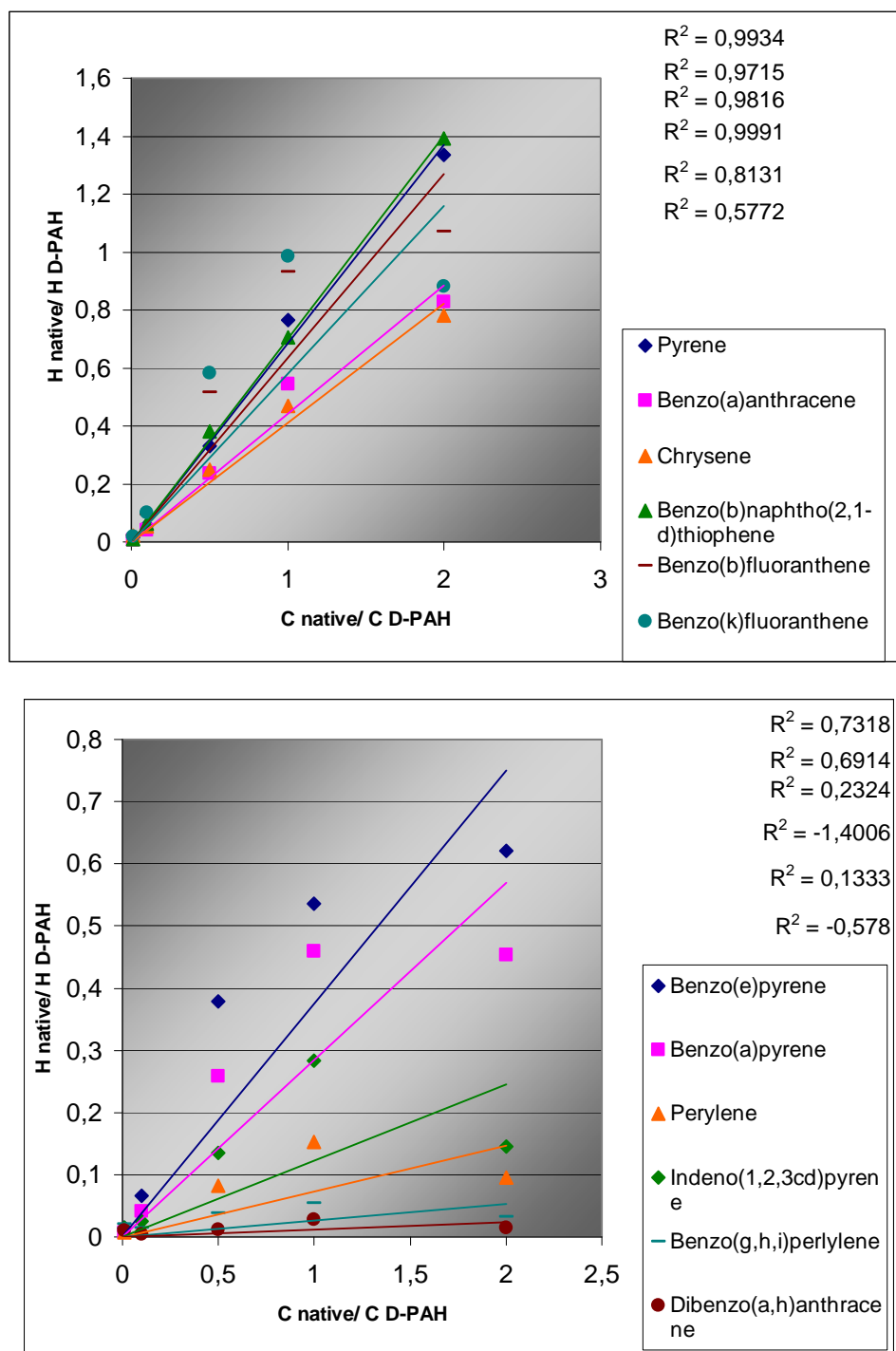
Τα αποτελέσματα της αναλύσης της πρώτης σειράς Twister™ είναι πολύ ικανοποιητικά για όλα τα συστατικά εκτός από τα λιγότερο πτητικά. (Indeno(1,2,3-ch)pyrene έως Dibenzo(ah)anthracene).

Έμμεσα εμβολιασμένοι Twister™. Εμβολιασμός τοιχώματος φιάλης αποθήκευσης Twister™ με το πρότυπο διάλυμα 16EPA PAH, αποθήκευση για πέντε ημέρες υπό σκιά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και εμβολιασμός υαλοβάμβακα, που έχει τοποθετηθεί στον σωλήνα του αυτόματου δειγματολήπτη, με D-PAH αμέσως πριν την ανάλυση TDU/HRGC/HRMS

Πίνακας 9.16. Δεύτερη ομάδα Twister™ και αντίστοιχες συγκεντρώσεις πρότυπων διαλυμάτων.

Twister™	Πρότυπο διάλυμα PAH (pg/ Twister™)	D-PAH (pg/Twister™)
1	10	1000
2	100	1000
3	500	1000
4	1000	1000
5	2000	1000





Σχήμα 9.5. Διαγράμματα βαθμονόμησης για Twister™ έμμεσα εμβολιασμένους με 1ngD-PAH. Εμβολιασμός υαλοβάμβακα τοποθετημένου στο σωλήνα του αυτόματου δειγματολήπτη με D-PAH αμέσως πριν την ανάλυση.

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης της δεύτερης σειράς Twister™ δεν είναι ικανοποιητικά και η τεχνική αυτή απορρίπτεται. Η αιτία που η ανάλυση Twister™ έμμεσα εμβολιασμένων με χρήση υαλοβάμβακα πάνω στον

οποίο εμβολιάζεται το εσωτερικό πρότυπο δεν είναι αποτελεσματική, είναι ότι ο υαλοβάμβακας δεν έχει την ίδια ροφητική ικανότητα του Twister™ και το πρότυπο D-PAH εκροφάται με μεγαλύτερη ευκολία και ταχύτητα κατά τη θερμική εκρόφηση σε σύγκριση με το πρότυπο διάλυμα D-PAH που έχει απορροφηθεί στον μαγνητικό αναδευτήρα.

9.4. Συμπεράσματα βαθμονόμησης παθητικής μεθόδου ατμοσφαιρικής δειγματοληψίας POPs με Twister™ για PAHs.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αναλύσεων άμεσα και έμμεσα εμβολιασμένων Twister™ (με εμβολιασμό του D-PAH σε Twister™ αμέσως πριν την ανάλυση) προκύπτει ότι για Twister™ με αντίστοιχες συγκεντρώσεις πρότυπων διαλυμάτων οι άμεσα εμβολιασμένοι εμφανίζουν καλύτερη γραμμική συμπεριφορά ιδιοτήτων εκρόφησης για συγκέντρωση αναλυτών PAH έως 2ng/Twister™. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στην επίδραση των κινητικών φαινομένων κατά την αποθήκευση του μαγνητικού αναδευτήρα στη φιάλη αποθήκευσης. Υπενθυμίζεται ότι το πρότυπο διάλυμα PAH δεν εμβολιάζεται κατευθείαν στον μαγνητικό αναδευτήρα αλλά στο εσωτερικό τοίχωμα της φιάλης καθώς και ότι κατά το στάδιο αυτό οι Twister™ αποθηκεύτηκαν σε φιαλίδια μικρού όγκου. Κινητικά φαινόμενα που επηρεάζουν την ανάλυση μπορεί να είναι ο κορεσμός του όγκου του περιβάλλοντος αέρα στο εσωτερικό της αποθηκευτικής φιάλης, ο συντελεστής διάχυσης $K_{PDMS/AIR}$ κάθε συστατικού καθώς και η πιθανότητα οι μαγνητικοί αναδευτήρες Twister™ να μην είναι ικανοί να εκροφήσουν γραμμικά μεγάλες ποσότητες (άνω των 2ng) χαμηλά πτητικών ενώσεων. Το ενδεχόμενο να πρέπει οι Twister™ να αποθηκευτούν στις κατάλληλες φιάλες αποθήκευσης μεγαλύτερου όγκου ώστε να διαπιστωθεί αν ευθύνεται ο κορεσμός του όγκου του περιβάλλοντος αέρα στο εσωτερικό της αποθηκευτικής φιάλης ή αν οι Twister™ δεν εκροφούν γραμμικά μεγάλες ποσότητες χαμηλά πτητικών ενώσεων εξετάζεται κατά την επανεξέταση των αποτελεσμάτων.

9.5. Αποτελέσματα βελτιστοποίησης παραμέτρων T_{cryo} , t_{DES} , T_{DES} για OCPs της παθητικής μεθόδου Twister™

9.5.1. Αποτελέσματα βελτιστοποίησης T_{cryo}

Τα αποτελέσματα προκύπτουν από τη διαίρεση της έντασης κορυφής MS κάθε αναλύτη με την ένταση της κορυφής του Octachlorostyrene.

Πίνακας 9.17. Αποτελέσματα διαίρεσης έντασης κορυφής MS κάθε αναλύτη με την ένταση της κορυφής του Octachlorostyrene.

Αναλύτης	T_{cryo} (°C)			
	-100	-65	-30	0
Pentachlorobenzene	4,40	5,03	6,41	3,51
alpha-HCH	1,05	1,00	1,43	0,93
gamma-HCH	0,72	0,76	1,10	0,66
beta-HCH	0,71	0,81	1,06	0,60
delta-HCH	0,13	0,12	0,42	0,31
epsilon-HCH	0,26	0,25	0,51	0,34
Pentachloroanisole	1,05	0,82	0,82	0,77
Hexachlorobenzene	3,07	2,64	3,28	2,26
Heptachlor	0,27	0,27	0,38	0,26
Aldrin	1,14	1,26	1,41	0,82
Octachlorostyrene	1,00	1,00	1,00	1,00
oxy-Chlordane	0,40	0,42	0,49	0,33
cis-Heptachloroepoxide	1,29	1,43	1,64	1,00
trans-Heptachloroepoxide	1,29	1,43	1,64	1,00
2,4'-DDE	5,37	6,16	6,38	4,18
4,4'-DDE	3,62	4,43	5,08	2,96
trans-Chlordane	0,02	0,02	0,02	0,09
cis-Chlordane	0,02	0,02	0,02	0,09
Endosulfane-I	0,24	0,27	0,33	0,20
Endosulfane-II	0,08	0,10	0,19	0,12
2,4'-DDD	3,93	4,87	6,34	3,78
4,4'-DDD	2,08	2,60	4,77	3,05
Dieldrin	0,19	0,11	0,08	0,36
2,4'-DDT	0,86	1,07	1,76	1,14
4,4'-DDT	0,22	0,22	0,73	0,47
Methoxychlor	0,21	0,15	0,72	0,47
Mirex	0,86	0,93	1,36	1,18

Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων γίνεται με βάση σε ποια T_{cryo} της ανάλυσης προκύπτουν ικανοποιητικά χαμηλοί λόγοι Ένταση_{κορυφής MS} αναλύτη/Ένταση_{κορυφής MS} Octachlorostyrene για το σύνολο των αναλυτών.

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι η βέλτιστη T_{cryo} είναι $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$

9.5.2. Αποτελέσματα βελτιστοποίησης t_{DES}

Τα αποτελέσματα προκύπτουν από τη διαίρεση της έντασης κορυφής MS 1ης/ 2^{ης} εκρόφησης κάθε αναλύτη και της διαίρεσης έντασης κορυφής MS κάθε αναλύτη με την ένταση της κορυφής του Octachlorostyrene.

Πίνακας 9.18. Αποτελέσματα διαίρεσης έντασης κορυφής MS 1ης/ 2^{ης} εκρόφησης κάθε αναλύτη. $T_{\text{cryo}} -30\text{ }^{\circ}\text{C}$

Αναλύτης	t_{des} (min)		
	4	6	8
Pentachlorobenzene	1,09%	0,24%	0,07%
alpha-HCH	4,93%	1,23%	0,63%
gamma-HCH	6,54%	1,73%	0,80%
beta-HCH	5,09%	1,13%	0,39%
delta-HCH	1,81%	0,55%	0,21%
epsilon-HCH	3,54%	0,95%	0,28%
Pentachloroanisole	2,76%	0,53%	0,28%
Hexachlorobenzene	1,94%	0,56%	0,26%
Heptachlor	0,16%	0,04%	0,02%
Aldrin	19,43%	7,50%	4,75%
Octachlorostyrene	7,70%	2,90%	1,69%
oxy-Chlordane	15,40%	6,86%	5,00%
cis-Heptachloroepoxide	17,35%	6,99%	4,65%
trans-Heptachloroepoxide	17,35%	6,99%	4,65%
2,4'-DDE	17,20%	5,06%	2,67%
4,4'-DDE	18,81%	5,45%	2,43%
trans-Chlordane	20,31%	3,10%	2,62%
cis-Chlordane	18,65%	7,82%	2,50%
Endosulfane-I	25,64%	8,44%	6,00%
Endosulfane-II	23,43%	10,08%	6,52%
2,4'-DDD	21,19%	7,15%	3,39%
4,4'-DDD	16,49%	6,03%	2,03%
Dieldrin	23,78%	8,74%	5,50%
2,4'-DDT	5,45%	14,17%	0,80%
4,4'-DDT	0,92%	0,29%	0,61%
Methoxychlor	1,20%	0,36%	0,04%
Mirex	35,77%	18,30%	12,34%

Πίνακας 9.19. Αποτελέσματα διαίρεσης έντασης κορυφής MS κάθε αναλύτη με την ένταση της κορυφής του Octachlorostyrene. $T_{\text{cryo}} -30\text{ }^{\circ}\text{C}$

Αναλύτης	t_{des} (min)		
	4, 1 ^η Εκρ.	6, 1 ^η Εκρ.	8, 1 ^η Εκρ.
Pentachlorobenzene	4,36	3,21	3,45
alpha-HCH	1,01	0,97	0,98
gamma-HCH	0,72	0,67	0,69
beta-HCH	0,68	0,55	0,63
delta-HCH	0,34	0,38	0,32
epsilon-HCH	0,36	0,36	0,36
Pentachloroanisole	1,03	0,82	0,72
Hexachlorobenzene	4,10	3,12	2,91
Heptachlor	0,37	0,46	0,42
Aldrin	0,83	0,78	0,84
Octachlorostyrene	1,00	1,00	1,00
oxy-Chlordane	0,32	0,31	0,34
cis-Heptachloroepoxide	0,97	0,99	1,09
trans-Heptachloroepoxide	0,97	0,99	1,09
2,4'-DDE	3,90	4,11	4,50
4,4'-DDE	2,81	2,91	3,37
trans-Chlordane	0,07	0,10	0,12
cis-Chlordane	0,07	0,04	0,12
Endosulfane-I	0,27	0,21	0,21
Endosulfane-II	0,19	0,12	0,15
2,4'-DDD	3,34	3,71	4,04
4,4'-DDD	2,63	3,07	3,52
Dieldrin	0,33	0,36	0,38
2,4'-DDT	1,08	1,31	1,42
4,4'-DDT	0,44	0,70	0,78
Methoxychlor	0,35	0,81	0,98
Mirex	0,87	0,99	1,16

Οι πληροφορίες που λαμβάνονται από τη διαίρεση έντασης κορυφής MS 1ης/2^{ης} εκρόφησης κάθε αναλύτη είναι σημαντικές για να διαπιστωθεί κατά πόσον μια μόνο ανάλυση του κάθε μαγνητικού αναδευτήρα είναι επαρκής για την εκρόφηση του μεγαλύτερου μέρους των έμμοων ρύπων που έχουν απορροφηθεί από αυτόν.

Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων γίνεται με βάση σε ποια t_{des} της ανάλυσης προκύπτουν ικανοποιητικά χαμηλοί λόγοι Ένταση_{κορυφής MS} αναλύτη/Ένταση_{κορυφής MS} Octachlorostyrene για το σύνολο των αναλυτών.

Στον πίνακα 9.19. η εκρόφηση αναλυτών σε t_{des} 8min είναι η πιο αποτελεσματική.

Πίνακας 9.20. Αποτελέσματα διαίρεσης έντασης κορυφής MS 1ης/ 2^{ης} εκρόφησης κάθε αναλύτη. T_{cryo} -65°C

Αναλύτης	t _{des} (min)		
	6, 1 ^η Εκρ.	8, 1 ^η Εκρ.	10, 1 ^η Εκρ.
Pentachlorobenzene	0,47%	0,05%	0,08%
alpha-HCH	1,69%	0,18%	0,27%
gamma-HCH	1,62%	0,26%	0,23%
beta-HCH	1,83%	0,28%	0,27%
delta-HCH	0,73%	0,99%	0,71%
epsilon-HCH	1,15%	0,16%	0,14%
Pentachloroanisole	1,19%	0,12%	0,14%
Hexachlorobenzene	1,07%	0,62%	0,12%
Heptachlor	0,06%	0,10%	0,03%
Aldrin	12,29%	3,71%	2,62%
Octachlorostyrene	7,71%	1,39%	1,36%
oxy-Chlordane	12,01%	3,94%	3,08%
cis-Heptachloroepoxide	12,26%	3,81%	2,56%
trans-Heptachloroepoxide	11,50%	22,71%	2,61%
2,4'-DDE	8,49%	1,84%	1,65%
4,4'-DDE	9,05%	1,42%	1,42%
trans-Chlordane	11,67%	3,92%	4,27%
cis-Chlordane	10,90%	3,61%	3,63%
Endosulfane-I	13,55%	3,99%	3,02%
Endosulfane-II	15,85%	4,81%	3,40%
2,4'-DDD	9,97%	2,10%	1,91%
4,4'-DDD	9,11%	1,14%	1,00%
Dieldrin	15,83%	4,06%	3,56%
2,4'-DDT	7,35%	0,36%	0,42%
4,4'-DDT	1,28%	1,95%	2,23%
Methoxychlor	1,04%	0,16%	0,20%
Mirex	25,75%	7,70%	11,08%

Πίνακας 9.21. Αποτελέσματα διαίρεσης έντασης κορυφής MS κάθε αναλύτη με την ένταση της κορυφής του Octachlorostyrene. T_{cryo} -65 °C

Αναλύτης	t _{des} (min)		
	6, 1 ^η Εκρ.	8, 1 ^η Εκρ.	10, 1 ^η Εκρ.
Pentachlorobenzene	5,13	3,95	4,29
alpha-HCH	0,86	0,84	0,86
gamma-HCH	0,59	0,54	0,56
beta-HCH	0,68	0,64	0,73
delta-HCH	0,06	0,04	0,04
epsilon-HCH	0,14	0,14	0,13

Pentachloroanisole	1,01	0,91	0,96
Hexachlorobenzene	4,73	4,11	4,25
Heptachlor	0,16	0,24	0,21
Aldrin	0,97	1,04	1,15
Octachlorostyrene	1,00	1,00	1,00
oxy-Chlordane	0,28	0,32	0,31
cis- Heptachloroepoxide	0,95	1,14	1,18
trans- Heptachloroepoxide	0,17	0,19	0,19
2,4'-DDE	4,23	4,42	4,34
4,4'-DDE	3,01	3,33	3,27
trans-Chlordane	0,57	0,50	0,53
cis-Chlordane	0,53	0,53	0,57
Endosulfane-I	0,18	0,22	0,21
Endosulfane-II	0,12	0,16	0,16
2,4'-DDD	3,27	3,54	3,41
4,4'-DDD	1,70	1,73	1,51
Dieldrin	0,28	0,33	0,33
2,4'-DDT	0,87	1,10	0,92
4,4'-DDT	0,19	0,26	0,12
Methoxychlor	0,09	0,13	0,05
Mirex	1,02	1,19	1,04

Από τον υπολογισμό του λόγου έντασης κορυφής MS 1ης/ 2^{ης} εκρόφησης κάθε αναλύτη προκύπτουν σημαντικές πληροφορίες για να διαπιστωθεί κατά πόσον μια μόνο ανάλυση του κάθε μαγνητικού αναδευτήρα είναι επαρκής για την εκρόφηση του μεγαλύτερου μέρους των έμμονων ρύπων που έχουν απορροφηθεί από αυτόν.

Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων γίνεται με βάση σε ποια t_{des} της ανάλυσης προκύπτουν ικανοποιητικά χαμηλοί λόγοι Ένταση_{κορυφής MS} αναλύτη/Ένταση_{κορυφής MS} Octachlorostyrene για το σύνολο των αναλυτών. Στον πίνακα 9.21. η εκρόφηση αναλυτών σε t_{des} 8min είναι η πιο αποτελεσματική.

9.5.3. Αποτελέσματα βελτιστοποίησης T_{des}

Τα αποτελέσματα προκύπτουν από τη διαίρεση της έντασης κορυφής MS 1ης/ 2^{ης} εκρόφησης κάθε αναλύτη.

Πίνακας 9.22. Αποτελέσματα διαίρεσης έντασης κορυφής MS 1ης/ 2^{ης} εκρόφησης κάθε αναλύτη.

Αναλύτης	T_{des} (°C)		
	260	280	300
Pentachlorobenzene	0,13%	0,07%	0,11%
alpha-HCH	0,39%	0,63%	0,46%
gamma-HCH	0,44%	0,80%	0,45%
beta-HCH	0,52%	0,39%	0,36%
delta-HCH	0,06%	0,21%	0,15%
epsilon-HCH	0,20%	0,28%	0,30%
Pentachloroanisole	0,48%	0,28%	0,04%
Hexachlorobenzene	0,42%	0,26%	0,21%
Heptachlor	0,29%	0,02%	0,04%
Aldrin	5,13%	4,75%	2,60%
Octachlorostyrene	2,53%	1,69%	1,31%
oxy-Chlordane	4,64%	5,00%	3,15%
cis-Heptachloroepoxide	4,69%	4,65%	2,64%
trans-Heptachloroepoxide	4,47%	4,65%	2,74%
2,4'-DDE	3,11%	2,67%	1,40%
4,4'-DDE	3,48%	2,43%	1,19%
trans-Chlordane	5,28%	2,62%	3,81%
cis-Chlordane	4,77%	2,50%	5,36%
Endosulfane-I	6,58%	6,00%	1,99%
Endosulfane-II	7,26%	6,52%	3,35%
2,4'-DDD	4,30%	3,39%	1,71%
4,4'-DDD	3,20%	2,03%	1,58%
Dieldrin	6,28%	5,50%	3,25%
2,4'-DDT	1,63%	0,80%	0,51%
4,4'-DDT	0,90%	0,61%	0,32%
Methoxychlor	0,19%	0,04%	0,03%
Mirex	17,72%	12,34%	6,95%

Πίνακας 9.23. Αποτελέσματα διαίρεσης εντάσης κορυφής MS κάθε αναλύτη με την ένταση της κορυφής του Octachlorostyrene..

Αναλύτης	T _{des} (°C)		
	260, 1 ^η Εκρ.	280, 1 ^η Εκρ.	300, 1 ^η Εκρ.
Pentachlorobenzene	3,07	3,45	3,53
alpha-HCH	0,66	0,98	0,95
gamma-HCH	0,59	0,69	0,79
beta-HCH	0,61	0,63	0,72
delta-HCH	0,14	0,32	0,44
epsilon-HCH	0,23	0,36	0,43
Pentachloroanisole	0,60	0,72	0,73
Hexachlorobenzene	2,57	2,91	3,45
Heptachlor	0,15	0,42	0,33
Aldrin	0,92	0,84	0,96
Octachlorostyrene	1,00	1,00	1,00
oxy-Chlordane	0,32	0,34	0,43
cis-Heptachloroepoxide	1,00	1,09	1,20
trans-Heptachloroepoxide	0,17	1,09	0,20
2,4'-DDE	4,60	4,50	5,24
4,4'-DDE	3,57	3,37	4,01
trans-Chlordane	0,27	0,12	0,21
cis-Chlordane	0,29	0,12	0,17
Endosulfane-I	0,40	0,21	0,43
Endosulfane-II	0,16	0,15	0,19
2,4'-DDD	3,95	4,04	5,03
4,4'-DDD	2,40	3,52	4,06
Dieldrin	0,42	0,38	0,44
2,4'-DDT	0,96	1,42	1,27
4,4'-DDT	0,22	0,78	0,63
Methoxychlor	0,15	0,98	0,90
Mirex	1,44	1,16	1,65

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι η βέλτιστη T_{des} είναι 280 °C.

9.5.4. Αποτελέσματα «κενής ανάλυσης»

Μετά το τέλος της σειράς των αναλύσεων των Twister™ για την βελτιστοποίηση των T_{εγχο}, t_{DES}, T_{DES} πραγματοποιήθηκε μια «κενή ανάλυση», δηλαδή εκρόφηση χωρίς Twister™ στον σωλήνα του αυτόματου δειγματολήπτη, προκειμένου να ελεγχθεί η ποσότητα της κάθε ένωσης που παραμένει στον τριχοειδή σωλήνα του συστήματος ψυχρής έγχυσης ή/ και στην χρωματογραφική στήλη. Με

αυτό τον τρόπο ελέγχεται αν υπάρχουν «κενές τιμές» (blank values) που αθροίζονται στις τιμές των αποτελεσμάτων που δίνουν τα αναλυτικά όργανα στις επόμενες αναλύσεις. Πρόκειται δηλαδή για έλεγχο αξιοπιστίας αποτελεσμάτων.

Τα αποτελέσματα προκύπτουν από τη διαίρεση της έντασης κορυφής MS 1ης/ 2^{ης} εκρόφησης κάθε αναλύτη. Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων γίνεται με βάση το αν προκύπτουν ικανοποιητικά χαμηλοί έως και μηδενικοί λόγοι Ένταση_{κορυφής MS αναλύτη}/Ένταση_{κορυφής MS Octachlorostyrene} για το σύνολο των αναλυτών (πολύ, μέτρια και λιγότερο πτητικοί).

Συνθήκες κενής ανάλυσης Twister™: T_{des} 280 °C, t_{des} 8 min, T_{cryo} -30 °C

Πίνακας 9.24. Εντάσεις κορυφών MS αναλυτών, αποτελέσματα διαίρεσης έντασης κορυφής MS 1^{ης} / κενής εκρόφησης κάθε αναλύτη,

Αναλύτης	T _{des} (°C)		Λόγος 1ης/ 2 ^{ης}
	260, 1 ^η Εκρ.	260, Κενή	
Pentachlorobenzene	3515302	668	0,02%
alpha-HCH	742696	126	0,02%
gamma-HCH	708592	111	0,02%
beta-HCH	698705	217	0,03%
delta-HCH	313317	74	0,02%
epsilon-HCH	343415	31	0,01%
Pentachloroanisole	736660	267	0,04%
Hexachlorobenzene	3438126	901	0,03%
Heptachlor	302477	68	0,02%
Aldrin	905327	373	0,04%
Octachlorostyrene	1076420	523	0,05%
oxy-Chlordane	387416	172	0,04%
cis- Heptachloroepoxide	1142696	417	0,04%
trans- Heptachloroepoxide	187780	88	0,05%
2,4'-DDE	5072695	2400	0,05%
4,4'-DDE	3898243	1904	0,05%
trans-Chlordane	301877	236	0,08%
cis-Chlordane	289377	129	0,04%
Endosulfane-I	282083	111	0,04%
Endosulfane-II	180381	92	0,05%
2,4'-DDD	4340780	3851	0,09%
4,4'-DDD	3677227	3367	0,09%
Dieldrin	470489	176	0,04%
2,4'-DDT	1659807	3601	0,22%

4,4'-DDT	813294	2184	0,27%
Methoxychlor	973208	278	0,03%
Mirex	1770020	341	0,02%

Από τα αποτελέσματα του λόγου έντασης κορυφής MS 1ης/ 2^{ης} εκρόφησης κάθε αναλύτη προκύπτει πολύ μικρό ποσοστό εναπομένουσας ποσότητας για κάθε αναλύτη. Συνεπώς μια μόνο ανάλυση TDU/HRGC/HRMS του κάθε μαγνητικού αναδευτήρα είναι επαρκής για την εκρόφηση του μεγαλύτερου μέρους των έμμοων ρύπων που έχουν απορροφηθεί από αυτόν.

Επίσης στο σημείο αυτό πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις Twister™ σε τελική θερμοκρασία εκρόφησης T_{des} (°C) 260, και 280 προκειμένου να ελεγχθεί η διάσπαση του DDT στους περισσότερο τοξικούς μεταβολίτες του DDD και DDE. Επιπλέον ο τριχοειδής σωλήνας με υαλοβάμβακα του συστήματος ψυχρής έγχυσης αντικαταστάθηκε από καινούριο.

9.6. Συμπεράσματα βελτιστοποίησης παραμέτρων T_{cryo} , t_{DES} , T_{DES} για OCPs της παθητικής μεθόδου Twister™

Κατά τη διαδικασία εύρεσης της βέλτιστης διάρκειας θερμής εκρόφησης t_{des} του TDU, εξετάστηκε η εκρόφηση με διάρκεια 4 min προκειμένου να διαπιστωθεί αν τα αποτελέσματα θα ήταν ικανοποιητικά ώστε να μειωθεί ο χρόνος της ανάλυσης.

Ωστόσο αυτό δεν συνέβη, συνεπώς επιλέχθηκε ως βέλτιστη διάρκεια εκρόφησης τα 8 min.

Ο χρόνος εκρόφησης εξετάστηκε σε δυο διαφορετικές θερμοκρασίες ψυχρής εστίασης γιατί θεωρήθηκε ότι κατά την ανάλυση με διάρκεια εκρόφησης 8 min και T_{cryo} -30 °C, πιθανόν να υπάρχει ακούσια εκρόφηση υψηλά πτητικών ενώσεων από τον υαλοβάμβακα του τριχοειδούς σωλήνα στην χρωματογραφική στήλη λόγω της μεγάλης διάρκειας εκρόφησης. Συνεπώς εξετάστηκε η μείωση της τιμής της παραμέτρου T_{cryo} στους -65 °C, χωρίς να προκύψουν, όμως, σημαντικές διαφορές σε σύγκριση με τα αποτελέσματα όταν η T_{cryo} είναι -30 °C και η τιμή των -65 °C απορρίφθηκε καθώς απαιτείται περισσότερος χρόνος για την ψύξη του συστήματος ψυχρής εστίασης στους -65 °C σε σχέση με την ψύξη στους -30 °C.

Πραγματοποιήθηκαν επιπλέον αναλύσεις Twister™ σε τελική θερμοκρασία εκρόφησης T_{des} (°C) 260, και 280 προκειμένου να ελεγχθεί η διάσπαση του DDT στους περισσότερο τοξικούς μεταβολίτες του DDD και DDE. Επιπλέον ο τριχοειδής

σωλήνας με υαλοβάμβακα του συστήματος ψυχρής έγχυσης αντικαταστάθηκε από καινούριο.

Μετά από επεξεργασία των αποτελεσμάτων, βρέθηκε ότι οι ακαθαρσίες του παλαιού τριχοειδούς σωλήνα με υαλοβάμβακα ήταν σε αρκετά υψηλά επίπεδα και η ψυχρή εστίαση των αναλυτών δεν ήταν αποδοτική προκαλώντας ταυτόχρονα μεγάλου βαθμού διάσπαση του DDT σε DDD. Επίσης διαπιστώθηκε ότι η διάσπαση του DDT σε τελική θερμοκρασία εκρόφησης 280°C ήταν πιο περιορισμένη σε αντίθεση με την T_{des} 260°C, καθώς παραμένει λιγότερο χρονικό διάστημα σε επαφή με τα θερμαινόμενα μέρη του συστήματος ψυχρής έγχυσης. Συγκεντρωτικά, σημαντικότερο όλων για διεξαγωγή αποτελεσματικών αναλύσεων είναι η σωστή συντήρηση των επιμέρους μερών τόσο του συστήματος ψυχρής έγχυσης όσο και των άλλων μερών των συστημάτων, όπως είναι η στήλη του αέριου χρωματογράφου, ενώ κατά τη δεύτερη εκρόφηση των Twister™ διαπιστώθηκε ότι ουσιαστικά δεν υπήρχαν αναλυτές που παρέμεναν στον Twister™. Το ίδιο διαπιστώθηκε και για την εκρόφηση χωρίς Twister™ στον σωλήνα του αυτόματου δειγματολήπτη. Δηλαδή μια μόνο ανάλυση Twister™ επαρκεί για την πλήρη εκρόφηση των ρύπων που έχουν απορροφηθεί.

9.7. Αποτελέσματα βαθμονόμησης παθητικής μεθόδου ατμοσφαιρικής δειγματοληψίας POPs με Twister™ για OCPs (method calibration OCPs).

9.7.1. Εισαγωγή στην αξιολόγηση των αποτελεσμάτων.

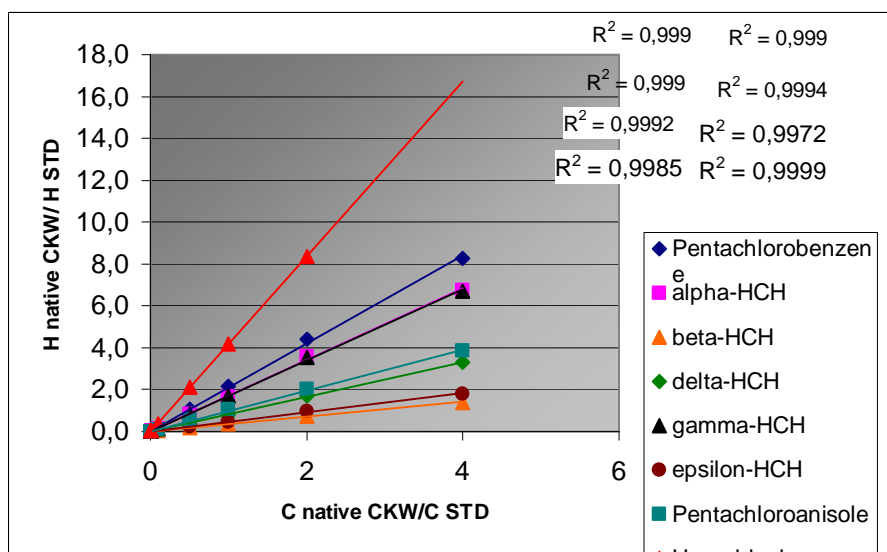
Τα αποτελέσματα των αναλύσεων αξιολογούνται με τη δημιουργία γραφημάτων με τεταγμένη τον λόγο ύψους κορυφής φασματογραφήματος μάζας ενός συστατικού του πρότυπου διαλύματος προς το ύψος της αντίστοιχης κορυφής του ίδιου συστατικού του εσωτερικού προτύπου (H native OCP/ H ¹³C-OCP), και τετημημένη τη συγκέντρωση του ίδιου συστατικού στο πρότυπο διάλυμα προς τη συγκέντρωσή του στο εσωτερικό πρότυπο διάλυμα (C native OCP/ C ¹³C-OCP). Το κριτήριο αξιολόγησης είναι η δυνατόν καλύτερη προσαρμογή των πειραματικών σημείων σε γραμμική συνάρτηση, δηλαδή η τιμή R^2 να πλησιάζει τη μονάδα Βασιζόμενοι στο

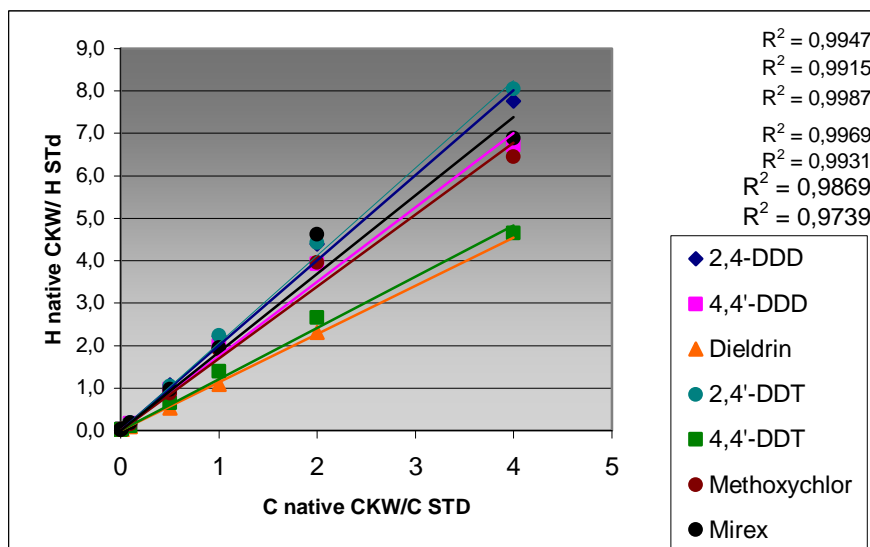
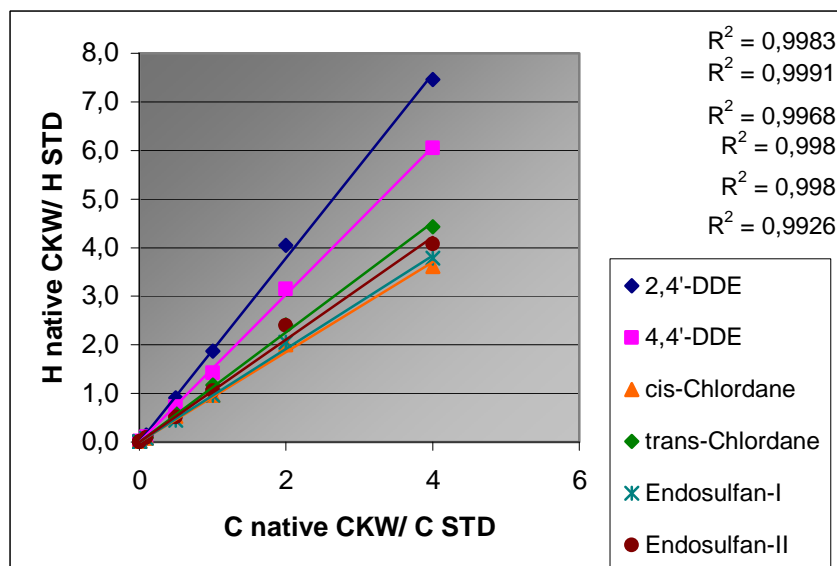
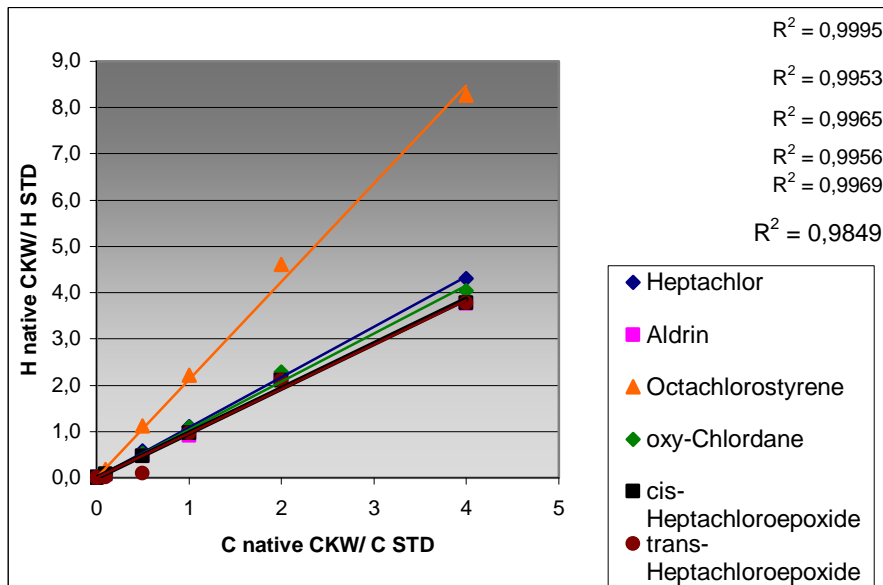
συμπέρασμα που προέκυψε από τη βαθμονόμηση της μεθόδου για πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, η συγκέντρωση του εσωτερικού προτύπου ^{13}C -CHC ήταν $1\text{ng}/\text{Twister}^{\text{TM}}$, ώστε η αναλογία προτύπου/ εσωτερικού προτύπου να είναι 1:1.

9.7.2. Αποτελέσματα άμεσα εμβολιασμένων $\text{Twister}^{\text{TM}}$

Πίνακας 9.25. Πρώτη ομάδα $\text{Twister}^{\text{TM}}$ και αντίστοιχες συγκεντρώσεις πρότυπων διαλυμάτων.

$\text{Twister}^{\text{TM}}$	Πρότυπο διάλυμα OCP ($\mu\text{g}/\text{Twister}^{\text{TM}}$)	^{13}C -OCP ($\text{ng}/\text{Twister}^{\text{TM}}$)
1	1	1
2	10	1
3	100	1
4	500	1
5	1000	1
6	2000	1
7	4000	1





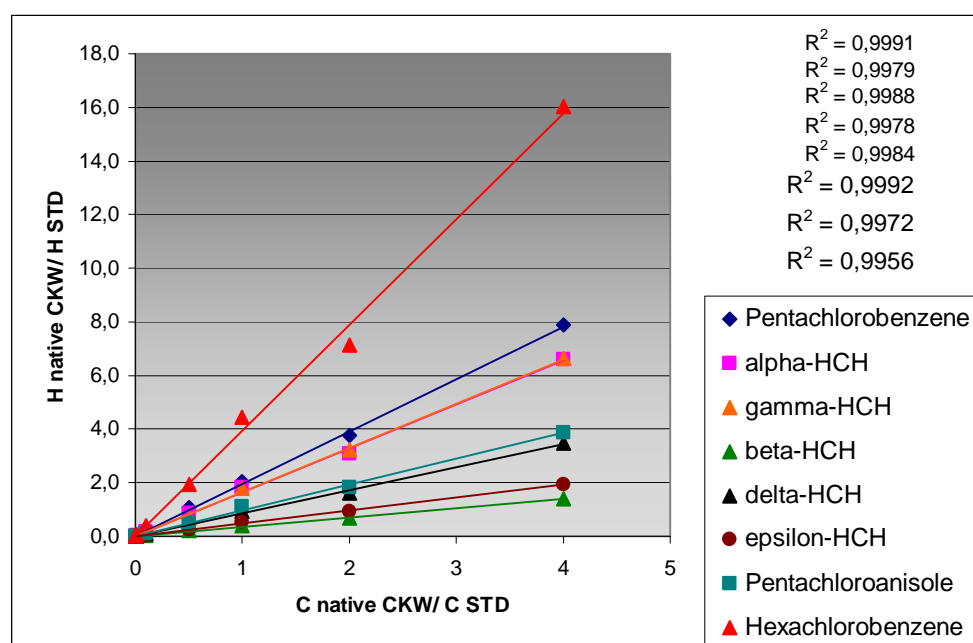
Σχήμα 9.6. Διαγράμματα βαθμονόμησης για Twister™ άμεσα εμβολιασμένους.

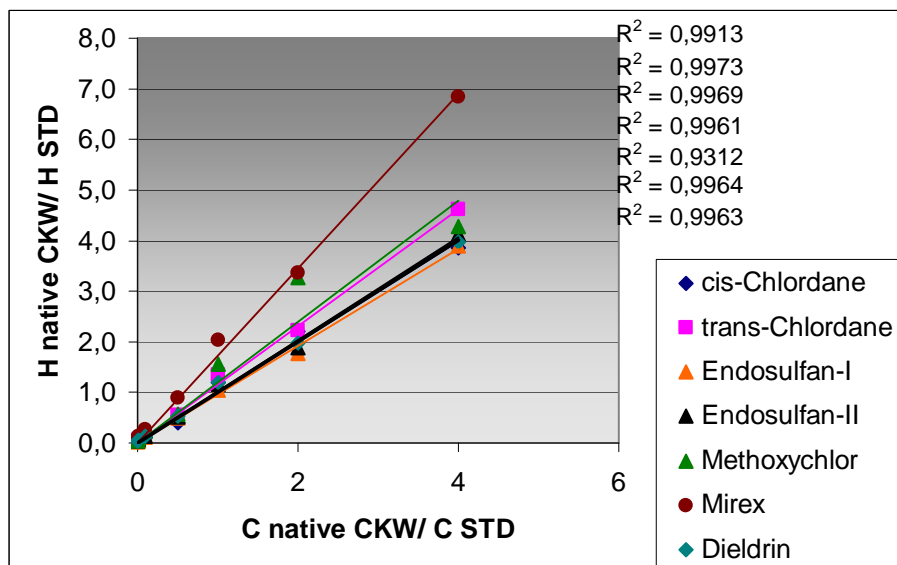
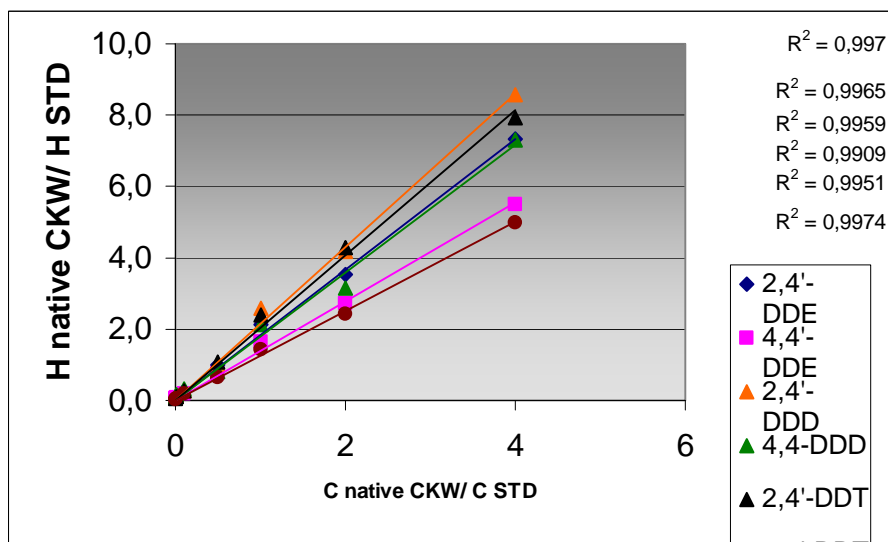
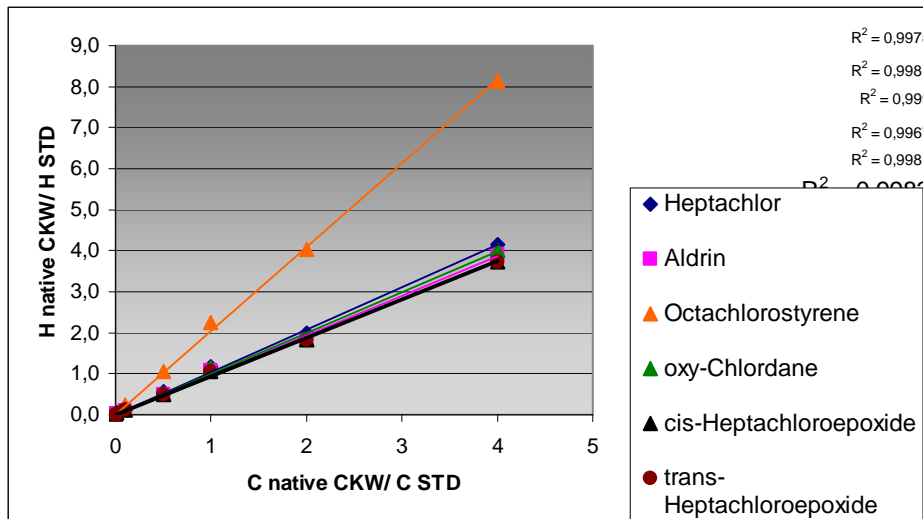
9.7.3. Αποτελέσματα έμμεσα εμβολιασμένων Twister™

Έμμεσα εμβολιασμένοι Twister™. Εμβολιασμός τοιχώματος φιάλης αποθήκευσης Twister™ με το πρότυπο διάλυμα OCP, αποθήκευση για πέντε ημέρες υπό σκιά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και εμβολιασμός Twister™ με το πρότυπο διάλυμα ^{13}C -OCP αμέσως πριν την ανάλυση.

Πίνακας 9.26. Δεύτερη ομάδα Twister™ και αντίστοιχες συγκεντρώσεις πρότυπων διαλυμάτων.

Twister™	Πρότυπο διάλυμα OCP (pg/Twister™)	^{13}C -OCP (ng/Twister™)
1	1	1
2	10	1
3	100	1
4	500	1
5	1000	1
6	2000	1
7	4000	1





Σχήμα 9.7. Διαγράμματα βαθμονόμησης για Twister™ έμμεσα εμβολιασμένους.

9.8. Συμπεράσματα βαθμονόμησης παθητικής μεθόδου ατμοσφαιρικής δειγματοληψίας POPs με Twister™ για PAHs.

Η διαδικασία της βαθμονόμησης της μεθόδου για άμεσα και έμμεσα εμβολιασμένους Twister™ έδειξε ότι όλοι οι αναλύτες παρουσιάζουν εξαιρετική γραμμική συμπεριφορά ιδιοτήτων εκρόφησης ακόμα και για πολύ υψηλές συγκεντρώσεις ανά Twister™, έως 4ng. Βασιζόμενοι στο συμπέρασμα που προέκυψε από τη βαθμονόμηση της μεθόδου για πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, η συγκέντρωση του εσωτερικού προτύπου ¹³C- CHC ήταν 1ng/ Twister™, ώστε η αναλογία προτύπου/ εσωτερικού προτύπου να είναι 1:1. Η αποθήκευση των έμμεσα εμβολιασμένων Twister™ έγινε στις ειδικές φιάλες μικρού μεγέθους. Ωστόσο η γραμμική συμπεριφορά ιδιοτήτων εκρόφησης των επιλεγμένων ζιζανιοκτόνων και εντομοκτόνων δεν επηρεάστηκε.

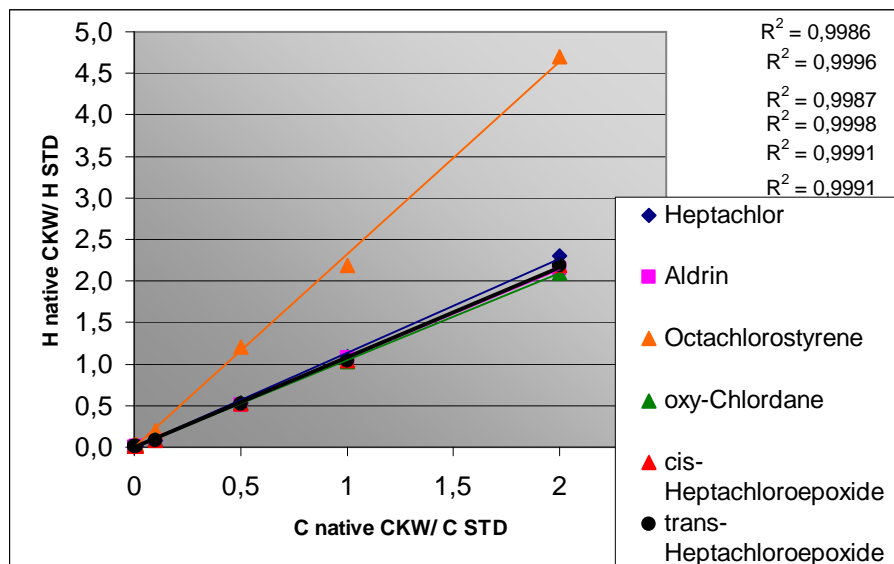
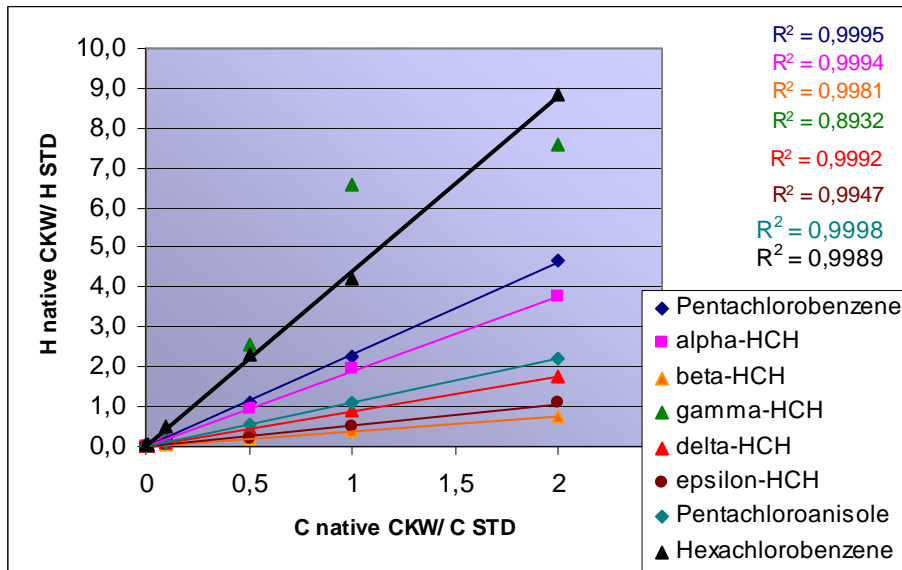
9.9. Αποτελέσματα επανεξέτασης των αποτελεσμάτων βελτιστοποίησης των αναλυτικών παραμέτρων T_{cryo} , t_{des} , T_{des} της παθητικής μεθόδου ατμοσφαιρικής παρακολούθησης επιλεγμένων POPs με Twister™

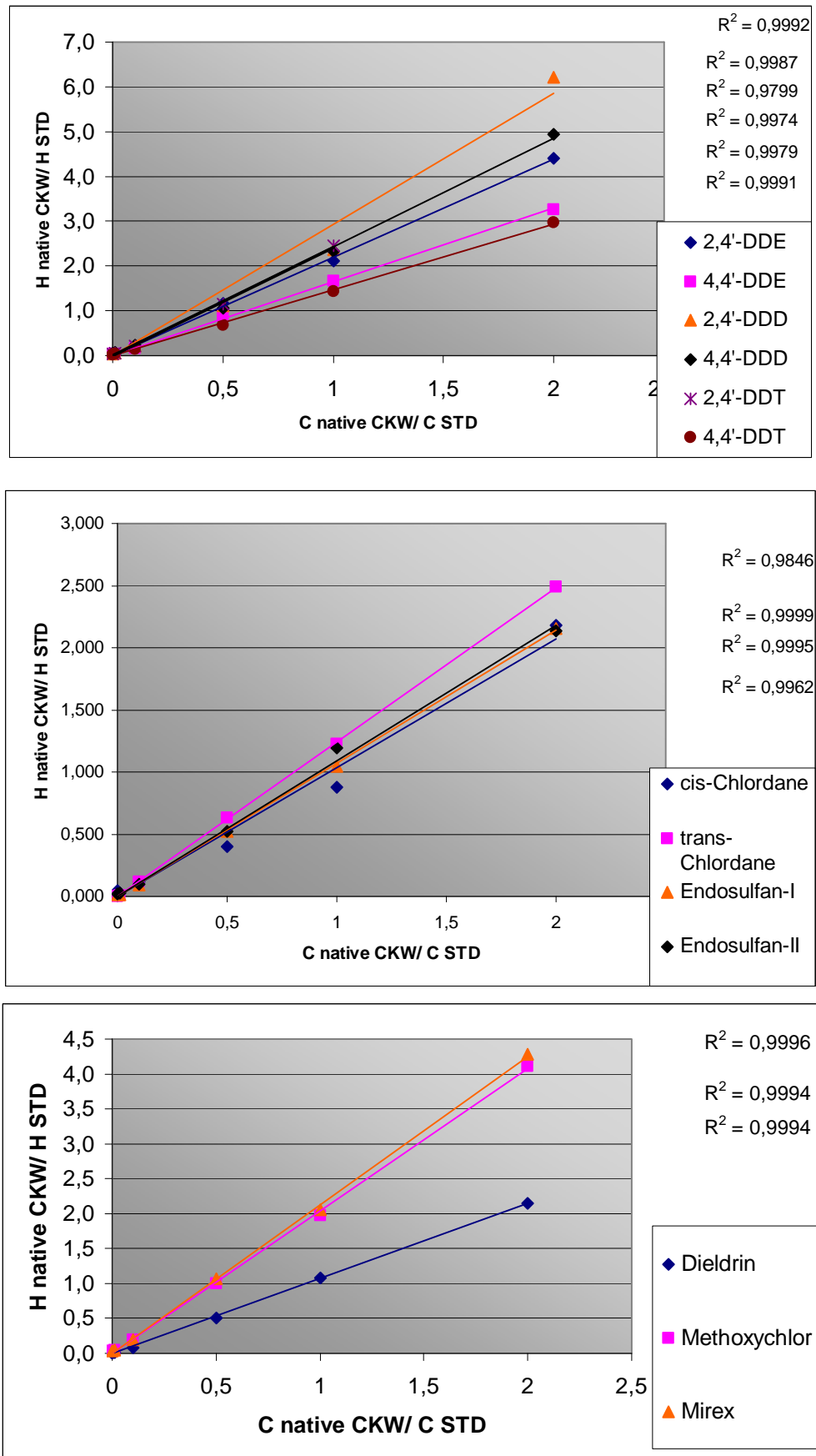
9.9.1. Επανεξέταση για OCPs

Άμεσα εμβολιασμένοι Twister™. Συγκέντρωση εσωτερικού προτύπου ¹³C- OCPs 1ng/ Twister™.

Πίνακας 9.27. Twister™ και αντίστοιχες συγκεντρώσεις πρότυπων διαλυμάτων.

Twister™	Πρότυπο διάλυμα OCP (pg/Twister™)	¹³ C-OCP (ng/Twister™)
1	1	1
2	10	1
3	100	1
4	500	1
5	1000	1
6	2000	1





Σχήμα 9.8. Διαγράμματα βαθμονόμησης για Twister™ άμεσα εμβολιασμένους.

9.9.2. Συμπεράσματα επανεξέτασης για OCPs

Η επεξεργασία των δεδομένων των αναλύσεων και η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων επαλήθευσαν τη πολύ καλή γραμμική συμπεριφορά των ιδιοτήτων εκρόφησης όλων των αναλυτών OCPs που εξετάστηκαν. Για το λόγο αυτό δεν πραγματοποιήθηκε ανάλυση έμμεσα εμβολιασμένων Twister™.

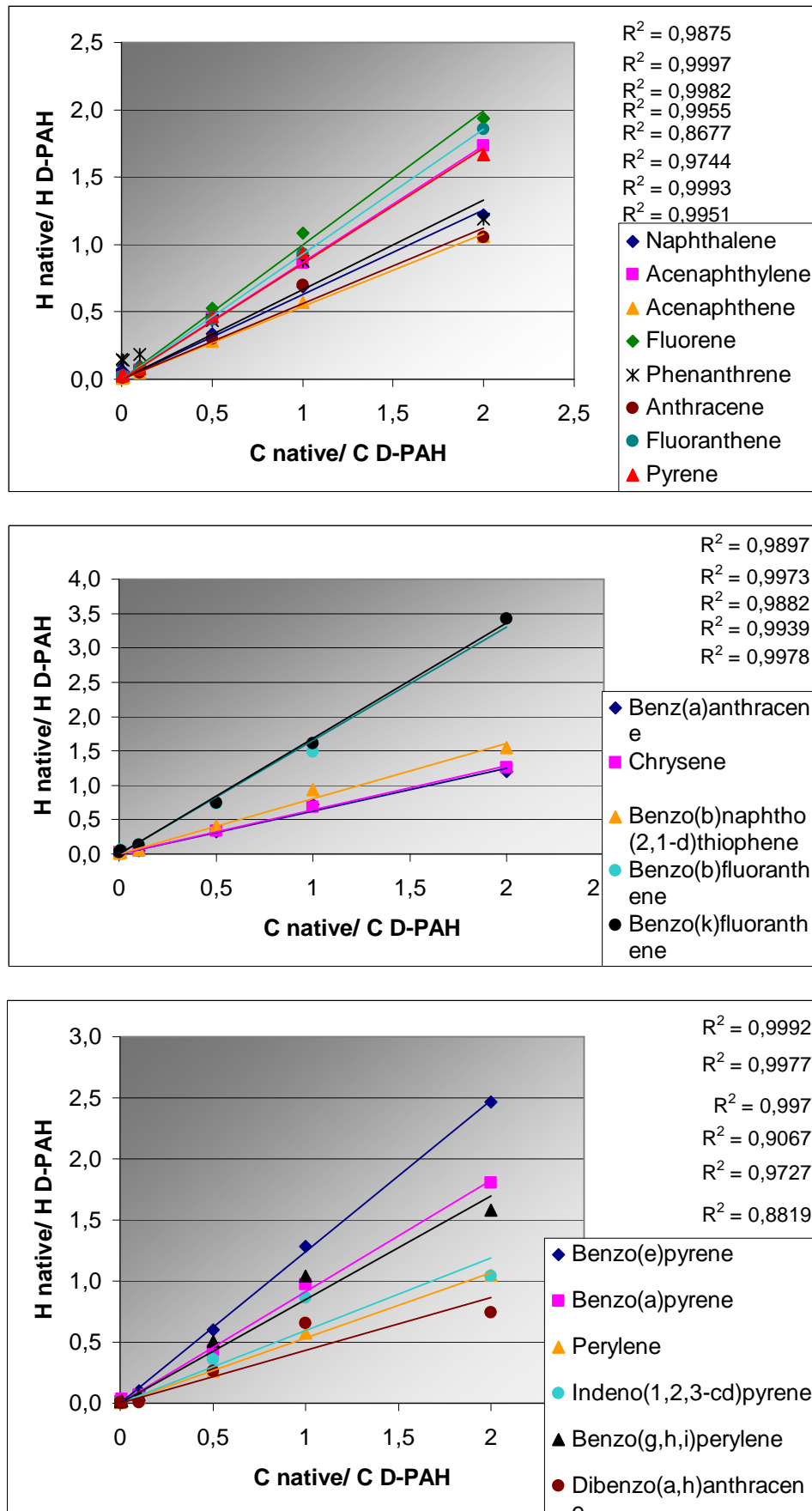
Συνεπώς η παθητική μέθοδος δειγματοληψίας με χρήση Twister™ κρίνεται κατάλληλη για ατμοσφαιρική παρακολούθηση συνθετικών ζιζανιοκτόνων και εντομοκτόνων που συγκαταλέγονται στους έμμοτους οργανικούς ρύπους όταν η απόλυτη συγκέντρωση των ρύπων στον Twister™ δεν είναι υψηλότερη από 4ng.

9.9.3. Επανεξέταση για PAHs

Άμεσα εμβολιασμένοι Twister™. Συγκέντρωση εσωτερικού προτύπου D-PAH 1 ng/Twister™.

Πίνακας 9.28. Twister™ και αντίστοιχες συγκεντρώσεις πρότυπων διαλυμάτων.

Twister™	Πρότυπο διάλυμα PAH (pg/Twister™)	D-PAH (pg/Twister™)
1	1	1
2	10	1
3	100	1
4	500	1
5	1000	1
6	2000	1

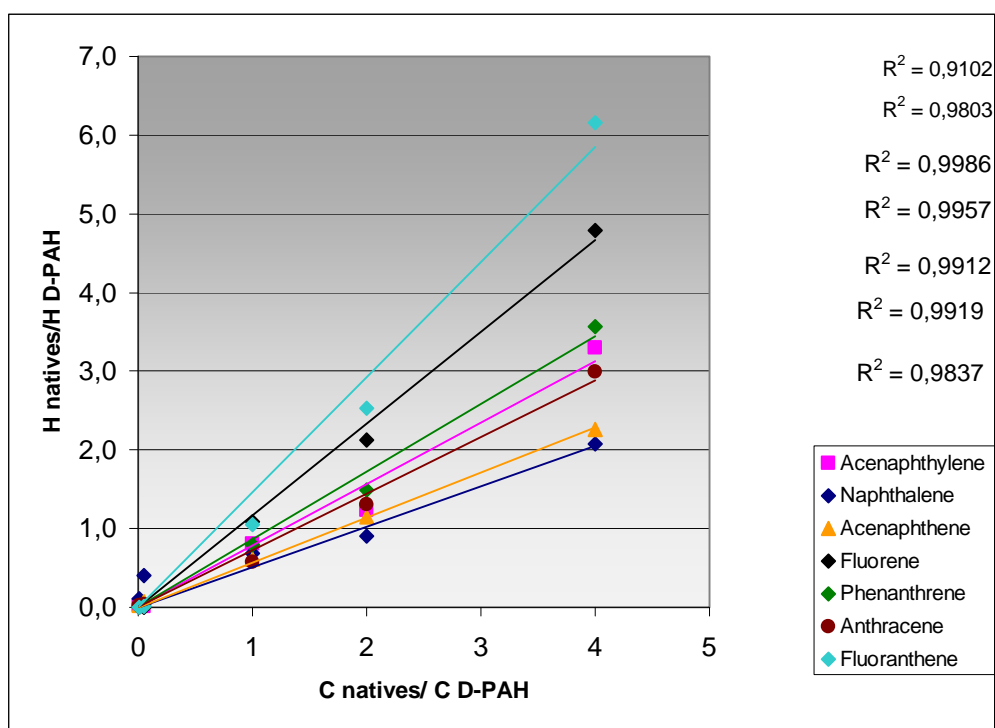


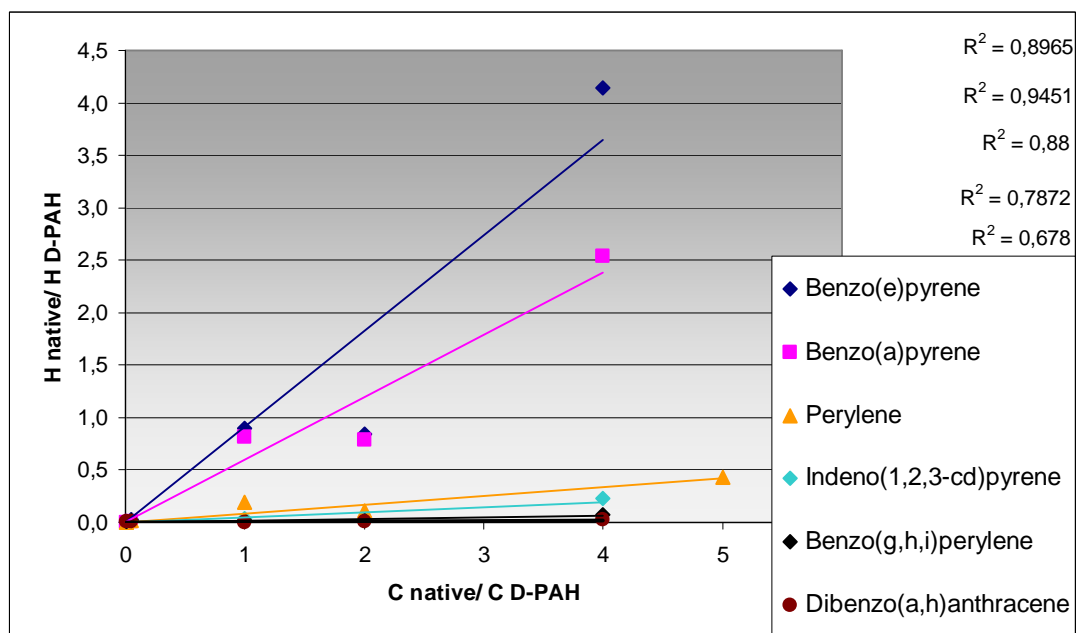
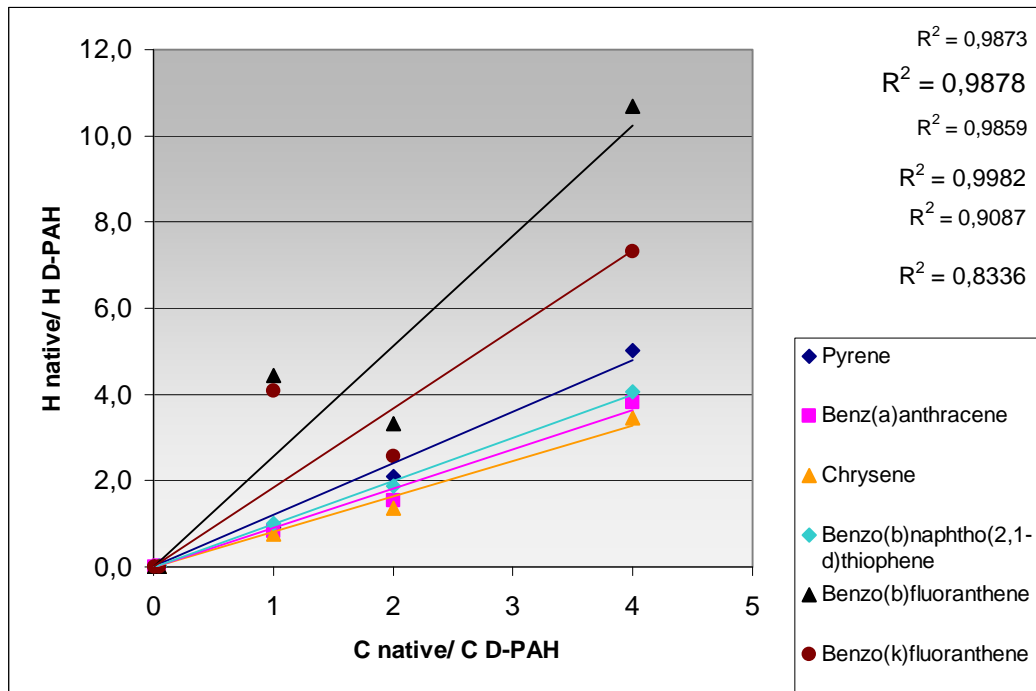
Σχήμα 9.9. Διαγράμματα βαθμονόμησης για Twister™ άμεσα εμβολιασμένους.

Έμμεσα εμβολιασμένοι Twister™. Εμβολιασμός τοιχώματος φιάλης αποθήκευσης Twister™ με το πρότυπο διάλυμα 16ΕΡΑ ΡΑΗ, αποθήκευση για πέντε ημέρες υπό σκιά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και εμβολιασμός Twister™, με D-ΡΑΗ αμέσως πριν την ανάλυση TDU/HRGC/.

Πίνακας 9.29. Twister™ και αντίστοιχες συγκεντρώσεις πρότυπων διαλυμάτων

Twister™	Πρότυπο διάλυμα ΡΑΗ (pg/Twister™)	D-ΡΑΗ (pg/Twister™)
1	100	1
2	500	1
3	1000	1
4	2000	1
5	4000	1





Σχήμα 9.10. Διαγράμματα βαθμονόμησης για Twister™ έμμεσα εμβολιασμένους.

9.9.4. Συμπεράσματα επανεξέτασης για PAHs

Κατά την επανεξέταση των αποτελεσμάτων βελτιστοποίησης των αναλυτικών παραμέτρων T_{DES} , t_{DES} , T_{Cryo} της μεθόδου για άμεσα εμβολιασμένους Twister™ διαπιστώθηκε ξανά ότι οι λιγότερο πτητικές ενώσεις δεν παρουσιάζουν ικανοποιητική γραμμική συμπεριφορά των ιδιοτήτων εκρόφησης για συγκεντρώσεις άνω του 1ng/Twister™. (Perylene έως Dibenzo(a,h)anthracene, σχήμα 9.9)

Ωστόσο, ο άμεσος εμβολιασμός Twister™ αποτελεί αποκλειστικά εργαστηριακή τεχνική καθώς η λειτουργία της παθητικής μεθόδου σε πραγματικές συνθήκες αντιστοιχεί στη λειτουργία έμμεσα εμβολιασμένων Twister™. Δηλαδή ο μαγνητικός αναδευτήρας εκτίθεται στην ατμόσφαιρα και απορροφά ρύπους ανάλογα με το συντελεστή διάχυσής τους $K_{PDMS/AIR}$ που όπως έχει αναφερθεί εκτιμάται ότι είναι ανάλογος του συντελεστή $K_{O/W}$ για κάθε αναλύτη. Συνεπώς η επανεξέταση της μεθόδου για έμμεσα εμβολιασμένους Twister™ είναι σημαντικότερη.

Κατά το στάδιο της βαθμονόμησης της μεθόδου για έμμεσα εμβολιασμένους Twister™ είχε παρατηρηθεί ότι τα λιγότερο πτητικά συστατικά δεν παρουσιάζουν καλή γραμμική συμπεριφορά των ιδιοτήτων εκρόφησης σε συγκεντρώσεις άνω των 2ng/Twister™, γεγονός που αποδόθηκε στην επίδραση διαφόρων κινητικών φαινομένων ή/ και στην ακαταλληλότητα των Twister™ για δειγματοληψία μεγάλων συγκεντρώσεων λιγότερο πτητικών PAHs. Στην συγκεκριμένη περίπτωση η αποθήκευση των Twister™ έγινε στις ειδικού τύπου φιάλες συντήρησης και αποθήκευσης Gerstel μεγάλου μεγέθους για το ίδιο χρονικό διάστημα. Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων των αναλύσεων έδειξε ότι στην συγκεκριμένη περίπτωση όλες οι εξεταζόμενες ενώσεις εμφανίζουν καλή γραμμική συμπεριφορά ιδιοτήτων εκρόφησης για απόλυτη συγκέντρωση 4ng/Twister™. Καθώς ο όγκος του άμεσα περιβάλλοντος αέρα σε πραγματικές συνθήκες ατμοσφαιρικής δειγματοληψίας είναι σαφώς μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο όγκο της μικρής και της μεγάλης φιάλης αποθήκευσης, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η παθητική μέθοδος δειγματοληψίας με χρήση Twister™ είναι κατάλληλη για ατμοσφαιρική παρακολούθηση πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων όταν η απόλυτη συγκέντρωση των ρύπων στον Twister™ δεν είναι υψηλότερη από 4ng.

9.10. Συμπεράσματα ανάλυσης πραγματικών δειγμάτων για τους επιλεγμένους POPs

Πίνακας 9.30. Αποτελέσματα ανάλυσης δείγματος #1, για ζιζανιοκτόνα-εντομοκτόνα.(OCPs) και δείγματος #2, για πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs)

Επιλεγμένα OCPs	Συγκέντρωση pg/Twister™	Επιλεγμένα PAHs	Συγκέντρωση pg/Twister™
1,2,3,4,5,6-Εξαχλωροεξάνια			
alpha-HCH	82,5	Naphthalene	3245
beta-HCH	M.A.	Acenaphthylene	173
gamma-HCH	417	Acenaphthene	4,1
delta-HCH	M.A.	Fluorene	2569
epsilon-HCH	M.A.	Phenanthrene	4558
Pentachlorobenzene	20,2	Anthracene	K.E.
Hexachlorobenzene	131	Fluoranthene	1725
Pentachloroanisole	52,5	Pyrene	333
Octachlorostyrene	32,6	Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene	12
DDT-σχετιζόμενα ζιζανιοκτόνα		Benz(a)anthracene	77,6
p, p'-DDT	127	Chrysene	11,1
o, p'-DDT	111	Benzo(b)fluoranthene	31,2
p, p'-DDD	13	Benzo(k)fluoranthene	12,7
o, p'-DDD	9,3	Benzo(e)pyrene	11,7
p, p'-DDE	272	Benzo(a)pyrene	8,5
o, p'-DDE	21	Perylene	6,1
Χλωρδάνη- σχετιζόμενα OCPs		Indeno(1,2,3-cd)pyrene	20,6
trans-Chlordane	17,1	Dibenz(a,h)anthracene	17,9
cis-Chlordane	17,5	Benzo(g,h,i)perylene	34,7
oxy-Chlordane	23,5		

Heptachlor	3,6		
cis- Heptachloroepoxide	82,6		
trans- Heptachloroepoxide	M.A.		
Aldrin	2,6		
Dieldrin	181		
Endosulfan-I	3026		
Endosulfan-II	579		
Methoxychlor	M.A.		
Mirex	13,4		

M.A.: Μη ανιχνεύσιμο

K.E.: Καμία ένδειξη

Όπως έχει αναφερθεί τα δείγματα που αναλύθηκαν αποτελούν ένα μόνο μέρος των δειγμάτων που έχουν συλλεχθεί από το Ινστιτούτο Οικολογικής Χημείας του ερευνητικού κέντρου GSF με την παθητική μέθοδο των Twister™ και αυτό γιατί η ανάλυση δειγμάτων έγινε καθαρά για ενδεικτικό σκοπό ώστε να διαπιστωθεί αν ανιχνεύονται όλοι οι επιλεγμένοι αναλύτες και σε ποιες συγκεντρώσεις. Οι συγκεντρώσεις των επιλεγμένων αναλυτών POPs που προκύπτουν από την ανάλυση των Twister™ με TDU/ HRGC/HRMS δεν αντιπροσωπεύουν αναγκαστικά τις πραγματικές ατμοσφαιρικές τους συγκεντρώσεις. Ωστόσο από τις τιμές του πίνακα 9.30. διαπιστώνεται ότι οι ποσότητες των επιλεγμένων αναλυτών ανά δειγματολήπτη βρίσκονται στην περιοχή συγκεντρώσεων που μελετούνται στην παρούσα εργασία (1-4000 pg/Twister™) και είναι πράγματι πολύ χαμηλές με υψηλότερη αυτή της ναφθαλίνης (3245 pg/Twister™) και του φαινανθρενίου (4558 pg/Twister™).

Για να διαπιστωθεί αν αυτές οι συγκεντρώσεις αντιπροσωπεύουν τις πραγματικές ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των αναλυτών πρέπει να συγκριθούν τα αποτελέσματα της ανάλυσης της παθητικής μεθόδου ατμοσφαιρικής δειγματοληψίας επιλεγμένων POPs με χρήση Twister™ με τα αποτελέσματα των άλλων τριών μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για δειγματοληψία POPs στις ίδιες περιοχές και απαιτείται περαιτέρω έρευνα της μεθόδου, για παράδειγμα εύρεση συντελεστή διάχυσης Κ_{ΡΟΦΗΤΙΚΟ ΥΛΙΚΟ/ΑΕΡΑΣ} του κάθε αναλύτη. Είναι επίσης αναγκαίο να είναι γνωστή η

ανάκτηση (Recovery) του κάθε αναλύτη από την ατμόσφαιρα με παθητική δειγματοληψία με χρήση Twister™. Ορισμένες τιμές των ανακτήσεων αναλυτών έχουν ανακοινωθεί υπό τη μορφή άρθρου στο διεθνές συνέδριο DIOXIN 2007, που πραγματοποιήθηκε κατά την περίοδο 02-07/09/2007 στο Τόκιο, Ιαπωνίας και παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα..

Πίνακας 9.31. Τιμές ανάκτησης % αναλυτών για έμμεσα εμβολιασμένους Twister™ που έχουν αποθηκευτεί για πέντε ημέρες υπό σκιά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.[72]

Αναλύτης	Ποσοστό ανάκτησης (%) Διάρκεια αποθήκευσης 120h
α-HCH	103
γ-HCH	92
Hexachlorobenzene	94
4,4'-DDT	101
4,4'-DDD	97
4,4'-DDE	110
trans-Chlordane	104
Heptachlor	97
Aldrin	110
Endosulfan-I	107
Naphthalene	129
Fluorene	99
Pyrene	84
Chrysene	59
Benzo(a)pyrene	29
Benzo(g,h,i)perylene	3

Ο πίνακας 9.31. αφορά στις τιμές ανάκτησης % αναλυτών για έμμεσα εμβολιασμένους Twister™ όπως αυτοί προετοιμάστηκαν και αναλύθηκαν στην παρούσα εργασία. Παρατηρείται ότι για τους λιγότερο πτητικούς αναλύτες PAHs (Chrysene, Benzo(a)pyrene, Benzo(g,h,i)perylene), οι οποίοι δεν εμφάνισαν πάντα καλή γραμμική συμπεριφορά ιδιοτήτων εκρόφησης κατά την ανάλυση άμεσα εμβολιασμένων Twister™, η ανάκτηση % είναι χαμηλή.

Πίνακας 9.32. Τιμές ανάκτησης % αναλυτών για Twister™ εκτεθειμένους σε ατμοσφαιρικό περιβάλλον. [72]

Αναλύτης	Ποσοστό ανάκτησης (%). Διάρκεια αποθήκευσης.			
	5h	24h	48h	168h
γ-HCH	76	95	96	103
Hexachlorobenzene	89	95	94	103
4,4'-DDT	5.8	35	40	79
trans-Chlordane	35	79	61	95
Aldrin	71	84	86	97
Endosulfan-I	17	74	55	78
Acenaphthene	77	99	62	88
Pyrene	69	83	60	103
Chrysene	27	52	38	101
Benzo(b)fluoranthene	1.4	8.8	0.8	47
Benzo(a)pyrene	0.4	1.9	0.4	29
Benzo(g,h,i)perylene	Δ.Α.	Δ.Α.	Δ.Α.	1.1

Δ.Α.: δεν ανιχνεύτηκε

Στον πίνακα 9.32. παρατηρείται η επίδραση του χρόνου έκθεσης του δειγματολήπτη Twister™ στην ανάκτηση ρύπων από την ατμόσφαιρα. Ένα γενικό συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι αύξηση του χρόνου δειγματοληψίας βελτιώνει το ποσοστό ανάκτησης κάθε αναλύτη της μεθόδου, γεγονός αναμενόμενο εφόσον οι παθητικοί δειγματολήπτες ατμοσφαιρικών ρύπων είναι κατάλληλοι για τη μέτρηση του μέσου όρου των συγκεντρώσεων των παρακολουθούμενων ουσιών σε συνάρτηση με το

χρόνο (TWA- time weighted average concentrations). Ωστόσο οι λιγότερο πτητικοί αναλύτες PAHs εμφανίζουν μικρή ανάκτηση ή δεν ανιχνεύονται. Απαιτείται περαιτέρω έρευνα της μεθόδου ως προς τον κατάλληλο χρόνο δειγματοληψίας.

Στο σημείο αυτό είναι σκόπιμο να αναφερθεί ότι από τους επιλεγμένους έμμορους ρύπους που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία υπάρχει όριο για τους PAHs που εκφράζεται μόνο ως συγκέντρωση του Benzo(a)pyrene και όχι για κάθε μεμονωμένη ένωση. Στο πραγματικό δείγμα που εξετάστηκε για πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (πίνακας 9.30) βρέθηκε ποσότητα άνω του 1 ng/Twister™ μόνο για τους αναλύτες ναφθαλίνη, φλουορένιο και φλουορανθένιο. Για τους λόγους που έχουν ήδη αναφερθεί, όμως, δεν μπορεί να ειπωθεί ότι η συγκέντρωση των ουσιών αυτών στο δειγματοληπτικό ημείο είναι άνω του 1ng/m³.

Πίνακας 9.33. Σταθερές ποιότητας αέρα (Πηγή:European Commision> Europa> Environment>Air>Air Quality Standards)

<i>Pollutant</i>	<i>Concentration</i>	<i>Averaging period</i>	<i>Legal nature</i>	<i>Permitted exceedences each year</i>
Fine particles (PM2.5)	25 µg/m ³ ***	1 year	Target value enters into force 1.1.2010 Limit value enters into force 1.1.2015	n/a
Sulphur dioxide (SO ₂)	350 µg/m ³	1 hour	Limit value enters into force 1.1.2005	24
	125 µg/m ³	24 hours	Limit value enters into force 1.1.2005	3
Nitrogen dioxide (NO ₂)	200 µg/m ³	1 hour	Limit value enters into force 1.1.2010	18
	40 µg/m ³	1 year	Limit value enters into force 1.1.2010*	n/a
PM ₁₀	50 µg/m ³	24 hours	Limit value enters into force 1.1.2005**	35
	40 µg/m ³	1 year	Limit value enters into force 1.1.2005**	n/a

Lead (Pb)	0.5 µg/m ³	1 year	Limit value enters into force 1.1.2005 (or 1.1.2010 in the immediate vicinity of specific, notified industrial sources; and a 1.0 µg/m ³ limit value applies from 1.1.2005 to 31.12.2009)	n/a
Carbon monoxide (CO)	10 mg/m ³	Maximum daily 8 hour mean	Limit value enters into force 1.1.2005	n/a
Benzene	5 µg/m ³	1 year	Limit value enters into force 1.1.2010**	n/a
Ozone	120 µg/m ³	Maximum daily 8 hour mean	Target value enters into force 1.1.2010	25 days averaged over 3 years
Arsenic (As)	6 ng/m ³	1 year	Target value enters into force 1.1.2012	n/a
Cadmium (Cd)	5 ng/m ³	1 year	Target value enters into force 1.1.2012	n/a
Nickel (Ni)	20 ng/m ³	1 year	Target value enters into force 1.1.2012	n/a
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	1 ng/m ³ (expressed as concentration of Benzo(a)pyrene)	1 year	Target value enters into force 1.1.2012	n/a

*Υπό τη νέα οδηγία το κράτος- Μέρος μπορεί να κάνει αίτηση για παράταση έως και μέχρι 5 έτη (π.χ. το πολύ μέχρι το 2015) για μια συγκεκριμένη ζώνη. Η αίτηση υπόκειται σε αξιολόγηση από τη Κομισιόν. Σε τέτοιες περιπτώσεις κατά τη διάρκεια της χρονικής παράτασης η οριακή τιμή είναι σύμφωνη με την ισχύουσα οριακή τιμή συν την ανώτατη τιμή περιθωρίου ανοχής (48 µg/m³ για αιτήσια NO₂ οριακή τιμή).

** Υπό τη νέα οδηγία το κράτος- Μέρος μπορεί να κάνει αίτηση για παράταση έως και μέχρι 3 έτη (π.χ. το πολύ μέχρι τον Μάιο του 2011) για μια συγκεκριμένη ζώνη. Η αίτηση υπόκειται σε αξιολόγηση από τη Κομισιόν. Σε τέτοιες περιπτώσεις κατά τη διάρκεια της χρονικής παράτασης η οριακή τιμή είναι σύμφωνη με την ισχύουσα

οριακή τιμή συν την ανώτατη τιμή περιθωρίου ανοχής.(35 μέρες σε 75μg/m³ για ημερίσια οριακή τιμή PM₁₀ , 48 μg/m³ για αιτήσια οριακή τιμή PM₁₀).

***Standard εισαγόμενο από τη νέα Οδηγία.

9.11. Συμπεράσματα καθαρισμού- συντήρησης Twisters™

Εξετάστηκαν τρεις μέθοδοι καθαρισμού και συντήρησης των μαγνητικών αναδευτήρων Twister™. Η πρώτη μέθοδος περιλαμβάνει εμβαπτισμό των Twister™ σε διάλυμα 1:1 μεθανόλης/ διχλωρομεθανίου για 24 ώρες. Μετά την πάροδο των 24h οι μαγνητικοί αναδευτήρες τοποθετούνται στον συντηρητή σωλήνων TC 2 και γίνεται θερμική εκρόφηση στους 300 °C για 1 ώρα περίπου με ροή φέροντος αερίου He 70mL/min. Η δεύτερη μέθοδος είναι όμοια με την πρώτη με τη διαφορά ότι χρησιμοποιείται διάλυμα τολουενίου το οποίο μετά την πάροδο των 24 ωρών διογκώνει αισθητά τη φάση του PDMS, ενώ η τρίτη μέθοδος είναι η Soxhlet Extraction.

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης TDU/HRGC/HRMS σε κάθε μέθοδο επεξεργάζονται όπως και κατά τη βαθμονόμηση της μεθόδου για PAHs ή OCPs.

Διαπιστώθηκε ότι η δεύτερη μέθοδος καθαρισμού και συντήρησης είναι η καταλληλότερη καθώς η ποσότητα αναλυτών που έχει παραμείνει στον κάθε μαγνητικό αναδευτήρα μετά τον καθαρισμό του είναι πρακτικά μηδενική. Θα μπορούσε να ειπωθεί ότι οι υπολειμματικές ποσότητες των επιλεγμένων έμμοων ρύπων είναι πραγματικά μηδενικές, αν δεν διαπιστωνόταν συνεχής ύπαρξη ελάχιστης ποσότητας (μερικών pg) ναφθαλίνης μετά από τον κάθε καθαρισμό. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην υψηλή πτητικότητα της ναφθαλίνης και στην ύπαρξη έστω και ελάχιστης ποσότητας στον ατμοσφαιρικό αέρα του εργαστηρίου, παρά τη λήψη διαφόρων μέτρων.

ΕΝΟΤΗΤΑ ΙΙΙ

Συμπεράσματα. Προοπτικές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ. ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκαν πέντε από τους δώδεκα παράγοντες που επηρεάζουν την ατμοσφαιρική δειγματοληψία POPs (Persistent Organic Pollutant) με χρήση του διαχυτικού παθητικού δειγματολήπτη Twister™ και την ανάλυσή τους με θερμική εκρόφηση/ αέρια χρωματογραφία/ φασματομετρία μάζας. Αυτοί είναι οι: τελική θερμοκρασία θερμικής εκρόφησης αναλυτών από το Twister™, διάρκεια θερμικής εκρόφησης, τελική θερμοκρασία ψυχρής εστίασης αναλυτών (T_{DES} , t_{DES} , T_{Cryo} αντίστοιχα), έλεγχος πλήρους εκρόφησης των αναλυτών, καθαρότητα Twister™ προς επαναχρησιμοποίηση και εξέταση του καταλληλότερου τρόπου καθαρισμού τους. Συγκεκριμένα η πειραματική διαδικασία εστιάζει στη βελτιστοποίηση των παραμέτρων T_{DES} , t_{DES} , T_{Cryo} .

Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Η παθητική μέθοδος δειγματοληψίας με χρήση Twister™ αποδείχθηκε αξιόπιστη για την παρακολούθηση των επιλεγμένων πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs) και των ζιζανιοκτόνων και εντομοκτόνων (OCPs) για ανάλυση υπό τις αντίστοιχες βέλτιστες συνθήκες, καθώς η επαναληψιμότητα της είναι καλή.
- Η δειγματοληπτική ικανότητα των Twister™ αντικατοπτρίζει ικανοποιητικά τις τοπικές ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των επιλεγμένων ρύπων και η ποσοτική ανάλυση των επιλεγμένων ρύπων με χρήση Twister™ και της μεθόδου της ισοτοποαραίωσης είναι ικανοποιητική για εύρος απόλυτης συγκέντρωσης αναλύτη ανά Twister™ 1pg-4000pg.
- Η ανάλυση δειγμάτων έδειξε ότι οι επιλεγμένοι ρύποι έχουν όντως απορροφηθεί από τον συγκεκριμένο τύπο δειγματολήπτη, αλλά το ποσοστό στο οποίο έχουν απορροφηθεί εξαρτάται από την πραγματική συγκέντρωσή τους στην ατμόσφαιρα και εκκρεμεί ο έλεγχός μέσω σύγκρισης μετρήσεων που θα προκύψουν από άλλες πιστοποιημένες μεθόδους..
- Ο καθαρισμός και συντήρηση των Twister™ συνίσταται να γίνεται με την περιγραφείσα μέθοδο του τολουενίου.

- Αρκεί μία μόνο ανάλυση κάθε δειγματολήπτη για την πλήρη εκρόφιση των προσροφημένων αναλυτών
- Συγκρινόμενη με άλλες παθητικές και ενεργές μεθόδους ατμοσφαιρικής δειγματοληψίας έμμονων οργανικών ρύπων, η συγκεκριμένη δεν απαιτεί τη χρονοβόρα προετοιμασία του δείγματος με χρήση διαλυτών, η ανάλυση είναι υψηλά αυτοματοποιημένη, ενώ ο μαγνητικός αναδευτήρας Twister™ καθώς και οι τροποποιήσεις του είναι μέχρι στιγμής ο απλούστερος σε σχεδιασμό και ο μικρότερος σε μέγεθος δειγματολήπτης σε σχέση με όλους τους υπόλοιπους παθητικούς δειγματολήπτες.
- Μειονέκτημα θεωρείται ότι κάθε δείγμα μπορεί να αναλυθεί μόνο μια φορά, συνεπώς συνίσταται η λήψη άνω του ενός όμοιων δειγμάτων (replica Twister™).

ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Οι προοπτικές για περαιτέρω διερεύνηση της παθητικής μεθόδου με χρήση Twister™ για ατμοσφαιρική δειγματοληψία έμμονων οργανικών ρύπων είναι πολλές καθώς οι συγκεκριμένοι παθητικοί δειγματολήπτες έχουν μελετηθεί ελάχιστα σχετικά με την καταλληλότητά τους σε αέρια δείγματα και ακόμα λιγότερο σε σχέση με τη δειγματοληψία και παρακολούθηση POPs σε υγρά ή αέρια δείγματα. Με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας προτείνεται ενδεικτικά:

- Σε μελλοντική μελέτη να εξεταστούν οι έμμονοι οργανικοί ρύποι που θα περιλαμβάνονται στον κατάλογο που αναμένεται να συντάξει η Ευρωπαϊκή Ένωση το τρέχον έτος.
- Να μελετηθούν παράγοντες που επηρεάζουν την ατμοσφαιρική δειγματοληψία POPs με χρήση Twister™ οι οποίοι δεν έχουν ακόμα μελετηθεί. Αυτοί είναι κυρίως ο συντελεστή διάχυσης του αναλύτη Κ_{ΡΟΦΗΤΙΚΟ ΥΛΙΚΟ/ΑΕΡΑΣ}, η χρήση Twister™ με διαφορετικό συνδυασμό μήκους του μαγνητικού αναδευτήρα και του όγκου της φάσης του ροφητικού υλικού, η διάρκεια δειγματοληψίας για την αποκατάσταση της ισορροπίας ρόφησης-εκρόφισης του αναλύτη στο ροφητικό υλικό και η ανάκτηση αναλυτών στον δειγματολήπτη (Recoveries).

Αναφορικά με τη διάρκεια δειγματοληψίας και την ανάκτηση αναλυτών στον δειγματολήπτη ενδεικτικά στοιχεία αναφέρονται στην άρθρο που δημοσιεύτηκε στο διεθνές συνέδριο DIOXIN 2007.

ΕΝΟΤΗΤΑ IV

Βιβλιογραφία

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Καρανδεινός, Μ.Γ., « Στοιχεία Οικολογίας», Εκδόσεις Γ.Π.Α., Αθήνα, 1995.
- [2] Δρ. Μαρία Όξενκιουν Πετροπούλου, «Περιβάλλον-Ατμοσφαιρική ρύπανση», ΕΜΠ, Αθήνα, 2002.
- [3] Kreider, J.F., “Environmental Engineering”, CRC Press LLC, Senction 16, 1999, p.5, 20-21.
- [4] Κουιμτζή Θ., Σαμαρά-Κωνσταντίνου Κ., «Έλεγχος Ρύπανσης Περιβάλλοντος», Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 1994.
- [5] John Wright, “Environmental Chemistry”, Taylor& Francis Group, Routledge, London, 2003, p.337-352.
- [6] Fiedler H., “Handbook of Environmental Chemistry”, Vol 3, Part 3O, Persistent Organic Pollutants, Springer-Verlag, Berlin- Heidelberg, 2003.
- [7] Διδακτορική Διατριβή, Κατσογιάννης Α. «Μελέτη της παρουσίας και της απομάκρυνσης παραμένων οργανικών ρύπων (POPs) κατά τη διαδικασία επεξεργασίας αστικών λυμάτων», Εργαστήριο ελέγχου ρύπανσης περιβάλλοντος, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, 2004.
- [8] Ιστοσελίδα: <http://www.who.int>
- [9] Wania, F., Mackay, D., “The evolution of mass balance models of persistent organic pollutant fate in the environment”, Journal of Environmental Pollution, March 1999, Vol.100, p.223-240.
- [10] Ιστοσελίδα: www.env.go.jp/en/chemi/pops
- [11] Ιστοσελίδα: www.epa.gov
- [12] Ιστοσελίδα: <http://eur-lex.europa.eu/52008SC0381>
- [13] Ιστοσελίδα: http://ec.europa.eu/environment/pops/index_en.htm
- [14] Ιστοσελίδα: www.epa.gov/international
- [15] «ΝΟΜΟΣ ΥΠ’ ΑΡΙΘ. 3447, Κύρωση της Σύμβασης της Στοκχόλμης για τους Έμμονους Οργανικούς Ρύπους (Persistent Organic Pollutants – POPs)», Εφημερίς της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας, Τεύχος πρώτο, Αριθμός φύλλου 52, Αθήνα, Μάρτιος 2006.

- [16] Lee, M.L., Novotny, M.V., Bartle K.D., “Analytical Chemistry of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons”, Academic Press, New York, 1981.
- [17] “Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Evaluation of Sources and Effects”, National Academy of Sciences, Washington, DC, 1983.
- [18] Claes Bernes, “Persistent Organic Pollutants, A Swedish view of an International Problem”, Monitor 16, Swedish Environmental Protection Agency.
- [19] Gelboin, H.V., Paul, O.P.Ts., “Polycyclic Hydrocarbons and Cancer”, Academic Press, New York, 1978.
- [20] Ιστοσελίδα: www.wikipedia.org
- [21] Kolahgar, B., Hoffman, A., Heiden, A., “Application of stir bar sorptive extraction to the determination of PAHs in aqueous samples”, Journal of Chromatography A, July 2002, Volume 963, p.225-230.
- [22] “IPCS-International Programme on Chemical Safety”, United Nations Environment Programme, www.inchem.org
- [23] Mouwerik, v.M., Stevens, L., Basham, W., “Benzo(e)pyrene Entry”, Environmental Contaminants Encyclopedia, National Park Service, Water Resources Division, Colorado State University, Colorado USA, 1997.
- [24] Ιστοσελίδα: www.nist.gov
- [25] “What is a Pesticide?”, EPA-US Environmental Protection Agency, July 2007, www.epa.gov.
- [26] Ιστοσελίδα: <http://www.inchem.org>
- [27] Ιστοσελίδα: <http://www.epa.gov/pbt/octaaction>
- [28] Robert E.Bailey, “Pentachlorobenzene- Sources, environmental fate and risk characterization, Science Dossier”, EuroChlor, July 2007.
- [29] Paschke, H., Popp, P., “New passive samplers for chlorinated semivolatile organic pollutants in ambient air”, Chemosphere, 2005, Vol. 58, Issue 7, p.855-863.
- [30] Roger Perry, Robert J.Young, “Handbook of Air Pollution Analysis”, Chapman and Hall, 2nd Edition, London, 1986, p.5-9, 351.
- [31] Jaward, F., Farrar, N.J., Harner, T., Sweetman, A.J., Jones, K., “Passive air sampling of PCBs, PBDEs and Organochlorine pesticides across Europe”,

- [32] Environmental Science & Technology, 2004, Vol.38, No 1, p34-41.
- [33] Wennrich, L., Popp, P., Hafner, C., “Novel integrative passive samplers for the long-term monitoring of semivolatile organic air pollutants”, Journal of Environmental Monitoring, 2002, Vol.4, p.371-376.
- [34] Namiešnik, J., Zabiegala, B., Kot-Wasik, A., Partyka, M., Wasik, A., “Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review.”, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2005, Vol.381, No 2, p.279-301.
- [35] Schoeib, M., Harner, T., “Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants”, Environmental Science and Technology, 2002, Vol.36, No19, p.4142-4151.
- [36] Wennrich, L., Vrana, B., Popp, P., Lorenz, W., “Development of an integrative passive sampler for the monitoring of organic water pollutants”, Journal of Environmental Monitoring, 2003, Vol.5, p.813-822.
- [37] Ockenden, W., Prest, H., Sweetman, A., “Passive air sampling of PCBs: Field calculation of atmospheric sampling rates by triolein-containing semipermeable membrane devices”, Journal of Environmental Science and Technology, October 1998, Vol.32, p.1538-1543.
- [38] Pfannkoch, E., Whitecavage, J., Hoffmann, A., “Stir bar sorptive extraction: Capacity and competition effects”, Global Analytical Solutions, Gerstel GmbH, <http://www.gerstel.com/an-2002-04>.
- [39] Baltussen, E., David, F., Hoffmann, A., Sandra, P., “Stir Bar Sorptive Extraxtion (SBSE): A novel extraction technique for aqueous samples: Stir bar sorptive extraction”, Journal of Microcolumn Separations, 1999, Vol.11, Issue 10, p.737-747.
- [40] Bicchi, C., Cordero, C., Rubiolo, P., Sandra, P., “Impact of water/ PDMS phase ratio, volume of PDMS, and sampling time on Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) recovery of some pesticides with different $K_{O/W}$ ”, Journal of Separation Science, 2003, Vol. 26, p.1650-1656.
- [41] Sandra, P., Tienpont, B., David, F., “Stir Bar Sorptive Extraction (Twister™) RTL-CGC-MS. A versatile method to monitor more than 400 pesticides in different matrices (water, beverages, fruits, vegetables, baby food).”, Research Institute for Chromatography, Belgium, 2003, Application note 2003/1, p1-15.

- [42] Riessbeck, C., Henkelmann, B., Schramm, K.W., "Air monitoring of PCB with Gerstel-Twister", *Organohalogen Compounds*, 2004, Vol.66, p.297-301.
- [43] Popp, P., Bauer, C., Paschke, A., Montero, L., "Application of a polysiloxane-based extraction method combined with column liquid chromatography to determine polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples", *Analytical Chimica Acta* 504, 2004, p.307-312.
- [44] Pettersson, J., Kloskowski, A., Zaniol, C., Roeraade, J., "Automated high-capacity sorption probe for extraction of organic compounds in aqueous samples followed by gas chromatographic analysis", *Journal of Chromatography, A*, Vol.1033, 2004, p.339-347.
- [45] Vrana, B., Paschke, A., Popp, P., "Calibration and field performance of membrane enclosed sorptive coating for integrative passive sampling of POPs in water.", *Environmental Pollution*, 2006, Vol. 144, p.296-307.
- [46] Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council, 2008.
- [47] Namiešnik, J., Zabiegala, B., Partyka, M., "Application of passive samplers in monitoring of organic constituents of air", *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2007, Vol.37, p.51-78.
- [48] Benijts, T., Vercammen, J., Damas, R., Pham Tuan, H., Lambert, W., Sandra, P., "Stir bar sorptive extraction- thermal desorption-capillary gas chromatography-mass spectrometry applied to the analysis of polychlorinated biphenyls in human sperm.", *Journal of Chromatography B*, 2001, Vol.755, p.137-142.
- [49] Pfannkoch, E., Whitecavage, J., "Stir bar sorptive extraction from food simulating solvents: Preliminary studies.", *Gerstel Global Analytical Solutions, AppNote 3/2002*, p.1-7.
- [50] Pfannkoch, E., Whitecavage, J., Kinton, V., "Stir bar sorptive extraction: Recovery of organic acids and amines.", *Gerstel Global Analytical Solutions, AppNote 5/2003*, p.1-7.
- [51] Popp, P., Bauer, C., Hauser, B., Keil, P., Wennrich, L., "Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine compounds from water: A comparison between solid-phase microextraction and stir bar sorptive extraction.", *Journal of Separation Science*, 2003, Vol.26, p.961-967.

- [52] Sandra, P., Tienpont, B., David, F., Multi-residue screening of pesticides in vegetables, fruits and baby food by stir bar sorptive extraction-thermal desorption-capillary gas chromatography-mass spectrometry.”, *Journal of Chromatography A*, 2003, Vol.1000, p.299-309.
- [53] Nkamura, S., Daishima, S., “Simultaneous determination of alkylphenols and bisphenol A in river water by stir bar sorptive extraction with in situ acetylation and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry.”, *Journal of Chromatography A*, 2004, Vol. 1038, p.291-294.
- [54] Kawaguchi, M., Ishii, Y., Sakui, N., Okanouchi, N., Ito, R., Saito, K., Nakazawa, H., “Stir bar sorptive extraction with in situ derivatization and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry for determination of chlorophenols in water and body fluid samples.”, *Analytica Chimica Acta*, 2005, Vol.533, p.57-65.
- [55] Kawaguchi, M., Ishii, Y., Sakui, N., Okanouchi, N., Ito, R., Saito, K., Nakazawa, H., “Stir bar sorptive extraction and trace analysis of alkylphenols in water samples by thermal desorption with in tube silylation and gas chromatography-mass spectrometry.”, *Journal of Chromatography A*, 2005, Vol. 1062, p.23-29.
- [56] Bicchi, C., Liberto, E., Rubiolo, P., Sgorbini, B., David, F., Sandra, P., “Dual-phase twistors: A new approach to headspace sorptive extraction and stir bar sorptive extraction”, *Journal of Chromatography A*, 2005, Vol.1094, Issues 1-2, p.9-16.
- [57] Neng, N.R., Pinto, M.L., Pires, I., Marcos, P.M., Nogueira, J.M.F., “Development, optimisation and application of polyurethane foams as new polymeric phases for stir bar sorptive extraction.”, *Journal of Chromatography A*, 2007, Vol.1171, Issue 1-2, p.8-14.
- [58] Demesteere, K., Dewulf, J., De Witte, B., Langenhove, v.H., “Sample separation for the analysis of volatile organic compounds in air and water matrices.”, *Journal of Chromatography A*, 2007, Vol.1153, Issue 1-2, p.130-144.

- [59] Harner, T., Bartkow, M., Holoubek, I., Klanova, J., Wania, F., Gioia, R., “Passive air sampling for persistent organic pollutants: Introductory remarkw to the special issue.”, *Environmental Pollution*, 2006, Vol. 144, p.361-364.
- [60] Harner, T., Farra, N., Shoeib, M., Jones, K., Gobas, F., “Characterisation of a polymer-coated glass as a passive air sampler for persistent organic pollutants.”, *Environmental Science and Technology*, 2003, Vol.37, p.2486-2493.
- [61] Huckins James, Booij Kees, Petty D.Jimmie, “Monitors of organic chemicals in the environment”, Springer, 2006, USA, p.6-10.
- [62] Hyötyläinen, T., Riekkola, M.L., „Potential of effective extraction techniques and new analytical systems for profiling the marine environment.”, *Trends in Analytical Chemistry*, 2007, Vol.26, No 8, p.788-792.
- [63] León, V.M., Álvarez, B., Cobollo, M.A., Muñoz, S., Valor, I., “Analysis of 35 priority semivolatile compounds in water by stir bar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. I Method optimisation”, *Journal of Chromatography A*, 2003, Vol.99, p.91-101.
- [64] Ockenden, W., Prest, H., Sweetman, A., “Toward an understanding of the global atmospheric distribution of POPs: The use of semi-permeable membrane devices as time integrated passive samplers”, *Journal of Environmental Science and Technology*, 1998, Vol.32, p.2795-2803
- [65] Ewing, G.W. “Instrumental Methods of Chemical Analysis”, 5th Edition, Mc Graw-Hill, New York 1985.
- [66] Ιστοσελίδα: <http://pubs.acs.org/hotartcl/tcaw/98/mar/ther.html>
- [67] Ιστοσελίδα: www.markes.com/en/technicalzone
- [68] C.McMullan, Dr.J.Fox, K.MacNamara, “The analysis of phthalate esters in river water and bottled water using stir bar sorptive extraction”, Dublin Institute of Technology, March 2001, www.geocities.com
- [69] Skoog, D.A., Leary, J.J., “Principles of Instrumental Analysis”, 4th Edition, Saunders Col. Publ., Philadelphia 1992.
- [70] Δρ. Μαρία Όξενκιουν Πετροπούλου, «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης-Φασματομετρικές Μέθοδοι», Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 2006.
- [71] Διπλ.Εργασία Κ. Στάικος, «Προσδιορισμός πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων σε αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας με

συνδυασμένες μεθόδους (θερμικές μεθόδους με ανιχνευτή GC-MS)», Εργαστήριο ανοργάνου και αναλυτικής χημείας, ΕΜΠ, 2002.

[72] Frank A. Settle, “Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry”, Prentice Hall, Upper Saddle River, 1997.

[73] Henkelmann, B., Barka, A., Schramm, K-W., “Evaluation of PDMS-coated stir bars for the use as passive samplers in the analysis of organochlorine pesticides and polycyclic hydrocarbons in air”, Organohalogen Compounds, 2007, Vol.69, p.718-721.

ΕΝΟΤΗΤΑ V

Παράρτημα

Επιλεγμένοι έμμονοι οργανικοί ρύποι



Naphthalin
[EPA], NAP



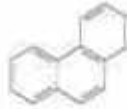
Acenaphten
[EPA], ACE



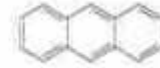
Acenaphtylen
[EPA], ACY



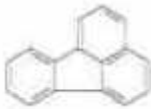
Fluoren
[EPA], FLU



Phenanthren
[EPA], PHE



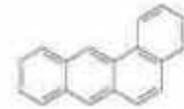
Anthracen
[EPA], ANT



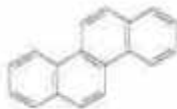
Fluoranthen [DIN],
[EPA], FLA



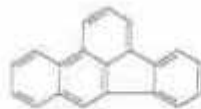
Pyren
[EPA], PYR



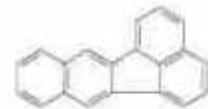
Benzo(a)anthracen
[EPA], BAA



Chrysen
[EPA], CHR



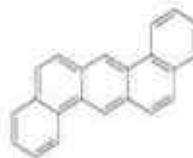
Benzo(b)fluoranthen
[DIN], [EPA], BBF



Benzo(k)fluoranthen
[DIN], [EPA], BKF



Benzo(a)pyren
[DIN], [EPA], BAP



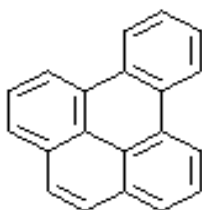
Dibenzo(a,h)anthracen
[EPA], DBA



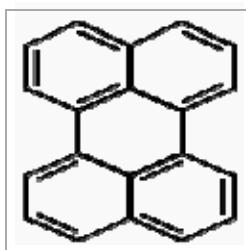
Benzo(ghi)perylene
[DIN], [EPA], BPE



Indeno(1,2,3-cd)pyren
[DIN], [EPA], IND



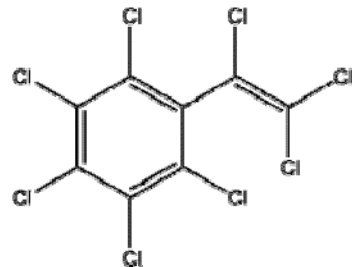
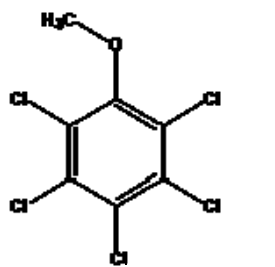
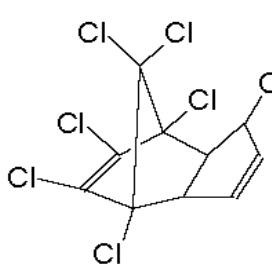
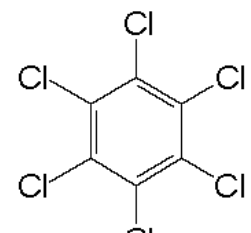
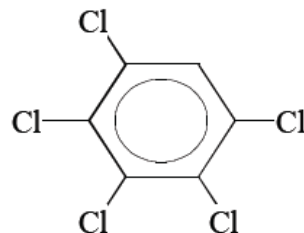
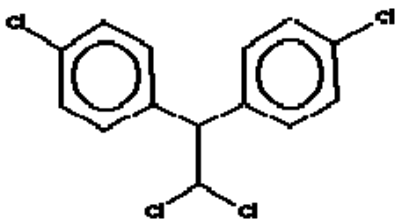
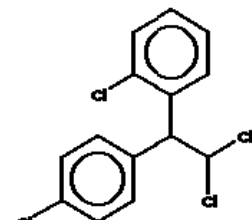
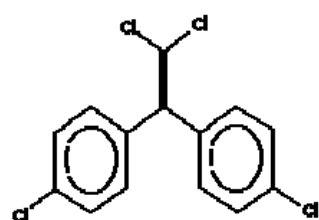
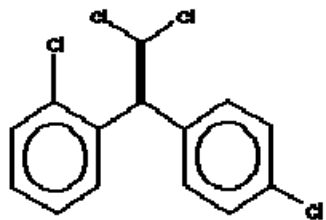
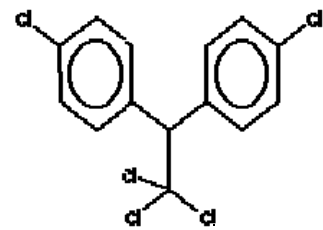
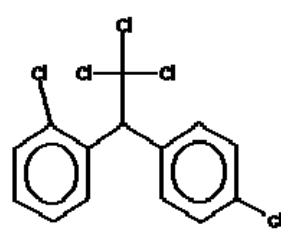
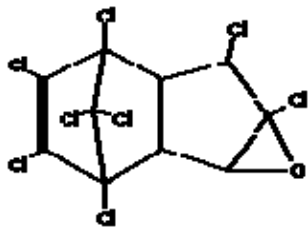
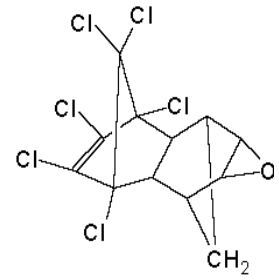
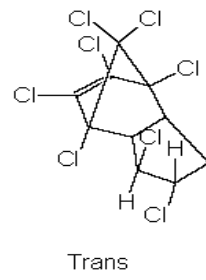
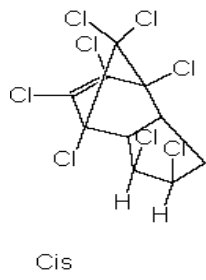
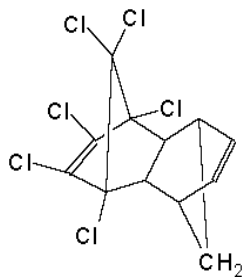
Benzo[e]pyrene

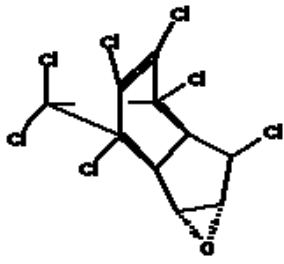


Perylene

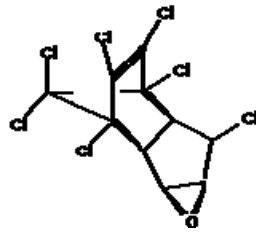


Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophene

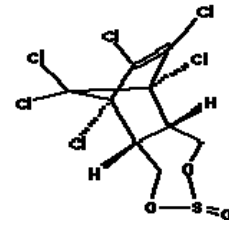




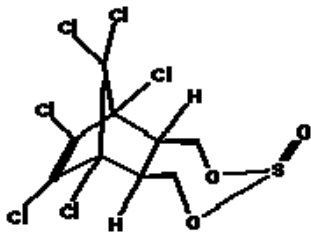
cis



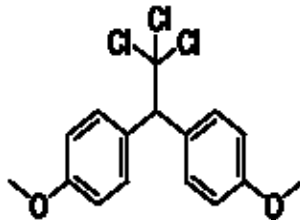
trans-Heptachloroepoxide



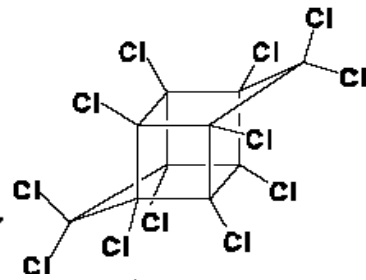
Endosulfane I



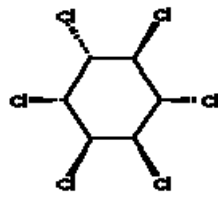
Endosulfane II



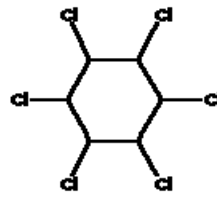
Methoxychlore



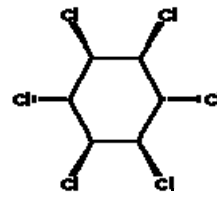
Mirex



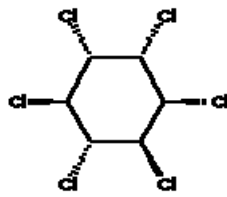
α -HCH



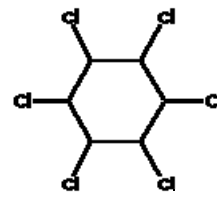
β -HCH



γ -HCH



δ -HCH



ϵ -HCH

EVALUATION OF PDMS-COATED STIR BARS FOR THE USE AS PASSIVE SAMPLERS IN THE ANALYSIS OF ORGANOCHLORINE PESTICIDES AND POLYCYCLIC HYDROCARBONS IN AIR

Henkelmann B¹, Barka A², Schramm K-W^{1,3}

¹GSF National Research Center for Environment and Health, Institute of Ecological Chemistry, Ingolstaedter Landstrasse 1, 85764 Neuherberg, Germany, henkelmann@gsf.de

²National Technical University of Athens, 28 Oktovriou (Patision) 42, 10682 Athens, Greece

³TUM, Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung und Landnutzung, Department für Biowissenschaften, Weihenstephaner Steig 23, 85350 Freising, Germany, schramm@wzw.tum.de

Abstract

There is an increasing interest of passive sampling methods, which produce reliable data about air contamination with persistent organic pollutants (POPs). These should be easy to handle and the analyses should be capable of being automated. In this context, first validation experiments were performed, which focused on uptake studies and the quantitative analysis of organochlorine pesticides (OCPs) and polyaromatic hydrocarbons (PAHs) adsorbed on PDMS-coated stir bars. The results present that the quantitative detection of adsorbed compounds is possible in the observed concentration range (10 to 4000 pg) by using the isotope dilution technique. The sampling properties of the stir bars reflect well different atmospheric concentrations they were exposed to. The method does not need any time-consuming sample pretreatment and the detection can be highly automated.

Introduction

Through the Stockholm Convention national and international controls on the production and use of persistent organic pollutants (POPs) have been introduced. This includes the examination of the atmosphere as a pathway from primary or secondary sources of POPs to terrestrial or aquatic foodwebs.

The classical method for air monitoring is the "active" sampling by use of high volume samplers. Because of being expensive and the requirement of electricity and trained operators only limited sampling sites can be established. In the recent years there has been increasing interest in developing new analytical tools for atmospheric monitoring of these contaminants which allow routinely and cost-effective sampling at a larger numbers of sites¹. This led to the introduction of passive samplers like semipermeable membrane devices (SPMDs), polyurethane foams (PUFs) or other materials, which proved their utility for monitoring gaseous pollutants². But these materials still have the need for sample preparation before analysis, which is labour-intensive and time-consuming. The development of sensitive, easy to handle methods, which allow an automation of the analytical process is still of interest.

To establish a new sampling and assay technique, tests with PDMS-coated stir bars were carried out. These bars were established for the analysis of organic compounds from aqueous matrices and were used only as aqueous media passive samplers so far^{3,4}. But it is also supposed that they are capable of atmospheric sampling. The accumulated substances can be directly analyzed after thermodesorption, a sample pretreatment is not necessary and a high degree of automation is possible.

In this paper results of first validation experiments will be published, which focused on uptake studies and the quantitative detection of organochlorine pesticides (OCPs) and polyaromatic hydrocarbons (PAHs) on the stir bars.

Materials and Methods

Standards and Materials. All used solvents were of trace analysis grade and supplied by LGC Promochem (Wesel, Germany). The PDMS-coated stir bars (TwisterTM, length: 20 mm, film thickness: 1.0 mm) were purchased from Gerstel (Mülheim, Germany). The ¹³C-labeled OCPs were purchased from Cambridge Isotope Laboratories (Andover, MA, USA). The deuterated PAH standards were acquired from Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Germany), as well as the unlabeled OCPs and PAHs. The standards were available as individual solution or as mixtures. Diluted mixtures were prepared in cyclohexane separated according to the group of analytes.

Directly Spiking of the Stir Bars. For this experiments the standards were directly spiked onto the coating of the stir bars at volumes of 0.1 to 4 µl applied with zero dead volume microsyringes: Hamilton model no. 7001 or

7002 (Hamilton Company, Reno, NV, USA) and ILS Series T 10 μ l (ILS GmbH, Stuetzerbach, Germany).

Indirectly Loading of the Stir Bars. To load the stir bars via the gaseous phase the unlabeled standard mixtures were spiked at the glass wall of 10 ml amber screw cap vials. In each vial one stir bar was placed, ensuring that it has no direct contact to the spiked spot. The vials were closed and kept for at least 3 days at room temperature. Right before analysis the stir bars were directly spiked with the labeled standard mixture as above mentioned.

Instrumental Analysis. The quantitation and qualitative control of the compounds loaded on the stir bars was performed by thermodesorption-GC/MS. An Agilent (Palo Alto, CA, USA) GC 5890 Series II was equipped with an autosampler Gerstel MPS 2, a tray for 98 desorption tubes Gerstel VT98t, and a desorption unit Gerstel TDU which was coupled to a cold injection system Gerstel CIS 3. The Gerstel MASTer software was used to control and set the parameters for the autosampler, desorption unit and the injection system.

For thermal desorption the spiked stir bar was placed in a cleaned desorption tube of the autosampler tray and afterwards automatically handled by the control program. The applied conditions are listed in Table 1.

The GC system was connected to a high resolution mass spectrometer Thermo Scientific MAT 95 (Bremen, Germany) and a Restek (Bellefonte, PA, USA) Rtx-CLPesticides2 capillary column (length: 30 m, 0.25 μ m i.d., 0.20 μ m film thickness) was used for the chromatographic separation. Helium served as carrier gas at a head pressure of 16 psi.

The MS was operated in SIM mode at a resolution of >8000. For chlorinated compounds the two most intense ions of the molecular ion cluster or a high abundant fragment ion cluster were monitored. For the PAHs only the single mass of the molecular ion was recorded.

Results and Discussion

Optimizing of the thermodesorption. The parameters desorption temperature, desorption time and cryofocusing temperature had to be optimized to achieve an almost quantitative transfer of the adsorbed compounds from the stir bar to the GC column and hence an optimum response at the detector.

A second desorption of the same stir bar was performed to detect the amount of compounds which were remaining after the first step. These quantities were minimized by varying the desorption time (4, 6, 8 min) and temperature (260, 280, 300°C).

The desorbed chemicals were cryofocused in the cold injection system by cooling the device with liquid nitrogen before they were transferred to the GC column. The cryofocusing temperature should be low enough to sufficiently trap the highest volatile compound to be analyzed, but too cold temperatures could also have a negative effect on the compound's response as described by León et al.³. The ratio of high to low volatile components at different cryofocusing temperature (-100, -65, -30, 0°C) were monitored, as well as the absolute response of the chemicals. The optimum parameters found for the thermodesorption separated by the group of compounds are listed in Table 1.

Table 1: Optimum parameters for the thermodesorption

	OCP	PAH
Desorption temperature	280°C	280°C
Desorption time	8 min	6 min
Cryofocusing temperature	-30°C	-65°C
Desorption flow (helium)	70 ml/min	70 ml/min

Validation experiments. To exactly determine the concentration of a compound adsorbed on a stir bar a linear relation between the standard and the analyte has to exist. To proof that a set of stir bars were spiked with a constant amount of labeled standards (1000 pg) and varying amounts of unlabeled standards (10, 100, 500, 1000, 2000, 4000 pg). The mass ratio ($m_{i,12C}/m_{i,13C}$) was plotted versus the ratio of the resulting signal areas ($A_{i,12C}/A_{i,13C}$) and a linear regression was applied. The results for the slope of the graph and the coefficient of determination (R^2) for selected compounds are listed in Table 2. The R^2 values indicate a good linearity in the observed concentration range for the correct quantitation of all compounds, except Benzo(g,h,i)perylene. Due to its low volatility this compound desorbs from the stir bar to a minor extend and thereby shows a low response

resulting in a larger uncertainty. The slope of the regression curve is close to 1 for all substances, showing that no discrimination in either direction, towards the labeled or unlabeled compound, occurs.

A similar experiment was performed where the linearity of the quantification was examined not only by directly spiking the stir bars, but by exposing them to different simulated atmospheric concentrations. For that the stir bars were placed in screw cap vials, where the standards (100, 500, 1000, 2000, 4000 pg) were spiked at the glass wall (see experimental section). The results of this experiment are shown in the two right columns of Table 2. As the coefficients of determination indicate a linear relationship between the analyses of the different simulated gaseous concentrations is confirmed. The quality of the results is similar to the previous experiments with the directly spiked standards, which shows that the coated stir bars perform well as passive samplers for the gas phase and reflect the variable concentrations of chemicals they were exposed to.

Table 2: Results of the spiking experiments after performing a linear regression without intercept ($y=bx$), R^2 =coefficient of determination, Recovery=percentage of spiked standard detected on the stir bar

	direct		exposed	
	Slope (b)	R^2	R^2	Recovery %
α -HCH	0.9454	0.9925	0.9973	103
γ -HCH	0.9148	0.9937	0.9985	92
Hexachlorobenzene	0.8727	0.9935	0.9942	94
4,4'-DDT	0.8659	0.9979	0.9977	101
4,4'-DDD	0.9401	0.9948	0.9896	97
4,4'-DDE	0.9861	0.9943	0.9975	110
trans-Chlordane	0.9234	0.9978	0.9969	104
Heptachlor	0.9519	0.9992	0.9976	97
Aldrin	0.9990	0.9958	0.9975	110
Endosulfan-I	0.9472	0.9973	0.9961	107
Naphthalene	1.1374	0.9875	0.9796	129
Fluorene	1.0587	0.9955	0.9895	99
Pyrene	0.9010	0.9951	0.9833	84
Chrysene	0.9272	0.9973	0.9923	59
Benzo(a)pyrene	0.8237	0.9977	0.9697	29
Benzo(g,h,i)perylene	0.7008	0.9727	0.8343	3

The detected percentages of the total amounts spiked into the vial are listed in the recovery column of Table 2. Interestingly, for a certain compound the recoveries were constant over all concentration levels, only small variations were observed; thus, the mean values are displayed. For the OCPs it can be stated that the total amount spiked finally was adsorbed by the stir bars, whereas within the group of the PAHs the recovery is decreasing with declining volatility.

The constant recoveries let conclude that a state of equilibrium was reached over the time of exposure (at least 3 days). To get an impression about the kinetics of the adsorption in a simulated environment and the achievement of the equilibrium a set of screw cap vials were spiked at a certain starting point with equal amounts of standards and one stir bar was placed inside, respectively. The stir bars were exposed over different time periods (5, 24, 48, 168 h) and afterwards directly spiked with labeled standards and analyzed. The results for selected compounds are listed in Table 3.

Table 3: Recoveries in % of spiked standards after different exposure times

	Exposure time			
	5 h	24 h	48 h	168 h
γ -HCH	76	95	96	103
Hexachlorobenzene	89	95	94	103
4,4'-DDT	5.8	35	40	79
trans-Chlordane	35	79	61	95
Aldrin	71	84	86	97
Endosulfan-I	17	74	55	78
Acenaphthene	77	99	62	88
Pyrene	69	83	60	103
Chrysene	27	52	38	101
Benzo(b)fluoranthene	1.4	8.8	0.8	47
Benzo(a)pyrene	0.4	1.9	0.4	29
Benzo(g,h,i)perylene	n.d.	n.d.	n.d.	1.1

High volatile compounds were transferred to the stir bar to the greatest amount already after 5 h exposure, whereas the semi-volatiles need at least a period of 7 days to equilibrium. The amounts adsorbed for the low volatile substances were increasing over the whole observed period; it is likely that they will arise further if exposed over a longer time and that they are still in the phase of linear uptake. Because of the design of the experiment it can not be concluded that the adsorption of high volatile compounds on the stir bars is preferred. It has to be considered that the substances first have to desorb from the glass wall before they can be adsorbed to the coated bar. This process takes a longer time for the low volatile chemicals and has an impact on the results presented.

In summary, the obtained experimental data present that the PDMS-coated stir bars are suitable passive samplers for the analysis of OCPs and PAHs in gaseous environments. It could be shown that the quantitative detection of adsorbed compounds is possible in the observed concentration range by using the isotope dilution technique. They reflect well different atmospheric concentrations they were exposed to. Compared to other established samplers they do not need labour-intensive and time-consuming sample preparation and no solvents have to be used. With the help of modern instrumental equipment a large number of samples can be analyzed automatically. A disadvantage is that a sample can only be analyzed one time; therefore the employment of replicate stir bars is advisable.

Comparisons of PDMS-coated stir bars with other passive samplers, such as SPMDs or pine needles, are ongoing.

Acknowledgements

A. Barka thanks the ERASMUS University Cooperation Programme between Technical University of Munich and National Technical University of Athens.

References

1. Harner T, Bartkow M, Holoubek I, Klanova J, Wania F, Gioia R, Moeckel C, Sweetman A J, Jones K C. *Environmental Pollution* 2006; 144:361
2. Partyka M, Zabiegala B, Namiesnik J. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 2007; 37:51
3. León VM, Álvarez B, Cobollo MA, Muñoz S, Valor I. *Journal of Chromatography A* 2003; 999:91
4. Vrana B, Pasche A, Popp P. *Environmental Pollution* 2006; 144:296