

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**“ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΣΥΝΔΥΑΣΤΙΚΗΣ
ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΑΕΡΙΑΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ
ΥΨΗΛΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΜΕ ΔΙΔΥΜΗ
ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ
ΤΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΟΞΙΝΩΝ ΚΑΙ
ΦΟΥΡΑΝΙΩΝ ΣΕ ΑΕΡΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ”**

ΤΣΟΓΚΑ ΑΘΑΝΑΣΙΑ

Ηράκλειο, Απρίλιος 2001

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διαδικασιών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης υπό την επιστημονική ευθύνη του καθηγητή κ. Ευριπίδη Στεφάνου, τον οποίο ευχαριστώ για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντας την παρούσα εργασία.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας του πανεπιστημίου Κρήτης που με δέχθηκε ως μεταπτυχιακή φοιτήτρια, καθώς και τους καθηγητές του προγράμματος Επιστήμες και Μηχανικές Περιβάλλοντος και ιδιαίτερα τον καθηγητή κ. Νίκο Μιχαλόπουλο και την καθηγήτρια κ. Μαρία Κανακίδου, που δέχθηκαν με ευχαρίστηση να συμμετάσχουν στην εισηγητική επιτροπή.

Ευχαριστώ επίσης τον υποψήφιο διδάκτορα Μαυόλη Μανδαλάκη για την βοήθεια του στα πρώτα μου βήματα στο εργαστήριο, καθώς και τον υποψήφιο διδάκτορα Μαυόλη Τσαπάκη, Δρ. Αντώνη Κουβαράκη και τη μεταπτυχιακή φοιτήτρια Βούλα Πολυμενάκου για την βοήθεια τους στις δειγματοληψίες. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Υποψήφιο διδάκτορα Κουβαράκη Γιώργο και το μεταπτυχιακό Μιχάλη Βρεκούση από το εργαστήριο του κ. Μιχαλόπουλου και της κ. Κανακίδου αντίστοιχα, για την άφογη συνεργασία και για την προσφορά τους να με μεταφέρουν στη Φινοκαλιά, προκειμένου να συλλέξω τα δείγματα μου.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα το Βασίλη Παπαδημητρίου για την πολύτιμη βοήθεια του καθόλη τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής μου, καθώς και για την ηθική και ψυχολογική του συμπαράσταση κατά τη διάρκεια της συγγραφής της.

Τέλος ευχαριστώ θερμά τους γονείς μου Σταύρο και Λίτσα, την αδερφή μου Μάντυ και ιδιαίτερα τον παππού μου Θεοφάνη για την συνεχή ευθάρρυνση και οικονομική στήριξη όλα αυτά τα χρόνια.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΜΕΡΟΣ Ι. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΔΙΟΞΙΝΕΣ ΚΑΙ ΦΟΥΡΑΝΙΑ	1
1.1 Εισαγωγή	1
1.2 Γενικά Χαρακτηριστικά Διοξινών	3
1.3 Φυσικοχημικές Ιδιότητες	5
1.3.1 Υδατοδιαλυτότητα	5
1.3.2 Τάση Ατμών	6
1.3.3 Σταθερά Νόμου Henry	7
1.3.4 Συντελεστής Κατανομής Οκτανόλης/Νερού	7
1.3.5 Συντελεστής Κατανομής Οργανικού Άνθρακα	8
1.3.6 Κβαντική Απόδοση Φωτονίων	8
1.4 Πηγές PCDD/Fs	10
1.5 Άνθρωπος-PCDD/Fs	17
1.6 Τοξικότητα-Επιδράσεις στην Υγεία	20
1.7 Στρατηγικές Ελέγχου Εκπομπών PCDD/Fs από Καυστήρες Δημοτικών Αποβλήτων	24
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 PCDD/Fs ΣΤΟΝ ΑΕΡΑ	28
2.1 Εισαγωγή	28
2.2 Αέρια/Σωματιδιακή Κατανομή	29
2.2.1 Σωματιδιακή Ύλη Ατμόσφαιρας	30
2.2.2 Πειραματικός Προσδιορισμός Κατανομής V/P	33
2.2.3 Θεωρητικές Μελέτες Προσδιορισμού λόγου V/P	37

2.3	Φυσικές Διαδικασίες Απομάκρυνσης.....	40
2.3.1	Υγρή Εναπόθεση.....	41
2.3.1.1	Υγρή Εναπόθεση Αερίων	42
2.3.1.2	Υγρή Εναπόθεση Σωματιδίων	44
2.3.2	Ξηρή Εναπόθεση.....	46
2.3.2.1	Ξηρή Εναπόθεση Σωματιδίων	48
2.3.2.2	Ξηρή Εναπόθεση Αερίων	50
2.4	PCDD/Fs στην Τροπόσφαιρα.....	50
2.4.1	Τροποσφαιρικό Όζον.....	52
2.4.2	Ρίζες Υδροξυλίου στην Τροπόσφαιρα.....	53
2.4.3	Νιτρικές Ρίζες στην Τροπόσφαιρα.....	55
2.4.4	Όζον-PCDD/Fs στην Τροπόσφαιρα.....	56
2.4.5	Ρίζες Υδροξυλίου-PCDD/Fs στην Τροπόσφαιρα.....	56
2.4.6	Νιτρικές Ρίζες-PCDD/Fs στην Τροπόσφαιρα.....	60
2.4.7	Ατμοσφαιρικός Χρόνος Ζωής.....	61
2.4.8	Φωτόλυση.....	64
2.5	Επίπεδα PCDD/Fs στον Αέρα.....	66

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΕΘΟΔΩΝ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ ΚΑΙ

ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΤΩΝ PCDD/Fs ΣΕ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ.....72

3.1	Εμπλουτισμός-Εισαγωγή.....	72
3.2	Εκχύλιση.....	72
3.3	Χρωματογραφία Ανοιχτής Στήλης.....	75
3.3.1	Πηκτή Διοξειδίου του Πυριτίου.....	75
3.3.2	Οξείδιο του Αλουμινίου.....	76
3.3.3	Ενεργός Άνθρακας	77

3.4	Διαχωρισμός HPLC	79
3.5	Ανίχνευση–Εισαγωγή	82
3.5.1	Αέρια Χρωματογραφία	83
3.5.1.1	Ανιχνευτής Σύλληψης Ηλεκτρονίων	85
3.5.1.2	Φασματόμετρο Μάζας	86
3.5.1.2.1	Φασματομετρία Μάζας Χαμηλής Ανάλυσης	92
3.5.1.2.2	Φασματομετρία Μάζας Υψηλής Ανάλυσης	92
3.5.1.2.3	Δίδυμη Φασματομετρία Μάζας	93

ΜΕΡΟΣ ΙΙ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ 97

4.1	Πειραματική Τεχνική	97
4.2	Οργανολογία	97
4.2.1	Αέριος Χρωματογράφος	98
4.2.2	Γραμμή Μεταβίβασης	98
4.2.3	Φασματογράφος Μάζας	99
4.2.3.1	Θάλαμος Ιονισμού	102
4.2.3.2	Αναλυτής Μαζών	104
4.2.3.3	Σύστημα Ανίχνευσης	109
4.2.3.4	Σύστημα Εκκένωσης	110
4.3	Βαθμονόμηση Φασματογράφου Μάζας	111
4.4	Βελτιστοποίηση Μεθόδου Ανάλυσης PCDD/Fs	111
4.4.1	Πειραματική Διαδικασία	112
4.4.1.1	Υλικά	112
4.4.1.2	GC–ITMS	113

4.4.1.3	Ταυτοποίηση PCDD/Fs–Προσδιορισμός Πρόδρομων και Θυγατρικών Ιόντων.....	114
4.4.1.4	Προσδιορισμός Βέλτιστης Τιμής Θερμοκρασίας Θαλάμου Ιονισμού.....	115
4.4.1.5	Προσδιορισμός Βέλτιστης Τιμής q.....	116
4.4.1.6	Προσδιορισμός Βέλτιστης Τιμής Δυναμικού Διέγερσης μέσω Συντονισμού.....	117
4.4.1.7	Προσδιορισμός Βέλτιστης Τιμής Χρόνου Απομόνωσης.....	118
4.4.1.8	Προσδιορισμός Βέλτιστης Τιμής Χρόνου Διέγερσης.....	118
4.4.1.9	Προσδιορισμός Ορίου Ανίχνευσης ITMS και Αναπαγωγής των Μετρήσεων.....	118
4.5	Μέθοδος Εμπλουτισμού–Ανάκτηση–Τυφλά Δείγματα.....	119
4.5.1	Πειραματική Διαδικασία – Εφαρμογή Μεθόδου TO-9 ^A – Προσδιορισμός Ανάκτησης.....	120
4.5.1.1	Εκχύλιση.....	120
4.5.1.2	Καθαρισμός Οξέος/Βάσης.....	121
4.5.1.3	Προετοιμασία και Καθαρισμός με στήλες Silica και Αλουμίνας.....	122
4.5.1.4	Προετοιμασία και Καθαρισμός με στήλη Ενεργού Άνθρακα.....	123
4.5.1.5	Προσδιορισμός Ανάκτησης Μεθόδου με Χρήση GC–ITMS.....	123
4.5.2	Πειραματική Διαδικασία Ανάλυσης Τυφλών Δειγμάτων.....	124
4.6	Ανάλυση PCDD/Fs σε Δείγματα Αέρα.....	125
4.6.1	Δειγματοληψία.....	126
4.6.2	Ανάλυση Δειγμάτων.....	128

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ–ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ..... 129

5.1	Βελτιστοποίηση Μεθόδου Ανάλυσης PCDD/Fs.....	129
5.1.1	Χρόνοι Κατακράτησης των PCDD/Fs–Προσδιορισμός Θυγατρικών Ιόντων.....	129

5.1.2	Προσδιορισμός Βέλτιστης Τιμής Θερμοκρασίας.....	139
5.1.3	Προσδιορισμός Βέλτιστης Τιμής Παραμέτρου q	143
5.1.4	Προσδιορισμός Βέλτιστης Τιμής Δυναμικού Διέγερσης.....	146
5.1.5	Προσδιορισμός Βέλτιστης Τιμής Χρόνου Απομόνωσης.....	147
5.1.6	Προσδιορισμός Βέλτιστης Τιμής Χρόνου Διέγερσης.....	149
5.1.7	Προσδιορισμός Ορίου Ανίχνευσης και Γραμμικότητας ITMS.....	151
5.2	Ανάκτηση–Τυφλά Δείγματα.....	153
5.2.1	Προσδιορισμός Ανάκτησης Μεθόδου TO–9A–Υπολογισμός Ορίου Ανίχνευσης Μεθόδου	153
5.2.2	Προσδιορισμός Συγκεντρώσεων PCDD/Fs σε Τυφλά Δείγματα.....	156
5.3	PCDD/Fs στον Αέρα.....	157
5.3.1	Ανάλυση Δειγμάτων Αέρα	157
5.3.2	1 ^ο Δείγμα–Σταθμός Πυροσβεστικής Υπηρεσίας.....	158
5.3.3	2 ^ο Δείγμα–Θησείο.....	159
5.3.4	3 ^ο Δείγμα–Πεντέλη.....	161
5.3.5	4 ^ο Δείγμα–Υμητός.....	162
5.3.6	5 ^ο Δείγμα–Πανεπιστήμιο.....	164
5.3.7	6 ^ο Δείγμα–Φινοκαλιά.....	165
5.3.8	7 ^ο Δείγμα–Φινοκαλιά.....	167
5.3.9	8 ^ο Δείγμα–Σταθμός Πυροσβεστικής Υπηρεσίας.....	168
5.3.10	9 ^ο Δείγμα–Μάλια.....	170
5.3.11	10 ^ο Δείγμα–ΠΕΠΑΓΝΗ.....	172
5.3.12	Κατανομή Μεταξύ Αέρας και Σωματιδιακής Φάσης.....	173

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....183

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

ΣΤΟΧΟΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η παρουσία διοξινών στο περιβάλλον άρχισε να απασχολεί την ανθρωπότητα στα μέσα περίπου του 20^{ου} αιώνα, όταν πρωτοταυτοποιήθηκαν ως παραπροϊόντα ατελούς καύσης πολυχλωριωμένων υδρογονανθράκων. Παρά ταύτα η έκταση της επικινδυνότητας τους δεν απασχόλησε την επιστημονική κοινότητα, παρά μόνο τις δύο τελευταίες δεκαετίες του αιώνα που διανύσαμε, όταν και διαπιστώθηκε η μεγάλη τοξικότητα τους, που τις καθιέρωσε ως τις τοξικότερες χημικές ενώσεις, που απαντώνται στη φύση. Επειδή ακριβώς, οι διοξίνες αποτελούν πεδίο πρόσφατων μελετών, οι μελέτες που έχουν διεξαχθεί είναι λίγες και τα βιβλιογραφικά δεδομένα σκεδασμένα. Ως εκ τούτου, ο πρώτος στόχος της παρούσας διατριβής ήταν η περισυλλογή και η παρουσίαση αντιπροσωπευτικών μελετών, από διαθέσιμα βιβλιογραφικά δεδομένα, προκειμένου να συγκροτηθεί, κατά το δυνατόν, μία ευκρινής εικόνα για την ύπαρξη, τη δράση και τις επιπτώσεις των διοξινών στον άνθρωπο και στο περιβάλλον.

Ένας επιπρόσθετος λόγος, για τον οποίο οι μελέτες των διοξινών είναι περιορισμένες σχετίζεται με τις τεχνικές υψηλής ανάλυσης που απαιτούνται, προκειμένου να είναι εφικτός ο ποσοτικός προσδιορισμός των ιχνοποσοτήτων στις οποίες συναντώνται. Η καταλληλότερη, ίσως, αναλυτική τεχνική για υψηλής ακρίβειας μετρήσεις είναι ο συνδυασμός της αέριας χρωματογραφίας υψηλής ανάλυσης και της φασματομετρίας μάζας υψηλής ανάλυσης (HRGC/HRMS), η οποία όμως συνοδεύεται από χαρακτηριστικά υψηλό κόστος, αγοράς και συντήρησης, που καθιστά σε πολλές περιπτώσεις την εφαρμογή της απαγορευτική. Μία εναλλακτική τεχνική, που δύναται να χρησιμοποιηθεί για την αξιόπιστη ανάλυση των διοξινών και χαρακτηρίζεται από χαμηλό συγκριτικά κόστος, είναι ο συνδυασμός της αέριας χρωματογραφίας υψηλής ανάλυσης και η δίδυμη φασματομετρία μάζας (HRGC/MS/MS), αφού πρώτα ρυθμιστούν και επιλεγούν οι κατάλληλες οργανολογικές παράμετροι, ώστε να εξασφαλιστεί το απαιτούμενο όριο ανίχνευσης. Ο δεύτερος και σημαντικότερος στόχος της παρούσας διατριβής ήταν η βελτιστοποίηση των οργανολογικών παραμέτρων ενός τετραπολικού φίλτρου μαζών με παγίδα ιόντων, που χρησιμοποιήθηκε ως ανιχνευτής του αέριου χρωματογράφου (HRGC), αποσκοπώντας στην αύξηση της ευαισθησίας και στην

ελαχιστοποίηση του ορίου ανίχνευσης, καταστρώντας ταυτόχρονα δυνατή την ανίχνευση και ανάλυση διοξινών με παρεμφερή αξιοπιστία και συγχρόνως χαμηλότερο κόστος.

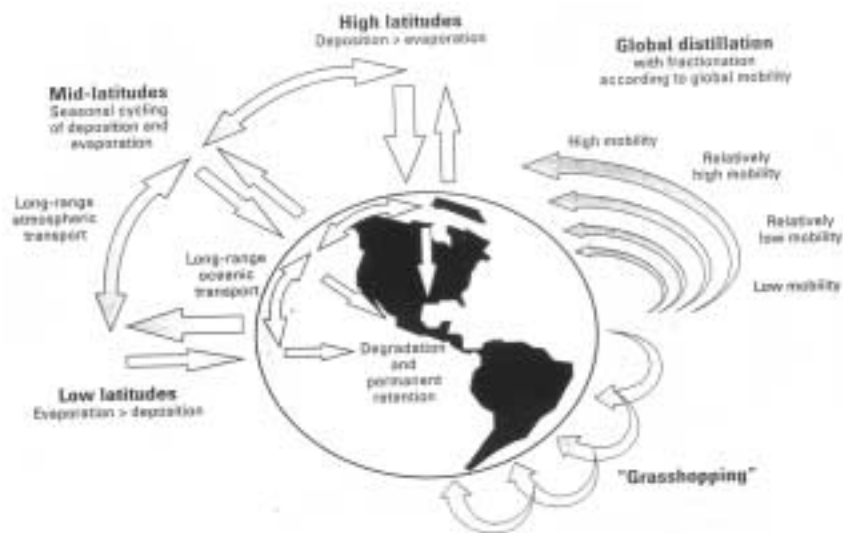
Τελειώνοντας, ο τρίτος στόχος της μελέτης ήταν η ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός των διοξινών, χρησιμοποιώντας τις βελτιωμένες οργανολογικές παραμέτρους, όπως προέκυψαν στο στάδιο της βελτιστοποίησης, σε δείγματα αέρα που συλλέχθηκαν από διάφορες περιοχές της Αθήνας και της Κρήτης. Η συγκεκριμένη εργασία αποτελεί την πρώτη μελέτη διοξινών στην Ελλάδα, ενώ πρέπει να σημειωθεί ότι για τον εμπλουτισμό των διοξινών στα δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η προτεινόμενη από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής (EPA) μέθοδος¹⁹² TO-9A.

ΜΕΡΟΣ Ι. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ

1. ΔΙΟΞΙΝΕΣ ΚΑΙ ΦΟΥΡΑΝΙΑ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Μία ευρεία κατηγορία ενώσεων γνωστή ως Ανθεκτικοί Οργανικοί Ρυπαντές (Persistent Organic Pollutants, POPs) έχει συγκεντρώσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών τα τελευταία χρόνια. Πρόκειται για μία ομάδα ενώσεων με μεγάλη αντοχή στις βιολογικές, φυσικές και γεωχημικές διεργασίες, οι οποίες είναι υπεύθυνες για την αποικοδόμηση των περισσότερων οργανικών ενώσεων. Οι POPs βιοσυσσωρεύονται διαμέσου της τροφικής αλυσίδας και επιφέρουν σωρεία αρνητικών επιδράσεων, τόσο στον άνθρωπο, όσο και στο περιβάλλον. Οι POPs χαρακτηρίζονται από μεγάλους χρόνους παραμονής στο περιβάλλον, ενώ λόγω της σχετικής πτητικότητάς τους μπορούν να εξατμίζονται και να μεταφέρονται μέσω της ατμόσφαιρας σε μεγάλες αποστάσεις. Συγκεκριμένα έχει προταθεί¹ ότι οι διάφοροι POPs αφού εξατμιστούν στις θερμότερες περιοχές του πλανήτη μεταφέρονται μέσω των ανέμων προς τις πιο ψυχρές περιοχές. Εκεί λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας συμπυκνώνονται πάνω σε αιωρούμενα σωματίδια και μέσω διαφόρων μηχανισμών εναπόθεσης τους κατακρημνίζουν στους ωκεανούς και τους πάγους όπου και εγκλωβίζονται. Η παραπάνω διεργασία μπορεί να μη συμβαίνει σε ένα στάδιο, αλλά μέσω μίας σειράς μεταπηδήσεων (Grass-Hopping) των ουσιών από τις πιο ζεστές προς τις πιο κρύες περιοχές (Σχ-1). Επιπλέον οι πτητικότερες των ενώσεων, που παραμένουν στην αέρια φάση, είναι ικανές να μεταφέρονται με μεγαλύτερη ταχύτητα και σε μεγαλύτερες αποστάσεις. Στην κατηγορία των POPs εμπεριέχονται κυρίως φυτοφάρμακα και εντομοκτόνα (DDT, Aldrin, Dieldrin, Endrin, Chlordane, Heptachlor, Toxaphene), πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), πολυχλωριωμένες διβένζο-p-διοξίνες (PCDDs) και πολυχλωριωμένα διβενζοφουράνια (PCDFs).



Σχ-1 Σχηματική απεικόνιση της παγκόσμιας απόσταξης και κλασματικοποίησης και του φαινομένου 'grass-hopping'

Ο όρος 'Διοξίνη' αναφέρεται σε μία ομάδα χλωριωμένων χημικών ενώσεων οι οποίες συναντώνται σπανιότατα στη φύση ενώ ένα πολύ σημαντικό κλάσμα αυτών προέρχεται από ανθρωπογενείς πηγές.

Οι διοξίνες άρχισαν να συσσωρεύονται στο περιβάλλον στις αρχές του εικοστού αιώνα όταν ερευνητής της εταιρείας 'Dow Chemical', στο Midland του Michigan, ανακάλυψε έναν τρόπο διάσπασης του βρώσιμου αλατιού (NaCl), σε άτομα χλωρίου και νατρίου, με συνέπεια την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων ελευθέρων ατόμων χλωρίου. Αρχικά η εταιρεία θεώρησε ότι πρόκειται για άχρηστα και επικίνδυνα απόβλητα. Σύντομα όμως βρέθηκε ένας τρόπος μετατροπής τους σε χρήσιμα προϊόντα κατά την προσκόλληση των ατομικών χλωρίων σε διάφορους πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες. Έτσι κατά τη διάρκεια των δεκαετιών του 1930 και 1940 δημιουργήθηκε μία τεράστια οικογένεια ενώσεων, γνωστή ως 'Χλωριωμένοι Υδρογονάνθρακες'. Οι νέες αυτές ενώσεις αποτέλεσαν, με τη σειρά τους, έναυσμα για το σχηματισμό πολλών από τους σημερινούς διαλύτες, πλαστικών και φυτοφαρμάκων. Ωστόσο, επίσης γρήγορα, συνειδητοποιήθηκε ότι κατά την χημική επεξεργασία και την καύση των χλωριωμένων υδρογονανθράκων ελευθερώνονταν ανεπιθύμητα παραπροϊόντα, τα γνωστά ως διοξίνες, οι οποίες αργότερα χαρακτηρίστηκαν ως η πιο τοξική ομάδα ενώσεων που έχει μέχρι σήμερα αναλυθεί.

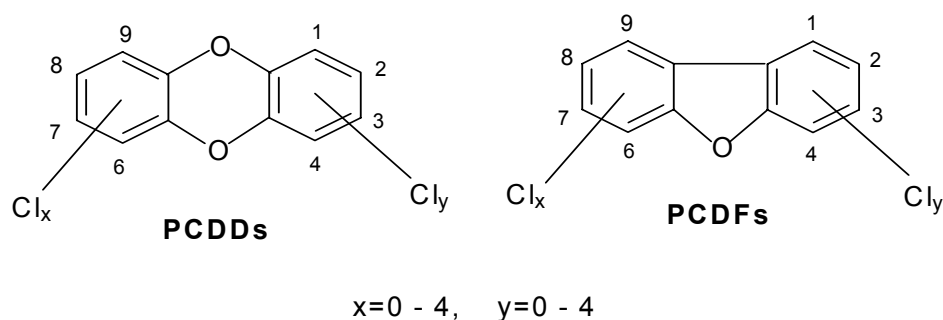
Παρά το γεγονός ότι οι βιομηχανίες και η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency, EPA), των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής, είχαν επίγνωση της πιθανής επικινδυνότητας των διοξινών, τουλάχιστον

από τα τέλη της δεκαετίας του 1970, δεν προέβηκαν στη λήψη κάποιων μέτρων. Κίνητρο για τη μελέτη των διοξινών αποτέλεσε η πίεση που άσκησαν στην ΕΡΑ μία βιομηχανία χαρτιού και μία Εμπορική Εταιρεία (Chlorine Council), προκειμένου να πετύχουν μείωση των επιτρεπτών ορίων των διοξινών, που είχαν οριστεί την εποχή εκείνη (1991). Η δράση αυτή είχε ως συνέπεια την επανεξέταση της τοξικότητας των διοξινών από την ΕΡΑ, τον Σεπτέμβρη του 1994, και τον χαρακτηρισμό τους ως επικίνδυνες ενώσεις για την ανθρώπινη υγεία.

Η σχετική σταθερότητα και υδροφοβικότητα των διοξινών, που συμβάλλουν σημαντικά στην τάση τους για βιοσυσώρευση κατέστησαν επιβεβλημένη την εκτεταμένη μελέτη της συγκεκριμένης κατηγορίας ενώσεων, ενώ τα τελευταία χρόνια σχετικές έρευνες απασχολούν πολλές ομάδες επιστημόνων. Το γεγονός ότι αρκετά μέλη της οικογένειας αυτής είναι τοξικά, ακόμα και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, αύξησε την επικινδυνότητά τους, ενώ ταυτόχρονα ενίσχυσε το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας, δρομολογώντας μελέτες που θα βοηθούσαν στην κατανόηση της συμπεριφοράς τους στο περιβάλλον.

1.2 ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΔΙΟΞΙΝΩΝ

Οι PCDD/Fs ανήκουν στην κατηγορία των αλογονωμένων αρωματικών υδρογονανθράκων και χαρακτηρίζονται από τη δομή του τριπλού δακτυλίου, που συμπεριλαμβάνει δύο βενζολικούς δακτυλίους ενωμένους με έναν τρίτο, ο οποίος περιέχει οξυγόνο. Στην περίπτωση των διοξινών οι βενζολικοί δακτύλιοι ενώνονται με ένα ζευγάρι ατόμων οξυγόνου, ενώ στην περίπτωση των φουρανίων μεσολαβεί ένα άτομο οξυγόνου. Οι σχετικές δομές τους παριστάνονται στο σχήμα (Σχ-2).



Σχ-2 Σχηματική απεικόνιση των δομών των διοξινών (PCDDs) και των φουρανίων (PCDFs)

Η οικογένεια των διοξινών αποτελείται από 75 διαφορετικά μέλη πολυχλωριωμένων διβένζο-p-διοξινών (Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, PCDDs) και από 135 διαφορετικά μέλη πολυχλωριωμένων διβενζοφουρανίων (Polychlorinated dibenzofurans, PCDFs), τα οποία περιέχουν από 1-8 άτομα χλωρίου στο μόριο τους, όπως φαίνεται στον πίνακα [Π-1]. Η έρευνα των PCDD/Fs, ωστόσο, επικεντρώνεται στις ομόλογες ομάδες με 4-8 άτομα χλωρίου, εφόσον μέλη με μικρότερο βαθμό χλωρίωσης δεν έχουν ανιχνευθεί στους ανθρώπινους ιστούς. Ιδιαίτερης τοξικολογικής σημασίας είναι τα 2,3,7,8-υποκατεστημένα μέλη με πιο τοξικό την 2,3,7,8 TCDD.

Αριθμός Ατόμων Χλωρίου	Διοξίνες/Φουράνια	Αριθμός μελών Διοξινών	Αριθμός μελών Φουρανίων
1	Mono-CDD/F	2	4
2	Di-CDD/F	10	16
3	Tri-CDD/F	14	28
4	Tetra-CDD/F	22	38
5	Penta-CDD/F	14	28
6	Hexa-CDD/F	10	16
7	Hepta-CDD/F	2	4
8	Octa-CDD/F	1	1

Π-1 Αριθμός μελών διοξινών και φουρανίων ανάλογα με τον βαθμό χλωρίωσης

Για την απλοποίηση των δεδομένων έχει αναπτυχθεί ένα σύστημα, βασισμένο στα ισοδύναμα τοξικότητας (Toxic Equivalents, TEQs), τα οποία προκύπτουν ως το γινόμενο της συγκέντρωσης του κάθε μέλους με τον αντίστοιχο παράγοντα τοξικότητας (Toxic Equivalent Factor, TEF). Ο παράγοντας αυτός (TEF) συσχετίζει την τοξικότητα κάθε μέλους με την αντίστοιχη της πλέον τοξικής 2,3,7,8 TCDD, της οποίας ο TEF λαμβάνεται ίσος με τη μονάδα. Στον πίνακα [Π-2] παρατίθενται οι τιμές των TEF των 2,3,7,8-υποκατεστημένων PCDD/Fs.

PCDDs	TEF	PCDFs	TEF
2,3,7,8-TCDD	1.00	2,3,7,8-TCDF	0.10
1,2,3,7,8-PeCDD	0.50	1,2,3,7,8-PeCDF	0.05
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	2,3,4,7,8-PeCDF	0.5
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1
OCDD	0.001	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01
		OCDF	0.001

Π-2 Παράγοντες Ισοδύναμων Τοξικότητας για τα 2,3,7,8-υποκατεστημένα μέλη των PCDD/Fs

1.3 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Η γνώση των φυσικών και των χημικών ιδιοτήτων είναι σημαντική για την κατανόηση και την μοντελοποίηση της μεταφοράς και των μετασχηματισμών των PCDD/Fs στο περιβάλλον. Οι κρίσιμες φυσικοχημικές ιδιότητες για την κατανόηση της περιβαλλοντικής συμπεριφοράς τους φαίνεται να είναι η υδατοδιαλυτότητα (Water Solubility, WS), η τάση ατμών (Vapor Pressure, VP), ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης/νερού (k_{ow}), ο συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα (k_{oc}) και η κβαντική απόδοση (Photo Quantum Yield). Ο λόγος VP/WS μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της σταθεράς του νόμου του Henry (H_c), όταν η τάση ατμών και η υδατοδιαλυτότητα αναφέρονται στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και στην ίδια φυσική κατάσταση. Η σταθερά H_c αποτελεί μία ένδειξη της κατανομής μίας ένωσης μεταξύ ατμοσφαιρικής και υδατικής φάσης.

Αποσκοπώντας στην αύξηση και στη βελτιστοποίηση των πληροφοριών που σχετίζονται με τα χαρακτηριστικά των φυσικοχημικών ιδιοτήτων, διεξήχθη εκτεταμένη μελέτη και επιλέχθηκαν, κατόπιν αξιολόγησης της βιβλιογραφίας, οι πιο αντιπροσωπευτικές τιμές για την κάθε ιδιότητα.

Οι ιδιότητες μεταξύ των μελών διαφοροποιούνται ανάλογα με το βαθμό και τη θέση χλωρίωσης και έχουν πραγματοποιηθεί περιορισμένες μελέτες για τον προσδιορισμό τους. Γενικά οι συγκεκριμένες ενώσεις χαρακτηρίζονται από χαμηλές τιμές υδατοδιαλυτότητας και μεγάλους συντελεστές k_{ow} . Το γεγονός αυτό αιτιολογεί την αυξημένη κατανομή των PCDD/Fs στο έδαφος και τα ιζήματα, καθώς και τη δυσκολία εισόδου τους στην υδατική φάση. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των PCDD/Fs αποτελούν κρίσιμης σημασίας παραμέτρους, τόσο για την κατανόηση της γενικής συμπεριφοράς τους, όσο και για την τελική μορφή με την οποία συναντώνται στο περιβάλλον.

1.3.1 Υδατοδιαλυτότητα (Water Solubility, WS)

Ελάχιστες είναι οι μετρήσεις που σχετίζονται με την υδατοδιαλυτότητα και συνεπώς τα διαθέσιμα δεδομένα στη βιβλιογραφία είναι περιορισμένα. Κατόπιν συγκέντρωσης^{3,16} όλων των τιμών που έχουν δημοσιευθεί στη βιβλιογραφία, για την

ίδια διοξίνη, αναφέρθηκε ότι κυμαίνονται από 7.9 – 483 ng/L, με πιο αντιπροσωπευτική τιμή υδατοδιαλυτότητας την 19.3 ng/L, η οποία αποτελεί τη πλέον χρησιμοποιούμενη τιμή² για διάφορες τεχνικές.

Μετρήσεις υδατοδιαλυτότητας με τη χρήση τεχνικών συνδυασμένης αέριας χρωματογραφίας με φασματομετρία μάζας και υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης, οι οποίες αναφέρονται σε μία σειρά 2,3,7,8 – υποκατεστημένων φουρανίων και διοξινών^{4,5,6} (2,3,7,8–TCDF, 2,3,4,7,8–PeCDF, 1,2,3,6,7,8–HxCDF, 1,2,3,4,7,8–HxCDF, 1,2,3,4,6,7,8–HpCDF, 1,2,3,4,7,8–HxCDD, 1,2,3,4,6,7,8–HpCDD, OCDD), υπέδειξαν μείωση της υδατοδιαλυτότητας αυξάνοντας το βαθμό χλωρίωσης.

Εξαιτίας του περιορισμένου αριθμού μελετών, οι τιμές υδατοδιαλυτότητας για μέλη που δεν υπάρχουν βιβλιογραφικά δεδομένα, εκτιμώνται με τη μέθοδο της μέσης τιμής, με σημείο αναφοράς την ομόλογη ομάδα, στην οποία ανήκουν.

1.3.2 Τάση Ατμών (Vapor Pressure, VP)

Περιορισμένες είναι και οι βιβλιογραφικά αναφερόμενες μελέτες που σχετίζονται με την τάση ατμών των PCDD/Fs ενώ η πλειοψηφία των υπάρχουσων αναφέρεται στα 2,3,7,8 – υποκατεστημένα μέλη.

Κατόπιν συγκέντρωσης των δημοσιευμένων δεδομένων για τη 2,3,7,8– TCDD, επιλέχθηκε ως αντιπροσωπευτική τιμή^{7,8} η 1.5×10^{-9} mmHg και αναφέρεται σε θερμοκρασία δωματίου. Από την ίδια μελέτη επιλέχθηκαν από τον Mackay και τους συνεργάτες του³, για την OCDD και OCDF οι αντίστοιχες πειραματικές τιμές, οι οποίες ήταν 8.25×10^{-13} mmHg και 3.75×10^{-12} mmHg.

Σε πειράματα που διεξήχθησαν με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας τριχοειδούς στήλης μετρήθηκε η τάση ατμών διαφόρων μελών διοξινών και φουρανίων, γνωστή ως τάση ατμών υπόψυχρων υγρών (subcooled liquid vapor pressures), η οποία ακολούθως μετατράπηκε σε τάση ατμών στερεής φάσης (solid-phase vapor pressure). Οι τιμές των τελευταίων κυμαίνονταν από 2.16×10^{-12} – 9.48×10^{-10} mmHg, για τις διοξίνες και από 1.07×10^{-10} – 8.96×10^{-9} mmHg για τα φουράνια⁹. Εκτεταμένες μελέτες της ερευνητικής ομάδας του Rordorf, με τη χρήση τεχνικών συσχέτισης οδήγησαν στον προσδιορισμό της τάσης ατμών για 15 μέλη

διοξινών και 55 μέλη φουρανίων Οι συγκεκριμένες τιμές επιλέχθηκαν αργότερα, ως οι πιο αξιόπιστες και παρατίθενται στον πίνακα.[Π-4]

Για μέλη, που δεν υπάρχουν διαθέσιμα βιβλιογραφικά δεδομένα, σχετικά με την τάση ατμών τους, εφαρμόζεται η μέθοδος μέσης τιμής της ομόλογης ομάδας (Παράγραφος 1.3.1).

1.3.3 Σταθερά του Νόμου του Henry (Henry's Low Constant, H_c)

Άμεσες μετρήσεις της σταθεράς H_c έχουν πραγματοποιηθεί μόνο για δύο μέλη διοξινών, την 1,2,3,4- TCDD¹⁰ και την 1,3,6,8- TCDD¹¹ και οι τιμές που προέκυψαν ήταν ίσες με $1.99 \times 10^{-5} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$ $6.81 \times 10^{-5} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$, αντίστοιχα και θεωρήθηκαν οι πιο αντιπροσωπευτικές. Άλλες τιμές αυτών, που αναφέρονται στη βιβλιογραφία έχουν προκύψει με τη βοήθεια της τεχνικής υπολογισμού του λόγου VP/WS και της τεχνικής συσχέτισης δομής και δραστηριότητας. Τέλος για τα μέλη που δεν υπάρχουν τιμές στη βιβλιογραφία εφαρμόζεται η μέθοδος της μέσης τιμής της ομόλογης ομάδας (Παράγραφος 1.3.1).

1.3.4 Συντελεστής Κατανομής Οκτανόλης / Νερού (k_{ow})

Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης/νερού αποτελεί κρίσιμη παράμετρο, για τη βιοσυσώρευση των PCDDF/s. Συνήθως, αναφέρεται με τη μορφή $\log k_{ow}$ και ως πλέον αξιόπιστη τιμή, από τις πειραματικές μελέτες¹²⁻¹⁴ που έχουν διεξαχθεί έχει επιλεγεί από την EPA¹⁶ η προτεινόμενη από τον Marple και τους συνεργάτες του¹², η οποία είναι 6.64. Πιο πρόσφατες αξιολογήσεις των μετρούμενων και εκτιμώμενων τιμών του $\log k_{ow}$, υπέδειξαν ως αντιπροσωπευτικότερη τιμή για την 2,3,7,8- TCDD την 6.80³. Αξιοσημείωτη είναι η ερευνητική εργασία του Sijm και των συνεργατών του με τη χρήση της μεθόδου αργής ανάδευσης¹⁵, από την οποία προέκυψαν τιμές του $\log k_{ow}$ για 73 μέλη διοξινών και φουρανίων με το εύρος τους να κυμαίνεται από 6.10-7.92.

Κατόπιν συγκέντρωσης όλων των μετρούμενων και εκτιμώμενων τιμών, που αντιστοιχούσαν σε 8 τέτρα-όκτα χλωριωμένα μέλη διοξινών και σε 7 τέτρα-όκτα

χλωριωμένα μέλη φουρανίων, επιλέχθηκαν³ οι πιο αξιόπιστες τιμές για 8 μέλη από τα πρώτα και 5 από τα δεύτερα, οι οποίες φαίνονται στον πίνακα [Π-4]. Για τα μέλη που δεν υπάρχουν τιμές στη βιβλιογραφία εφαρμόζεται η μέθοδος της μέσης τιμής της ομόλογης ομάδας (Παράγραφος 1.3.1).

Συμπερασματικά συντελεστές κατανομής οκτανόλης / νερού εντός του εύρους των τιμών που αναφέρθηκαν υποδεικνύουν ότι οι PCDD/Fs παρουσιάζουν την τάση να προσροφούνται ισχυρά στα οργανικά συστατικά του εδάφους και συνακόλουθα έχουν τη δυνατότητα να βιοσυσσωρεύονται στους οργανισμούς, με τους οποίους έρχονται σε επαφή.

1.3.5 Συντελεστής κατανομής Οργανικού Άνθρακα (k_{oc})

Ο συντελεστής κατανομής k_{oc} χρησιμοποιείται τόσο για την εκτίμηση του συντελεστή προσρόφησης, ο οποίος περιγράφει την κατανομή των ρυπαντών μεταξύ των ιζημάτων και της στήλης του νερού, όσο και για την εκτίμηση της συγκέντρωσης των ρυπαντών στις ρίζες των φυτών, τα οποία αναπτύσσονται σε ρυπασμένο χώμα.

Αποσκοπώντας στον προσδιορισμό του $\log k_{oc}$ έχουν χρησιμοποιηθεί ποικίλες τεχνικές¹⁷⁻²¹ και με κατάλληλες μεταβολές συνθηκών και σύστασης, με τις περισσότερες όμως, να αναφέρονται στην 2,3,7,8-TCDD. Από την πληθώρα των μελετών επιλέχθηκαν, από την EPA¹⁶, ως πιο αντιπροσωπευτικές οι τιμές 6.4 και 6.66. Για τα υπόλοιπα μέλη των διοξινών και των φουρανίων δεν έχουν επιλεγεί καθοριστικές τιμές εξαιτίας των περιορισμένων δεδομένων που είναι διαθέσιμα στη βιβλιογραφία.

1.3.6 Κβαντική Απόδοση Φωτονίων (Photo Quantum Yield)

Οι κβαντικές αποδόσεις φωτονίων, δηλαδή οι ικανοποιητικές ημιποσοτικές μετρήσεις της ικανότητας φωτομετασχηματισμού μίας ένωσης, έχουν πραγματοποιηθεί για διάφορα μέλη των PCDD/Fs, συνήθως σε διάλυμα νερού / ακετονιτριλίου και για ακτινοβολία μήκους κύματος 313 nm (Π 1.3.6.1). Εξαιρέσεις αποτελούν δύο μεμονωμένες μετρήσεις. Η πρώτη έλαβε χώρα στην αέρια φάση²³, ενώ η δεύτερη σε μείγμα βουτανόλης / δεκανίου²². Στην τελευταία μάλιστα,

εξετάστηκαν οι επιπτώσεις της παρουσίας άλλων ρυπαντών, όπως είναι η πενταχλωροφαινόλη, το ναφθαλένιο, το φαινανθρένιο και το ανθρακένιο στις αποδόσεις της OCDD και της 2,3,7,8-TCDD και διαπιστώθηκε ότι προκαλούν μείωση της κβαντικής απόδοσης κατά έναν βαθμό που εξαρτάται από τη συγκέντρωση και το συντελεστή εξαφάνισης του ρυπαντή.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η μέθοδος της μέσης τιμής της ομόλογης ομάδας δεν εφαρμόζεται στην περίπτωση των κβαντικών αποδόσεων, διότι οι τελευταίες εξαρτώνται ισχυρά από τη θέση του χλωρίου και από τις πειραματικές συνθήκες²².

Μέλη PCDD/Fs	Κβαντική Απόδοση (mole/Einstein)	Αναφορές
1,2,3,7-TCDD	5.42×10^{-4}	Choudhry and Webster, 1989 ²⁴
1,3,6,8-TCDD	2.17×10^{-3}	Choudhry and Webster, 1989 ²⁴
2,3,7,8-TCDD	2.2×10^{-3}	Dulin et al., 1986 ²⁵
2,3,7,8-TCDD	3.3×10^{-2}	Rapaport and Eisenreich, 1984 ²³
2,3,7,8-TCDD	1.62×10^{-2}	Yan et al., 1995 ²²
1,2,3,4,7-PeCDD	9.78×10^{-5}	Choudhry and Webster, 1989 ²⁴
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1.10×10^{-4}	Choudhry and Webster, 1989 ²⁴
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1.58×10^{-3}	Yan et al., 1995 ²²
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1.53×10^{-5}	Choudhry and Webster, 1989 ²⁴
OCDD	2.26×10^{-5}	Choudhry and Webster, 1989 ²⁴
OCDD	1.25×10^{-3}	Yan et al., 1995 ²²
1,2,4,7,8-PeCDF	1.29×10^{-2}	Choudhry et al., 1990 ²⁶
1,2,3,4,7,8-HxCDF	6.96×10^{-4}	Choudhry et al., 1990 ²⁶

Π-3 Τιμές κβαντικής απόδοσης φωτονίων για διάφορα μέλη PCDD/Fs

Στη συνέχεια παρατίθεται πίνακας με τις επιλεγμένες τιμές των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των 2378-υποκατεστημένων μελών PCDD/Fs.

Ένωση	Σημείο Τήξεως	WS (mg/l)	VP (mmHg)	H _c (atmm ³ mol ⁻¹)	Logk _{ow}
2,3,7,8-TCDD	305-306	1.93×10 ⁻⁵	1.5×10 ⁻⁹	3.29×10 ⁻⁵	6.8
CGA		3.3×10 ⁻⁴	1.4×10 ⁻⁸	1.7×10 ⁻⁵	6.5
1,2,3,7,8-PeCDD	240-241		4.4×10 ⁻¹⁰		6.64
CGA		1.18×10 ⁻⁴	5.6×10 ⁻¹⁰	2.6×10 ⁻⁶	6.6
1,2,3,4,7,8-HxCDD	273-275	4.42×10 ⁻⁶	3.8×10 ⁻¹¹	1.07×10 ⁻⁵	7.80
1,2,3,6,7,8-HxCDD	285-286		3.6×10 ⁻¹¹		
1,2,3,7,8,9-HxCDD	243-244		4.9×10 ⁻¹¹		
CGA		4.4×10 ⁻⁶	4.4×10 ⁻¹¹	1.1×10 ⁻⁵	7.3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	264-265	2.4×10 ⁻⁶	5.6×10 ⁻¹²	1.26×10 ⁻⁵	8.0
CGA		2.4×10 ⁻⁶	3.2×10 ⁻¹²	1.26×10 ⁻⁵	8.0
OCDD	325-326	7.4×10 ⁻⁸	8.25×10 ⁻¹³	6.75×10 ⁻⁶	8.2
2,3,7,8-TCDF	227-228	4.19×10 ⁻⁴	1.5×10 ⁻⁸	1.44×10 ⁻⁵	6.1
CGA		4.2×10 ⁻⁴	2.5×10 ⁻⁸	1.4×10 ⁻⁵	6.2
1,2,3,7,8-PeCDF	225-227		1.7×10 ⁻⁹		6.79
2,3,4,7,8-PeCDF	196-196.5	2.36×10 ⁻⁴	2.6×10 ⁻⁹	4.98×10 ⁻⁶	6.5
CGA		2.4×10 ⁻⁴	2.7×10 ⁻⁹	5.0×10 ⁻⁶	6.4
1,2,3,4,7,8-HxCDF	225.5-226.5	8.25×10 ⁻⁶	2.4×10 ⁻¹⁰	1.43×10 ⁻⁵	7.0
1,2,3,6,7,8-HxCDF	232-234	1.77×10 ⁻⁵	2.2×10 ⁻¹⁰	7.31×10 ⁻⁶	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	246-249				
2,3,4,6,7,8-HxCDF	239-240		2.0×10 ⁻¹⁰		
CGA		1.3×10 ⁻⁵	2.8×10 ⁻¹⁰	1.1×10 ⁻⁵	7.0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	236-237	1.35×10 ⁻⁶	3.5×10 ⁻¹¹	1.41×10 ⁻⁵	7.4
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	221-223		1.07×10 ⁻¹⁰		
CGA		1.4×10 ⁻⁶	4.7×10 ⁻¹¹	1.4×10 ⁻⁵	7.4
OCDF	258-260	1.16×10 ⁻⁶	3.75×10 ⁻¹²	1.88×10 ⁻⁶	8.0

Π-4 Αντιπροσωπευτικές τιμές του σημείου τήξεως, της υδατοδιαλυτότητας, της τάσης ατμών, της σταθεράς του Henry και του λογαρίθμου του συντελεστή κατανομής οκτανόλης / νερού, για τα 2,3,7,8-υποκατεστημένα μέλη των PCDD/Fs

1.4 ΠΗΓΕΣ PCDD/Fs

Η καταγραφή πηγών προέλευσης μιας ομάδας χημικών ρυπαντών αποτελεί ιδιαίτερα σημαντική διαδικασία εφόσον εξασφαλίζει τον εντοπισμό συγκεκριμένων πηγών καθιστώντας ταυτόχρονα εφικτή τη μείωση των εκπομπών και συνακόλουθα τη μείωση της έκθεσης του ανθρώπου στους ρυπαντές. Η συνολική διαδικασία συναποτελείται από την ταυτοποίηση και ταξινόμηση των πηγών του συγκεκριμένου ρυπαντή στο προς αναφορά τμήμα του περιβάλλοντος. Η ταξινόμηση επιτρέπει τον χαρακτηρισμό των βασικών μονοπατιών εκπομπής και επεκτείνοντας θέτει προτεραιότητες στις στρατηγικές ελέγχου των εκπομπών. Η απογραφή των πηγών διεξάγεται μέσω της εξαγωγή και μέτρησης του παράγοντα εκπομπής, ο οποίος στη

συνέχεια πολλαπλασιάζεται με τον παράγοντα δραστηριότητας, που εκφράζει την έκταση της εκπομπής.

Η παραγωγή των περισσότερων PCDD/Fs, σε αντίθεση με άλλους πολυχλωριωμένους ρυπαντές, όπως είναι τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), δεν γίνεται ποτέ σκόπιμα κατά τις διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές, αλλά παράγονται σε ίχνη, ως παραπροϊόντα μέσω διαφόρων βιομηχανικών και θερμικών διαδικασιών. Η ρύπανση του περιβάλλοντος από PCDD/Fs αποδίδεται σε μία σειρά πρωτογενών πηγών, οι οποίες μπορούν να διακριθούν σε τέσσερις κατηγορίες:

- α) Χημικές – Βιομηχανικές Πηγές
- β) Πηγές Καύσης
- γ) Φωτοχημικές Αντιδράσεις
- δ) Ενζυματικές Αντιδράσεις

Συγκεκριμένα, οι βιομηχανικές πηγές συμπεριλαμβάνουν την παρασκευή χλωριωμένων χημικών ενώσεων, όπως είναι τα φάρμακα, η χλωροφαινόλη, τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια και τα ζιζανιοκτόνια, που οδηγούν στον ακούσιο σχηματισμό διοξινών και φουρανίων. Η παρασκευή και η χρήση των προϊόντων αυτών έχει σήμερα απαγορευτεί ή περιορίζεται μέσω αυστηρού νομοθετικού πλαισίου, στις περισσότερες χώρες. Κατά τη διάρκεια των δεκαετιών του 1960 και 1970, τα προϊόντα αυτά αποτελούσαν τις σημαντικότερες πηγές διοξινών και φουρανίων στο περιβάλλον. Ωστόσο, υπάρχουν μέχρι σήμερα κάποια αποθέματα της πενταχλωροφαινόλης, η οποία παραγόταν παλαιότερα και χρησιμοποιείται ακόμη.

Στις βιομηχανικές πηγές συμπεριλαμβάνεται, επίσης, η παρασκευή και η βιομηχανική χρήση του χλωρίου. Ιδιαίτερα υψηλά επίπεδα διοξινών και φουρανίων εμφανίζονται σε απόβλητα υπονόμων από ηλεκτρόδια γραφίτη, που χρησιμοποιούνται κατά τη διαδικασία χλωροαλκαλικότητας.

Τέλος, τόσο οι διαδικασίες αποχρωματισμού του πολτού και του ξύλου, και της επεξεργασίας του χαρτιού, όσο και τα προϊόντα τους, όπως είναι τα φίλτρα του καφέ και οι χάρτινες συσκευασίες του γάλατος αποτελούν πηγές διοξινών και φουρανίων, με τη συνεισφορά των τελευταίων να έχει μειωθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια.

Όσον αφορά τις θερμικές διαδικασίες, πολλές από αυτές έχουν ταυτοποιηθεί ως σημαντικές πηγές διοξινών και φουρανίων. Οι περισσότερες θερμικές αντιδράσεις σχετίζονται με χλωριωμένες οργανικές ή ανόργανες ενώσεις και έχουν ως συνέπεια το σχηματισμό των PCDD/Fs. Οι διεργασίες αυτές λαμβάνουν χώρα σε καυστήρες

δημοτικών στερεών αποβλήτων (Municipal Solid Wastes, MSW) και αποβλήτων που προέρχονται από ιδρύματα ιατρικής περίθαλψης (Clinical Wastes, CW), καθώς και σε καυστήρες χημικών αποβλήτων. Οι καυστήρες δημοτικών στερεών αποβλήτων θεωρούνται η μεγαλύτερη πηγή PCDDs/Fs στην Αμερική. Επιπλέον σημαντικές ποσότητες διοξινών και φουρανίων εκπέμπονται κατά την καύση των νοσοκομειακών αποβλήτων, με βασικότερη αιτία την έλλειψη ικανοποιητικού εξοπλισμού, προκειμένου να ελέγχεται η ρύπανση. Ενισχυτικά της παρούσας τεχνολογικής αδυναμίας δρα η ύπαρξη μεγάλων ποσοτήτων πλαστικών στα απόβλητα των νοσοκομείων, με συνέπεια την καύση υψηλών συγκεντρώσεων χλωρίου.

Σημαντική πηγή, επίσης μπορούν να θεωρηθούν οι κλίβανοι τσιμέντου, εξαιτίας των μεγάλων ποσοτήτων τσιμέντου που παράγονται ανά τον κόσμο. Λιγότερο ασφαλείς θεωρούνται αυτοί που χρησιμοποιούν ως καύσιμη ύλη επικίνδυνα απόβλητα προκαλώντας ταυτόχρονα αρκετά υψηλές εκπομπές. Τέτοιοι κλίβανοι λειτουργούν μόνο στην Αμερική. Στην Ευρώπη τις σημαντικότερες πηγές PCDD/Fs αποτελούν οι διαδικασίες παρασκευής σιδήρου, χάλυβα μαγνησίου νικελίου και άλλων μετάλλων.

Κατά την αναφορά των πηγών των PCDD/Fs δεν πρέπει να παραληφθούν οι πηγές διάχυσης, στις οποίες συμπεριλαμβάνονται τόσο τα απόβλητα των εξατμίσεων των οχημάτων, όσο και αυτά που εκπέμπονται κατά την οικιακή θέρμανση μέσω καύσης ξύλου ή κάρβουνου. Όσον αφορά τα οχήματα έχει παρατηρηθεί ότι τα συμβατά οχήματα με την τεχνολογία καύσης αμόλυβδης βενζίνης εκπέμπουν χαμηλότερες ποσότητες διοξινών και φουρανίων, ενώ σχετικά με τη οικιακή θέρμανση, όπως αναμένετο έχουν παρατηρηθεί υψηλότερες ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις διοξινών και φουρανίων το χειμώνα συγκριτικά με το καλοκαίρι.

Τέλος πυρκαγιές δασών ή κτιρίων μπορούν να οδηγήσουν σε εκπομπές διοξινών και φουρανίων από μία ποικιλία υλικών που περιέχουν χλωροαρωματικές ενώσεις.

Εξαιτίας της ευρείας κλίμακας των συνθηκών καύσης και των τύπων των χημικών ενώσεων, που συμμετέχουν είναι ιδιαίτερα δύσκολο να εκτιμηθεί η συνολική συνεισφορά των συγκεκριμένων πηγών στο περιβάλλον και συνεπώς πριν την εκτίμηση των ετησίων εκπομπών τους, απαιτείται εκτενέστερη έρευνα αποσκοπώντας στην ακριβέστερη μέτρηση τους. Κατά τη συγκεκριμένη μελέτη θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη, τόσο η έκταση, όσο και η συχνότητα των ατυχημάτων.

Στην κατηγορία των φωτοχημικών διεργασιών συμπεριλαμβάνονται δύο τύποι αντιδράσεων:

☞ Η φωτοχημική αποχλωρίωση, κατά την οποία σχηματίζονται τοξικές διοξίνες, με χαμηλό βαθμό χλωρίωσης. Πρόδρομη ένωση της διεργασίας αποτελεί η ελάχιστα τοξική διοξίνη με οκτώ άτομα χλωρίου.

☞ Η φωτόλυση της πενταχλωροφαινόλης, η οποία βρίσκεται ακόμη υπό μελέτη.

Στην κατηγορία των ενζυματικών αντιδράσεων συμπεριλαμβάνεται ο σχηματισμός PCDD/Fs από τη βιοχημικά καταλυόμενη οξειδωση της χλωροφαινόλης. Η αντίδραση αυτή παρατηρείται σε διαλύματα των 2,4,5 τριχλωροφαινόλη, 2,3,4,6 τετραχλωροφαινόλη και πενταχλωροφαινόλης, παρουσία ενζύμων περοξειδάσης και H_2O_2 . Η έκταση με την οποία σχηματίζονται PCDD/Fs στο περιβάλλον μέσω της διαδικασίας αυτής δεν έχει εκτιμηθεί ακόμη, ωστόσο στα διαλύματα είναι περιορισμένη και κυμαίνεται από 0.001–0.8%^{30–33}.

Η καταγραφή πηγών PCDD/Fs διεξήχθη σε αρκετές χώρες όπως στο Ηνωμένο Βασίλειο, στην Ολλανδία, στη Γερμανία, στην Αυστρία, στη Σουηδία και στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής με σκοπό την ταυτοποίηση και την εκτίμηση των ετησίων εκπομπών τους στον ατμοσφαιρικό αέρα. Για την καταγραφή ελήφθησαν υπόψη μόνο οι πρωτογενείς πηγές όπως προαναφέρθηκαν, ενώ οι ερευνητές^{28,34–39} υπέδειξαν, κατά τη συγκεκριμένη μελέτη, ότι οι ετήσιες εκπομπές των PCDD/Fs στον αέρα υποτιμούνται σε σχέση με τις αντίστοιχες πραγματικές. Η παρατηρούμενη απόκλιση οφείλεται σε μία σειρά αιτιών με βασικότερες τις ακόλουθες:

☞ Βάση εμπειρικών δεδομένων η εκτίμηση των ποσοτήτων των PCDD/Fs, που εναποτίθενται ετησίως από την ατμόσφαιρα στην επιφάνεια της γης ήταν μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες αυτών που εκπέμπονται στη ατμόσφαιρα.

☞ Τα περιορισμένα δεδομένα ενδέχεται, καθώς ελλειπή, να είχαν ως συνέπεια την υποτίμηση των εκπομπών από τις γνωστές πηγές, ενώ εξίσου πιθανό φαίνεται το γεγονός της μη ταυτοποίησης όλων των πρωτογενών πηγών.

☞ Παρά το γεγονός ότι η ύπαρξη δευτερογενών πηγών είναι πλέον διαπιστωμένη η αξιόπιστη ποσοτικοποίηση των εκπομπών τους δεν κατέστη εφικτή.

Ακολούθως παρατίθεται πίνακας [Π–5] με τις σημαντικότερες πηγές διοξινών στην Ευρώπη και τις ετήσιες εκπομπές τους.

Πηγές	PCDD/PCDF g I-TEQ/a	Σχόλια
Καυστήρες (MSW)	1437+174	Πτωτική τάση
Οικιακή Καύση ξύλου	945	Αβέβαιη η χρήση ρυπασμένου ξύλου
Καυστήρες (CW)	816	Περιορισμένα δεδομένα
Επεξεργασία ξύλου	381	Ξύλο ρυπασμένο με Πενταχλωροφαινόλη
Φωτιές	380	
Μέταλλα	136	Cu, Al, Zn
Οχήματα	111	Καύση βενζίνης με μόλυβδο, πτωτική τάση

Π-5 Σημαντικότερες πηγές και ετήσιες εκπομπές των PCDD/Fs στην Ευρώπη²⁹

Στην κατηγορία των δευτερογενών πηγών εντάσσονται η εξάτμιση των PCDD/Fs από το επεξεργασμένο, με πενταχλωροφαινόλη, ξύλο, η εξάτμιση από το έδαφος, καθώς και η επαναιώρηση σωματιδίων του εδάφους. Αξίζει να σημειωθεί ότι το έδαφος αποτελεί μία τεράστια περιοχή αποθήκευσης για τις PCDD/Fs, ενώ ως περιβαλλοντική ανακύκλωση ορίζεται η αναδιάθεση υλικών από το έδαφος, τα οποία αφού εκπεμφθούν από διάφορες πρωτογενείς πηγές και εναποτεθούν στη συνέχεια σε αυτό επανεκπέμπονται στην ατμόσφαιρα. Έχει μάλιστα παρατηρηθεί ότι το 4 % των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων των PCDD/Fs καθώς και το 70 – 90 % και το 20 – 40 % της συνολικής εναπόθεσης αυτών σε επιφάνειες, στις αστικές και τις αγροτικές περιοχές, αντίστοιχα, μπορεί να σχετίζονται με την τελευταία διαδικασία. Για την ταυτοποίηση των δευτερογενών πηγών και για τον προσδιορισμό του μεγέθους των μελλοντικών εκπομπών τους στην ατμόσφαιρα έχουν πραγματοποιηθεί ελάχιστες μελέτες και συνεπώς η ποσοτικοποίηση των εκπομπών τους είναι δυσχερής.

Η ταυτοποίηση των βασικών πηγών PCDD/Fs, καθώς και ο συσχετισμός τους με τα παρευρισκόμενα PCDD/Fs στο περιβάλλον εκτιμάται ότι είναι δυνατόν να συμβάλλει σημαντικά στη μείωση των εκπεμπόμενων ποσοτήτων των PCDD/Fs στο περιβάλλον. Κατά την καταγραφή ορισμένων διαδικασιών που θεωρούνται υπεύθυνες για την εκπομπή PCDD/Fs, προκύπτουν χαρακτηριστικές διατάξεις συγκεντρώσεων ομολόγων ομάδων (profile) και ισομερών της κάθε ομάδας (pattern) των PCDD/Fs. Ο όρος διάταξη συγκεντρώσεων ισομερών (pattern) χρησιμοποιείται για να περιγράψει την αναλογία των ισομερών μίας ομολογίας ομάδας, ενώ ο όρος διάταξη συγκεντρώσεων ομολόγων (profile) αναφέρεται στο άθροισμα των ισομερών μιας ομολογίας σειράς, σε σχέση με τις υπόλοιπες²⁷. Ο χαρακτηρισμός των πηγών λοιπόν μπορεί να επιτευχθεί με τέσσερις μεθόδους¹⁰⁰:

α) Με τη σύγκριση των διατάξεων συγκεντρώσεων των ομολόγων σειρών,

β) Με τη σύγκριση των διατάξεων συγκεντρώσεων των 2,3,7,8-υποκατεστημένων μελών,

γ) Με τη σύγκριση των διατάξεων συγκεντρώσεων των ισομερών,

δ) Με τη σύγκριση των διατάξεων των σχετικών συγκεντρώσεων των 2378-υποκατεστημένων μελών.

Κατά την ταυτοποίηση των πηγών, μέσω της πρώτης μεθόδου, χρησιμοποιούνται συνήθως οι διατάξεις των συγκεντρώσεων δέκα ομολόγων ομάδων διοξινών και φουρανίων που περιέχουν ισομερή με τέσσερα έως και οκτώ άτομα χλωρίου. Οι αντίστοιχες διατάξεις που προέρχονται από διάφορες θερμικές διαδικασίες εμφανίζουν ομοιότητες και διαφορές την ίδια στιγμή, ενώ τα πολυχλωριομένα διβενζοφουράνια βρίσκονται σε υψηλότερα επίπεδα από τις πολυχλωρο-διβενζο-p-διοξίνες, ιδιαίτερα στο αέριο των καμινάδων. Μεγάλες αποκλίσεις στις διατάξεις παρατηρούνται επίσης στα αέρια που εκπέμπονται από τις εξατμίσεις των οχημάτων. Οι διατάξεις που παρατηρούνται στον ατμοσφαιρικό αέρα διαφέρουν από αυτές στην εναπόθεση, ενώ οι τελευταίες συμφωνούν με τις αντίστοιχες στα ιζήματα των ποταμών και στο έδαφος. Όσον αφορά τις διάφορες χημικές ενώσεις, όπως είναι η πενταχλωροφαινόλη και τα πολυχλωριομένα διφαινύλια, οι διατάξεις τους διαφέρουν εντελώς τόσο από αυτές των θερμικών διαδικασιών, όσο και μεταξύ τους. Τέλος οι διατάξεις συγκεντρώσεων των ομολόγων ομάδων στη λάσπη, που προκύπτει από διαδικασίες βιολογικού καθαρισμού, συγκριτικά με τη πενταχλωροφαινόλη παρουσιάζουν μεγάλες ομοιότητες, ιδιαίτερα όσον αφορά τις διοξίνες. Παρά ταύτα, ο χαρακτηρισμός των πηγών δεν είναι ικανοποιητικός και η σύγκριση των διατάξεων συγκεντρώσεων των ομολόγων ομάδων δεν επαρκεί διότι ενδέχεται να μεταβάλλονται χωρικά και χρονικά κατά τη μελέτη τους επί των πηγών και στα δείγματα που χρησιμοποιούνται στο εργαστήριο.

Αποκλίσεις μεταξύ των διατάξεων των διαφορετικών θερμικών διαδικασιών εμφανίζονται και με τη δεύτερη μέθοδο. Παρόμοια με τις διατάξεις των ομολόγων ομάδων, οι διατάξεις των συγκεντρώσεων των 2,3,7,8 - υποκατεστημένων μελών, που προκύπτουν από διάφορες χημικές ενώσεις διαφέρουν εντελώς από τις αντίστοιχες που οφείλονται στις θερμικές διαδικασίες. Οι διατάξεις στην εναπόθεση, στον ατμοσφαιρικό αέρα, στα ιζήματα των ποταμών, στα απόβλητα εξατμίσεων των οχημάτων και στη λάσπη, που προκύπτει από διαδικασίες βιολογικού καθαρισμού, είναι παρεμφερή τόσο μεταξύ τους, όσο και με την αντίστοιχη της

πενταχλωροφαινόλης. Ωστόσο σε κάποιες περιπτώσεις μπορούν να παρατηρηθούν ασυμφωνίες μεταξύ των διατάξεων των πηγών και των ατμοσφαιρικών δειγμάτων.

Κατά τη σύγκριση των διατάξεων συγκεντρώσεων των ισομερών, τα μέλη με διαφορετική από την 2,3,7,8-υποκατάσταση θεωρούνται πολύ σημαντικά κατά τον χαρακτηρισμό άλλων πηγών. Για παράδειγμα, το 1,2,4,6,8,9-HxCDF και το 1,2,3,4,6,8,9-HpCDF χαρακτηρίζουν την πενταχλωροφαινόλη ως πηγή PCDD/Fs. Συνεπώς οι πληροφορίες που περιέχονται την διάταξη των ισομερών είναι πολύ κατατοπιστικές και δεν μπορούν να αντικατασταθούν πλήρως από τις πληροφορίες που προκύπτουν από τις διατάξεις συγκεντρώσεων των ομολόγων ομάδων και ορισμένων μελών των PCDD/Fs. Επιπλέον, σε πολλές περιπτώσεις δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα για τα μη 2,3,7,8- υποκατεστημένα ισομερή, εξαιτίας του γεγονότος ότι δεν συμπεριλαμβάνονται στις αναλύσεις ρουτίνας των PCDD/Fs.

Ο συνδυασμός των μειονεκτημάτων των ανωτέρων τριών μεθόδων κατέστησε αναγκαία την ανάπτυξη μιας νέας μεθόδου για το χαρακτηρισμό των πηγών. Κατά τη μέθοδο αυτή χρησιμοποιούνται διαθέσιμα δεδομένα από τις αναλύσεις των PCDD/Fs, όπως είναι οι συγκεντρώσεις των ομολόγων ομάδων από τέσσερα έως οκτώ άτομα χλωρίου, καθώς και αυτές των 2,3,7,8- υποκατεστημένων μελών. Η θεμελίωση της μεθόδου βασίστηκε σε δύο υποθέσεις:

- α) Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των PCDD/Fs, ιδίου βαθμού χλωρίωσης, δηλαδή των ισομερών της ίδιας ομόλογης ομάδας διαφέρουν λιγότερο από αυτές των μελών που ανήκουν σε διαφορετικές ομόλογες ομάδες.
- β) Η συμπεριφορά των ομολόγων ομάδων κατά την κατανομή, τη μεταφορά και τη βιολογική και χημική τους αποικοδόμηση καθορίζεται, κυρίως, από τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες.

Ως αποτέλεσμα των υποθέσεων προέκυψε η θεώρηση ότι οι μεταβολές των συγκεντρώσεων όλων των ισομερών μιας ομόλογης ομάδας στο περιβάλλον παρουσιάζουν την ίδια τάση και ότι οι διατάξεις των σχετικών συγκεντρώσεων θα πρέπει να υφίστανται αλλαγές σε μικρότερο βαθμό από τις διατάξεις των συγκεντρώσεων των ομολόγων ομάδων. Επίσης σύμφωνα με αυτές τις υποθέσεις η νέα μέθοδος ταυτοποίησης των πηγών στηρίζεται στη σύγκριση των διατάξεων των σχετικών συγκεντρώσεων. Σε μία πρώτη προσέγγιση χρησιμοποιήθηκαν τα 1,2,3,4,6,8,9-HpCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF ή το 1,2,4,6,8,9-HxCDF, που βρέθηκαν σε ατμοσφαιρικά δείγματα για την ταυτοποίηση των πηγών των PCDD/Fs. Συγκεκριμένα αφού υπολογιστεί ο λόγος της συγκέντρωσης των 2,3,7,8-

υποκατεστημένων μελών, ως προς τη συγκέντρωση της αντίστοιχης ομόλογης ομάδας (οι συγκεντρώσεις των OCDD και OCDF διαιρούνται από τις συγκεντρώσεις των PCDDs και PCDFs, αντίστοιχα), οι διατάξεις ολοκληρώνονται με τον υπολογισμό του λόγου των PCDDs/PCDFs, ο οποίος προκύπτει από το πηλίκο της συγκέντρωσης των PCDD προς το άθροισμα των συγκεντρώσεων των PCDDs και PCDFs.

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την εφαρμογή αυτής της μεθόδου στο χαρακτηρισμό των πηγών υποδεικνύουν αρκετές ομοιότητες μεταξύ των διατάξεων συγκεντρώσεων των σχετικών μελών για όλες τις θερμικές διαδικασίες, στις οποίες συμπεριλαμβάνονται οι εξατμίσεις των οχημάτων και οι μεταλλουργικές διαδικασίες. Η διαπίστωση αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι διατάξεις των συγκεντρώσεων των ισομερών είναι αρκετά όμοιες για διαφορετικές θερμικές διαδικασίες και ταυτόχρονα σχετικά σταθερές. Επιπλέον οι διατάξεις της εναπόθεσης και του ατμοσφαιρικού αέρα είναι όμοιες, γεγονός που σημαίνει ότι οι διαδικασίες, οι οποίες λαμβάνουν χώρα στον αέρα παρουσιάζουν ειδικότητα ως προς τις ομόλογες ομάδες, όχι όμως ως προς τα ισομερή.

Έτσι εξάγεται το συμπέρασμα ότι οι διατάξεις των σχετικών συγκεντρώσεων των μελών παρέχουν περισσότερες πληροφορίες για τις πηγές διοξινών και φουρανίων σε σχέση με τις κατατομές των ομολόγων ομάδων ή μελών. Σε αντίθεση με την πρώτη μέθοδο, οι διατάξεις των σχετικών συγκεντρώσεων των μελών στα δείγματα λάσπης του βιολογικού καθαρισμού, που περιέχουν χαμηλές συγκεντρώσεις PCDD/Fs, διαφέρουν σημαντικά από τη διάταξη συγκεντρώσεων των μελών της πενταχλωροφαινόλης, γεγονός που υποδεικνύει ως σημαντικότερες πηγές των PCDD/Fs στη λάσπη, τις θερμικές διαδικασίες.

1.5 ΑΝΘΡΩΠΟΣ ΚΑΙ PCDD/Fs

Η ρύπανση του περιβάλλοντος εξαιτίας της παρουσίας των PCDD/Fs, η οποία επιβεβαιώνεται από πληθώρα περιβαλλοντικών μετρήσεων, έχει ως συνέπεια την έκθεση του ανθρώπου, ανεξαρτήτως ηλικίας, γένους και τρόπου διαμονής του, στις ενώσεις αυτές, σε καθημερινή βάση.

Η έκθεση των έμβιων όντων και συνακόλουθα του ανθρώπου στις PCDD/Fs (έκθεση υποβάθρου), κατά κύριο λόγο, συμβαίνει μέσω της τροφικής αλυσίδας. Η τελευταία εκτιμάται ότι είναι υπεύθυνη κατά 99 % για την προσβολή του ανθρώπου από το τοξικότερο μέλος της οικογένειας, δηλαδή την 2,3,7,8 TCDD⁴⁰. Ιδιαίτερα, το κρέας και τα γαλακτοκομικά προϊόντα, υπολογίζεται ότι συνεισφέρουν κατά 66 % στην ανθρώπινη έκθεση στις ενώσεις αυτές, ενώ και το ψάρι μπορεί να συνεισφέρει σημαντικά στην εισαγωγή διοξινών στον ανθρώπινο οργανισμό, με το φαινόμενο να γίνεται εντονότερο σε χώρες όπου η κατανάλωση του είναι μεγάλη. Η ακριβής συμβολή των λαχανικών δεν έχει προσδιοριστεί ακόμη, ωστόσο το λάδι που προέρχεται από αυτά, φαίνεται να διαδραματίζει κάποιο ρόλο στην ανθρώπινη έκθεση.

Οι εκτιμήσεις για την συνολική ημερήσια εισαγόμενη ποσότητα PCDD/Fs, μέσω της διατροφής, στις βιομηχανικά ανεπτυγμένες χώρες, βρίσκονται σε ικανοποιητική συμφωνία, με τη μέση ημερήσια λήψη των ενώσεων αυτών αναφερόμενοι στον πληθυσμό των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής να υπολογίζεται 1.8 pg TEQ ανά χιλιόγραμμο βάρους σώματος⁴⁰, της Γερμανίας να κυμαίνεται από 1.3 – 2.3 pg TEQ ανά χιλιόγραμμο βάρους σώματος⁴², της Ιαπωνίας 1.2 pg TEQ ανά χιλιόγραμμο βάρους σώματος⁴³ και του Καναδά 1.5 pg TEQ ανά χιλιόγραμμο βάρους σώματος⁴⁴. Έτσι η μέση διατροφική λήψη των PCDD/Fs στις βιομηχανικές χώρες είναι περίπου 133 pg TEQ/ d για ένα άτομο που ζυγίζει 70 kg, με τη 2,3,7,8 TCDD να αντιστοιχεί στο 20 % επί της συνολικής ημερήσιας λήψης. Σε σχέση με τους ενήλικες, η ημερήσια λήψη των PCDD/Fs από τα βρέφη, μέσω θηλασμού, είναι περίπου μία με δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη.

Η έκθεση του ανθρώπινου είδους στις PCDD/Fs συμβαίνει έμμεσα, με τη διαδικασία περιληπτικά να συμβαίνει ως εξής:

Αρχικά οι PCDD/Fs εισχωρούν στην τροφική αλυσίδα κυρίως, από την ατμόσφαιρα, μέσω διάχυσης των μελών της αέριας φάσης στη λιπόφιλη επιφάνεια των φυτών. Στη συνέχεια μεταφέρονται στα ζώα, μέσω της βοσκής, όπου η απορρόφηση των διαφόρων μελών ποικίλλει και πιο συγκεκριμένα μειώνεται κατά 30–80 % από τα τέτρα στα πέντα χλωριωμένα μέλη, ενώ μειώνονται ακόμη περισσότερο στα όκτα–χλωριωμένα μέλη. Με τον τρόπο αυτό οι PCDD/Fs εισχωρούν στα ζώα. Τα περισσότερα 2,3,7,8–υποκατεστημένα μέλη είναι σταθερά, έτσι είτε συσσωρεύονται στους λιπώδεις ιστούς των οργανισμών, είτε εκκρίνονται στο γάλα και τα αβγά τους, στην περίπτωση των θηλαστικών και των ωοτόκων, αντίστοιχα. Για

τις δύο τελευταίες περιπτώσεις έχει διαπιστωθεί ότι τα συγκεκριμένα ζώα μεταβολίζουν τα μη 2,3,7,8-υποκατεστημένα μέλη καθώς και τα 2,3,7,8 TCDF και 1,2,3,7,8 PeCDF^{45,46}.

Καταληκτικά λοιπόν, είτε μέσω της λήψης ζωϊκού λίπους, είτε μέσω γαλακτοκομικών προϊόντων και αβγών, ο άνθρωπος εκτίθεται στις PCDD/Fs. Στο σημείο αυτό έχει μεγάλη σημασία να προσδιορισθεί το ποσοστό της ποσότητας των εισερχόμενων ενώσεων που απορροφούνται από τον οργανισμό και παραμένουν τελικά στο σώμα. Έχουν πραγματοποιηθεί ελάχιστες μελέτες σχετικά με το θέμα αυτό και σε μία από αυτές, που βασίστηκε στην ανάλυση δειγμάτων κοπράνων δύο ατόμων, με μη τροποποιημένη διατροφή, διαπιστώθηκε ότι ο ρυθμός απέκκρισης ήταν πολύ υψηλός σε σχέση με τους θεωρητικούς ρυθμούς λήψης. Έτσι συνάχθηκε το συμπέρασμα ότι η απορρόφηση ήταν χαμηλή.

Οι ρυπαντικές αυτές ενώσεις μεταφέρονται στα βρέφη, μέσω θηλασμού, με αποτέλεσμα να εκτίθενται σε ασυνήθιστα υψηλά επίπεδα PCDD/Fs. Στα τέλη της δεκαετίας του 1980, εκτιμήθηκε ότι εισάγονται⁴⁷ στα βρέφη περίπου 85 pg TEQ/ kg d των ενώσεων αυτών και ενώ υπάρχουν στοιχεία^{48,49} που υποδεικνύουν ότι οι συγκεντρώσεις των PCDD/Fs στο μητρικό γάλα έχουν μειωθεί στο μεσοδιάστημα, ωστόσο η έκθεση των βρεφών φαίνεται να ξεπερνά την προτεινόμενη αποδεκτή ημερήσια λήψη. Επιπλέον σε αντίθεση με την περίπτωση των ενηλίκων, η απορρόφηση των PCDD/Fs από τα βρέφη, η οποία έχει μελετηθεί εκτενέστερα, φαίνεται κατά γενική ομολογία των ερευνητών να λαμβάνει χώρα ολοκληρωτικά. Αυτός ακριβώς είναι ο λόγος για τον οποίον η ημερήσια έκθεση των βρεφών σε PCDD/Fs είναι υψηλότερη.

Πρόσφατες έρευνες σε χώρες που έχουν αρχίσει να συμμορφώνονται με τα μέτρα μείωσης των εκπομπών PCDD/Fs, στο τέλος της δεκαετίας του 1980, ενδεικνύουν ξεκάθαρη μείωση του ποσοστού αυτών στα τρόφιμα και κατά συνέπεια την χαμηλότερη διατροφική λήψη τους.

Άλλοι τρόποι έκθεσης του ανθρώπου στις PCDD/Fs αφορούν την εισπνοή ατμοσφαιρικού αέρα, τη κατάποση νερού, τη λήψη εδάφους, καθώς και η δερματική επαφή με αυτό. Παρά ταύτα, η συμβολή των ανωτέρω αναφερόμενων δραστηριοτήτων στη συνολική εισερχόμενη ποσότητα PCDD/Fs στον άνθρωπο φαίνεται να μην είναι ιδιαίτερα σημαντική. Συγκεκριμένα στην περίπτωση της αναπνοής και της κατάποσης η εισερχόμενη ποσότητα είναι περίπου ίση με 3.2 pg TEQ ανά ημέρα, δηλαδή περίπου 2-3 % της συνολικής, ενώ η συμβολή της

δερματικής επαφής είναι ανεπαίσθητη με την ημερήσια εισαγόμενη ποσότητα PCDD/Fs μέσω αυτής είναι ίση με 0.15 pg TEQ ανά ημέρα⁵⁰.

Η τελική και ακλόνητη απόδειξη της ευρύτατης έκθεσης του ανθρώπου στις PCDD/Fs είναι η ανίχνευση ιχνοποσοτήτων TCDD στους ανθρώπινους ιστούς, της τάξης των 6 ppt⁵¹. Είναι γνωστό, ότι οι PCDD/Fs είναι πολύ ανθεκτικές κατά την παραμονή τους στον ανθρώπινο οργανισμό και οι χρόνοι ζωής των περισσότερων 2,3,7,8-υποκατεστημένων μελών, που έχουν ανιχνευθεί σε ανθρώπινους οργανισμούς κυμαίνονται από 5–15 χρόνια⁵². Βασική πηγή έκθεσης των συγκεκριμένων ανθρώπων είναι ο εργασιακός χώρος. Η ανθεκτικότητά τους αυτή έχει ως συνέπεια τη συσσώρευση τους στον ανθρώπινο οργανισμό, με τις συγκεντρώσεις τους στο ανθρώπινο λίπος να είναι υψηλότερες, τουλάχιστον κατά μία τάξη μεγέθους σε σχέση με τις αντίστοιχες στο ζωικό λίπος. Έχει διαπιστωθεί ότι οι λιπώδεις ιστοί των ανθρώπων, οι οποίοι δεν εκτίθενται κατά την επαγγελματική τους απασχόληση στις διοξίνες, περιέχουν PCDD/Fs σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 18–122 pg TEQ/g λίπους⁴², με μία μέση τιμή 56 pg TEQ/g λίπους⁴², η οποία είναι 22 φορές μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση αυτών στο λίπος του μοσχαριού. Και στην περίπτωση των ανθρώπων οι συγκεντρώσεις των 2,3,7,8 TCDF και 1,2,3,7,8 PeCDF είναι χαμηλότερες λόγω μεταβολισμού.

Η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency, EPA) καθιέρωσε ότι η εικονικά ασφαλής δόση PCDD/Fs είναι ίση με 0.006 pg TEQ/kg d. Πρέπει να αναφερθεί ότι η συγκεκριμένη δοσολογία, στατιστικά, επιφέρει καρκινοπάθειες⁵³ σε εκτιθέμενο πληθυσμό με πιθανότητα 1/10⁶. Πολλές Ευρωπαϊκές χώρες σε αντιπαράθεση με την EPA, έχουν καθιερώσει ως τιμή του ορίου επικινδυνότητας για την υγεία την αντίστοιχη που υποδεικνύεται από τον Οργανισμό Παγκόσμιας Υγείας (World Health Organization WHO), και η οποία ισούται με 1.8 pg TEQ/kg d ανεκτής ημερήσιας εισαγόμενης ποσότητας (Tolerable Daily Intake, TDI)⁵⁴.

1.6 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ – ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ

Η ανθρώπινη έκθεση στις PCDD/Fs λαμβάνει χώρα μέσω τριών βασικών διαδικασιών:

- α) Την έκθεση μέσω διατροφής,
- β) Την έκθεση κατά τη διάρκεια ατυχημάτων και
- γ) την έκθεση στον επαγγελματικό χώρο, κατά τη χρήση οργανοχλωριομένων ενώσεων.

Οι περισσότερες αρνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία προκύπτουν εξαιτίας της υπερβολικής έκθεσης στις PCDD/Fs κατά τη διάρκεια των δύο τελευταίων διαδικασιών. Η ομάδα των ανθρώπων που εκτίθενται περισσότερο στις PCDD/Fs είναι αυτή των εργατών στις βιομηχανίες, όπου τα επίπεδα της έκθεσης εξαρτώνται από την χρονική διάρκεια απασχόλησης τους στις ρυπασμένες περιοχές.

Έχει πραγματοποιηθεί εκτενής μελέτη σχετικά με τις βιοχημικές και τοξικές επιδράσεις των PCDD/Fs σε πειραματόζωα και ανθρώπους⁵⁵⁻⁵⁹ και έχει αποδειχθεί ότι η TCDD είναι το πιο τοξικό μέλος της οικογένειας των PCDD/Fs. Η συγκεκριμένη διοξίνη αποτελεί την προς αναφορά ένωση για τον καθορισμό των ευθυνών που φέρουν γενικά οι PCDD/Fs στους οργανισμούς, καθώς και για τον προσδιορισμό του μηχανισμού δράσης τους σε αυτούς. Έτσι η TCDD επάγει μία σειρά από αρνητικές τοξικές και βιοχημικές επιδράσεις σε πειραματόζωα, σε κύτταρα καλλιέργειών και στον άνθρωπο, οι οποίες μάλιστα εξαρτώνται από την ηλικία, το γένος και το είδος. Σε μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί *in vivo* και *in vitro*, έχει διαπιστωθεί ότι στόχος των επιδράσεων των PCDD/Fs είναι οι ιστοί και τα κύτταρα. Η τοξική δραστηριότητα τους οφείλεται στη δομή τους και πιο συγκεκριμένα για την ισχυρή τοξικότητα της 2,3,7,8 TCDD ευθύνεται η επίπεδη διαμόρφωση της, ενώ η τοξικότητα των υπολοίπων μελών μειώνεται αυξανόμενου του βαθμού χλωρίωσης εξαιτίας των στερεοχημικών παρεμποδίσεων. Ο τρόπος δράσης της 2,3,7,8-TCDD και των υπολοίπων μελών των PCDD/Fs αποτελεί αντικείμενο εκτενούς μελέτης και ως πιθανότερος θεωρείται ο μηχανισμός σύνδεσης της TCDD με μία ενδοκυτταρική πρωτεΐνη, η οποία λειτουργεί ως παράγοντας μεταγραφής συνεργειακά με μία δεύτερη πρωτεΐνη, που βρίσκεται στον πυρήνα του κυττάρου^{60,61}. Η πρώτη πρωτεΐνη είναι ένας υποδοχέας αρωματικών υδρογονανθράκων, γνωστή ως AhR (Aryl hydrocarbon Receptor,) και βρίσκεται στους ηπατικούς και εξωηπατικούς ιστούς διαφόρων ζώων. Σε μελέτες που έχουν διεξαχθεί σε ποντίκια, χρησιμοποιώντας ραδιοεπισημασμένη 2,3,7,8 TCDD, διαπιστώθηκε ότι η πρωτεΐνη AhR προσδέεται, αντιστρέπτα, με την διοξίνη, μέχρι κορεσμού. Σε μελέτες επίσης ανταγωνιστικής πρόσδεσης με άλλα μέλη διοξινών, παρατηρήθηκε ότι ο υποδοχέας συνδέεται αποτελεσματικότερα με επίπεδες ενώσεις, οι οποίες έχουν τουλάχιστον τις τρεις από

τις τέσσερις πλευρικές θέσεις τους κατειλημμένες από αλογόνα⁵⁷. Καθώς συνάγεται, λοιπόν, η πρόσδεση του υποκαταστάτη από τον υποδοχέα AhR είναι στερεοειδική. Στα ανθρώπινα κύτταρα, επίσης, περιέχεται μία ενδοκυτταρική πρωτεΐνη, της οποίας οι ιδιότητες πρόσδεσης υποκαταστατών είναι παρόμοιες με τις αντίστοιχες του υποδοχέα AhR, που συναντάται σε άλλα έμβια όντα. Επιπλέον, οι ακολουθίες της συγκεκριμένης πρωτεΐνης είναι ομόλογες με τις αντίστοιχες άλλων θηλαστικών^{62,63,64}. Συγκρίνοντας, ωστόσο, τον υποδοχέα AhR των ποντικών ή των αρουραίων με τον υποδοχέα AhR του ανθρώπου φαίνεται ότι ο δεύτερος χαρακτηρίζεται από μικρότερη συγγένεια για την TCDD, κατά αρκετές τάξεις μεγέθους^{62,65}.

Η δεύτερη πρωτεΐνη, γνωστή ως Arnt (Ah receptor nuclear translocator), βρίσκεται μέσα στον πυρήνα του κυττάρου και δεν συνδέεται με την TCDD. Επιπλέον δεν προσδέεται στις θέσεις του DNA, οι οποίες αναγνωρίζουν τον υποδοχέα AhR, όταν δεν είναι συνδεδεμένη με αυτόν. Έχει προταθεί ότι η πρωτεΐνη αλληλεπιδρά με τον υποδοχέα AhR, στον οποίο έχει προηγουμένως προσδεθεί η TCDD και σχηματίζεται ένα σύμπλοκο πρωτεϊνών, το οποίο συνδέεται με το DNA, ενεργοποιώντας τη μεταγραφή γονιδίων⁶⁶⁻⁷⁰. Πειράματα in vitro στηρίζουν τη συγκεκριμένη πρόταση. Συγκεκριμένα έχει διαπιστωθεί ότι ο υποδοχέας AhR, απουσία της πρωτεΐνης Arnt, δεν συνδέεται με το DNA. Όπως διαφαίνεται από τα πειράματα, η ύπαρξη και των δύο πρωτεϊνών, για το σχηματισμό του συμπλόκου, που συνδέεται στο DNA και ενεργοποιεί την έκφραση του γονιδίου, που ανταποκρίνεται στη διοξίνη, είναι απαραίτητη. Συνεπώς ο υποδοχέας AhR και η πρωτεΐνη Arnt ανήκουν σε μία κατηγορία παραγόντων μεταγραφής και δρώντας ως ετεροδιμερές συνεισφέρει στον έλεγχο πολλών γονιδίων⁷¹, οπότε η ενεργοποίηση του μπορεί να προκαλέσει ενδοκρινικές διαταραχές, καθώς και μεταβολές στις κυτταρικές λειτουργίες με χαρακτηριστικότερες την ανάπτυξη και τη διαφοροποίηση. Μερικές από τις παραπάνω επιδράσεις έχουν παρατηρηθεί, τόσο σε ζώα, όσο και σε ανθρώπους υποδεικνύοντας κοινούς μηχανισμούς δράσης. Έτσι είναι ευρέως αποδεκτή η άποψη ότι οι περισσότερες βιοχημικές και τοξικές επιδράσεις της TCDD λαμβάνουν χώρα με τη μεσολάβηση του υποδοχέα, ο οποίος έχει ανιχνευθεί στους περισσότερους ιστούς 'στόχους' των πειραματόζωων, σε κύτταρα καλλιέργειών, καθώς και σε ανθρώπινα όργανα και ιστούς^{72,73}.

Η κατανόηση της μηχανιστικής δράσης των διοξινών έγινε εφικτή, κυρίως, μέσω ανάλυσης της επαγωγής δραστηριότητας ενός συγκεκριμένου ενζύμου από την TCDD. Η ενεργοποίηση του υποδοχέα επιδρά στη δράση του ενζύμου του

κυτοχρώματος P450A1 (CYP1A1), το οποίο καταλύει την οξειγόνωση πολυκυκλικών αρωματικών υποστρωμάτων, στο αρχικό στάδιο μεταβολισμού τους, προς σχηματισμό υδατοδιαλυτών παραγώγων⁷⁴. Κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού αυτού, σχηματίζονται μεταβολίτες, οι οποίοι μπορούν να αντιδράσουν με κεντρικές λειτουργικές ομάδες του πυρήνα του κυττάρου προκαλώντας μεταλλάξεις ή καρκίνο.

Η καρκινογένεση ως συνέπεια προσβολής των οργανισμών από τις PCDD/Fs έχει υποδειχθεί επανειλημμένα σε μελέτες με πειραματόζωα αλλά δεν υπάρχουν σημαντικές αποδείξεις όσον αφορά την περίπτωση του ανθρώπου. Μελέτες μικρής χρονικής διάρκειας δεν παρέχουν αποδείξεις για την άμεση καταστροφής του DNA, διευκρινίζοντας έτσι ότι η TCDD δεν αποτελεί τον εναρκτήριο παράγοντα της καρκινογένεσης⁷⁵. Επίσης μελέτες στην μετάσταση των όγκων, σε διάφορα ζώα, υποδεικνύουν έναν μη γονιδιο-τοξικό μηχανισμό, γεγονός, το οποίο συνδυαζόμενο με την ικανότητα της TCDD να ενισχύει την εξάπλωση συνηγορεί στην ύπαρξη ενός έμμεσου μηχανισμού καρκινογένεσης. Οι πιο κατατοπιστικές μελέτες για την ικανότητα καρκινογένεση της TCDD στους ανθρώπους, αναφέρονται σε άτομα που εκτέθηκαν σε αυτή μέσω του χώρου εργασίας τους ή κατόπιν κάποιου ατυχήματος. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν μία μελέτη στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής, μία στην Ολλανδία και δύο στη Γερμανία, πάνω σε εργάτες που παρήγαγαν ζιζανιοκτόνα, καθώς και μία στην Ιταλία σε κατοίκους της πόλης Seveso, κατόπιν του ατυχήματος που απελευθέρωσε μεγάλες ποσότητες TCDD. Παρατηρήθηκε λοιπόν αυξημένος κίνδυνος καρκινογένεσης, ωστόσο προέκυψαν περιορισμένα στοιχεία για συγκεκριμένους τύπους καρκίνου. Το μέγεθος της αύξησης της επικινδυνότητας ήταν γενικά χαμηλό, αλλά σίγουρα μεγαλύτερο σε σχέση με τον κίνδυνο που διατρέχει ο γενικότερος πληθυσμός. Στο Seveso, η θνησιμότητα εξαιτίας των περιστατικών καρκίνου συμφωνούσε με την αναμενόμενη σε κάθε ρυπασμένη ζώνη, μολονότι παρατηρήθηκε αυξημένος κίνδυνος για συγκεκριμένους τύπους καρκίνου, όπως η λευχαιμία, το πολλαπλό μυέλωμα και ο γαστρεντερικός καρκίνος. Ασφαλώς πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι η πλειοψηφία του πληθυσμού εκτίθεται σε επίπεδα PCDD/Fs χαμηλότερα, κατά 2–3 τάξεις μεγέθους, σε σχέση με αυτά που έρχονται σε επαφή άτομα μέσω εργασίας ή λόγω ατυχήματος.

Οι επιπτώσεις, που δεν σχετίζονται με την καρκινογένεση, έχουν εκτιμηθεί μεταξύ ομάδων που έχουν εκτεθεί σε PCDD/Fs μέσω μίας ποικιλίας σεναρίων. Η πιο διαδεδομένη πάθηση εξαιτίας προσβολής του ανθρώπου από υψηλά επίπεδα συγκεντρώσεων TCDD (828–5600 ppt) είναι η χλωρακμή⁷⁶. Πρόκειται για μία

σοβαρή δερματοπάθεια που συνήθως εμφανίζεται στο πρόσωπο και στο πάνω μέρος του σώματος. Η βιβλιογραφία υποδεικνύει ότι η χλωρακμή οφείλεται στην έκθεση του ανθρώπου σε αερολύματα ή πετρελαιοειδή υλικά, τα οποία έχουν ρυπανθεί από TCDD κατόπιν ατυχήματος ή κατά την επεξεργασία χλωριωμένων ενώσεων σε διάφορες βιομηχανίες. Η έκθεση του ανθρώπου στην TCDD έχει σχετισθεί επίσης, με στομαχικές βλάβες, νευρολογικά και αναπνευστικά προβλήματα, βλάβες στο ανοσοποιητικό σύστημα, καθώς και ενδοκρινικά προβλήματα και προβλήματα αναπαραγωγής. Οι προαναφερόμενες επιπτώσεις έχουν παρατηρηθεί στη διάρκεια ερευνών που διεξήχθησαν τόσο σε ζώα, όσο και σε άτομα της παραπάνω κατηγορίας. Σε ορισμένες μελέτες αναφέρονται επίσης ως επιπτώσεις της έκθεσης των ανθρώπων σε υψηλές συγκεντρώσεις TCDD, διάφορες διαταραχές που αφορούν την ικανότητα μεταβολισμού της αιμογλοβίνης, της γλυκόζης, των λιπιδίων και των πρωτεϊνών από το ήπαρ. Τέλος έχουν παρατηρηθεί αυξημένα επίπεδα γλυκόζης στον ορρό του ανθρώπινου οργανισμού.

1.7 ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ ΕΛΕΓΧΟΥ ΕΚΠΟΜΠΩΝ PCDD/Fs ΑΠΟ ΚΑΥΣΤΗΡΕΣ ΔΗΜΟΤΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Το γεγονός ότι οι καυστήρες δημοτικών αποβλήτων αποτελούν τη σημαντικότερη πηγή των PCDD/Fs στην ατμόσφαιρα, αποτέλεσε την αφορμή για την εστίαση του επιστημονικού ενδιαφέροντος επί αυτών και επακόλουθα τη θέσπιση κανονισμών για τον έλεγχο των εκπομπών τους⁷⁷⁻⁷⁹.

Ο έλεγχος των εκπομπών μπορεί να διεξαχθεί με δύο τρόπους:

α) Μέσω ταυτοποίησης των παραμέτρων, που σχετίζονται με το σχεδιασμό και τη λειτουργία των καυστήρων, οι οποίες ελέγχουν τις εκπομπές των PCDD/Fs και θεσπίζοντας ακολούθως τα όρια, μέσα στα οποία θα κυμαίνονται οι ταυτοποιημένες πλέον παράμετροι.

β) Επιπρόσθετα των ανωτέρω δραστηριοτήτων, μέσω επιβολής ορίων εκπομπής PCDD/Fs στα αέρια της καμινάδας του καυστήρα.

Η κρισιμότητα ρύθμισης τόσο των εκπομπών όσο και της λειτουργίας του καυστήρα, καθιστά απαραίτητη την ανάπτυξη μίας στρατηγικής ελέγχου, η οποία θα πρέπει αφενός να είναι αποτελεσματική και αφετέρου να δύναται να βρει πρακτική

εφαρμογή. Είναι λοιπόν σαφές πως η γνώση των θεμελιωδών χημικών και φυσικών μηχανισμών σχηματισμού των PCDD/Fs, καθώς και η συσχέτιση τους με τις φυσικές και τις χημικές συνθήκες, που επικρατούν κατά την διαδικασία της καύσης, αποτελεί τουλάχιστον προϋπόθεση και ενδέχεται να οδηγήσει στην ταυτοποίηση των λειτουργικών παραμέτρων, με κατάλληλα εργαστηριακά πειράματα, οι οποίες σχετίζονται με τις εκπομπές των PCDD/Fs. Ο έλεγχος των παραμέτρων αυτών μπορεί, ακολούθως, να αποβεί καθοριστικός για τον έλεγχο και τη ρύθμιση των εκπομπών των PCDD/Fs.

Για πρώτη φορά ανιχνεύθηκαν οι PCDD/Fs στις εκπομπές των καμινάδων καύσης στα μέσα της δεκαετίας του 1970. Την ίδια περίοδο ήταν γνωστή η εκπομπή και άλλων οργανικών ενώσεων, όπως τα χλωροβενζόλια και οι χλωροφαινόλες, ωστόσο η προσοχή της επιστημονικής κοινότητας συγκεντρώθηκε στις εκπομπές των PCDD/Fs, εξαιτίας της αυξημένης τοξικότητάς τους.

Για πρώτη φορά διεξήχθησαν θεωρητικές μελέτες, οι οποίες αποσκοπούσαν στην εύρεση του μηχανισμού σχηματισμού των PCDD/Fs στα συστήματα καύσης και στη συνέχεια στην ανάπτυξη στρατηγικών ελέγχου των εκπομπών και ξεκίνησαν στις αρχές της δεκαετίας του 1980. Στη διάρκεια αυτών εξετάστηκε η συνεισφορά των ελευθέρων ριζών στις ομογενείς αντιδράσεις της αέριας φάσης, οι οποίες λαμβάνουν χώρα στη θερμή ζώνη καύσης ενός καυστήρα δημοτικών αποβλήτων και προέκυψε το συμπέρασμα ότι ο μηχανισμός αυτός δεν σχετιζόταν με τις αυξημένες συγκεντρώσεις των PCDD/Fs, που μετρήθηκαν στις εκπομπές των καμινάδων του καυστήρα⁸⁰⁻⁸².

Ακολούθως πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε διάφορα στάδια της καύσης και της επεξεργασίας εμπλουτισμού αερίων, σε έναν καυστήρα (MWI), στην πόλη Tsushima της Ιαπωνίας. Κατά τις μελέτες αυτές διαπιστώθηκε ότι οι αυξημένες συγκεντρώσεις των PCDD/Fs οφείλονται στη δίοδο του αερίου καύσης μέσω μίας ψυχρής ζώνης, η οποία ακολουθεί τη ζώνη καύσης. Συγκεκριμένα, οι αντιδράσεις που θεωρούνται υπεύθυνες για τον σχηματισμό των PCDD/Fs, είναι αυτές που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια της στάχτης, στο ψυχρότερο τμήμα του καυστήρα (150–250 °C), μεταξύ των προδρόμων φαινολικών ενώσεων, οι οποίες παράγονται ως παραπροϊόντα ημιτελούς καύσης (Products of Incomplete Combustion, PICs) στη ζώνη καύσης, και του υδροχλωρικού οξέος⁸³. Άλλες ερευνητικές ομάδες, που μελέτησαν τις ετερογενείς αντιδράσεις, οι οποίες καταλύονται από τις επιφάνειες και

λαμβάνουν χώρα σε θερμοκρασίες από 250–400 °C επιβεβαίωσαν την κυριαρχία του άνωθι περιγραφόμενου μηχανισμού σχηματισμού των PCDD/Fs⁸⁴⁻⁸⁷.

Από το συνδυασμό των πορισμάτων των διαφόρων μελετών προτάθηκε ένας μηχανιστικός σκελετός, ο οποίος παρείχε τη βάση για την ανάπτυξη των πολιτικών που θα ακολουθούσαν προκειμένου να ελεγχθούν οι εκπομπές. Βάση της θεμελίωσης του αποτελούσαν οι ακόλουθες προϋποθέσεις:

☞ Η ημιτελής καύση των οργανικών αποβλήτων στο θάλαμο καύσης οδηγεί στο σχηματισμό στερεού άνθρακα, καθώς και άλλων οργανικών ενώσεων (PICs), που δρουν ως πρόδρομες ενώσεις των PCDD/Fs

☞ Τα απόβλητα αποτελούν πηγή χλωρίου και μετάλλων. Τα μέταλλα συσσωματώνονται στη στάχτη και μεταφέρονται στο ψυχρότερο τμήμα του καυστήρα που ακολουθεί τη ζώνη καύσης.

☞ Οι πρόδρομες οργανικές ενώσεις συσσωματώνονται ή απορροφούνται στην επιφάνεια της στάχτης, στη ψυχρή ζώνη του καυστήρα. Εκεί συμμετέχοντας σε μία σειρά αντιδράσεων, οι οποίες καταλύονται από μέταλλα, οδηγούν στο σχηματισμό PCDD/Fs, καθώς και άλλων οργανικών ενώσεων.

Στα μέσα της δεκαετίας του 1980 άρχισαν να διεξάγονται συστηματικές έρευνες από της EPA για τον καθορισμό της βάσης των γενικών στρατηγικών μείωσης των εκπομπών PCDD/Fs⁸⁸. Στη διάρκεια αυτών τέθηκε σε εφαρμογή ένα πρόγραμμα γνωστό ως 'Εφαρμογή Καλής Καύσης' (Good Combustion Practice, GCP), το οποίο αποσκοπούσε στην εύρεση των κατάλληλων συνθηκών καύσης, οι οποίες θα οδηγούσαν σε χαμηλότερες εκπομπές οργανικών ρυπαντών. Η ανάγκη για την εφαρμογή του GCP προέκυψε από το γεγονός ότι οι εκπομπές των οργανικών ενώσεων οφείλονται σε διαδικασίες ημιτελούς καύσης, που συντελούνται στο εσωτερικό του καυστήρα. Για το λόγο αυτό η βελτιστοποίηση των συνθηκών καύσης, με στόχο της επίτευξη ολοκληρωμένης καύσης, σε συνδυασμό με της εφαρμογή κατάλληλων στρατηγικών (end-of-pipe) αναμένετο να οδηγήσει στη μείωση των εκπομπών. Οι προτάσεις, λοιπόν, της EPA, βάσει των παρατηρήσεων που έγιναν στη διάρκεια των μελετών αφορούσαν τρία καίρια σημεία:

☞ Ελαχιστοποίηση των οργανικών εκπομπών στην ατμόσφαιρα μέσω του βέλτιστου σχεδιασμού του καυστήρα

☞ Λειτουργία του καυστήρα με συστήματα ελέγχου, ώστε να αποφευχθεί η διαφυγή των ρυπαντών εξωτερικά του σχεδιασμένου περιβλήματος

☞ Παρακολούθηση και επιβεβαίωση της διαδικασίας καύσης με διαρκή επιτήρηση του σχεδιασμού και των παραμέτρων λειτουργίας.

Από ρυθμιστική άποψη, οι καταλληλότερες συνθήκες λειτουργίας της GCP, αποσκοπώντας στην ελαχιστοποίηση και στον έλεγχο των ιχνών των εκπεμπόμενων οργανικών ενώσεων, απαιτούν τη θέσπιση ενός συνόλου γενικών κανόνων, οι οποίοι θα εφαρμόζονται σε όλους τους καυστήρες, κάθε είδους. Τα πλαίσια του κανονισμού αυτού θα πρέπει να βασιστούν σε πέντε γενικής φύσης κριτήρια:

☞ Σχεδιαστικά κριτήρια (για παράδειγμα, η ικανοποίηση της απαίτησης παραμονής, της αέριας φάσης, στη ζώνη καύσης, για τουλάχιστον 2 δευτερόλεπτα)

☞ Κριτήρια λειτουργίας (για παράδειγμα, η ικανοποίηση της απαίτησης μίας ελάχιστης θερμοκρασίας στο φούρνο, της τάξης των 850 °C, ή της διατήρησης της περισσειας των επιπέδων του οξυγόνου, στο αέριο καύσης)

☞ Η μέτρηση και ο έλεγχος διαφόρων υποκαταστατών, όπως το μονοξειδίο του άνθρακα, το οποίο αποτελεί την πιο κατάλληλη ένωση για την πρόβλεψη των επιπέδων εκπομπής PCDD/Fs και η επιλεκτική εκπομπή τους (για παράδειγμα, η διατήρηση των επιπέδων εκπομπής του CO σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις των 50 mg m⁻³)

☞ Ο έλεγχος του συστήματος (περιορισμός αποβλήτων από τρόφιμα, ασφάλεια σε περίπτωση κακής χρήσης, έλεγχος μέσω ενδοεπικοινωνούντων συστημάτων, εγκατάσταση συστήματος αυτόματης διακοπής των διαδικασιών)

☞ Παρακολούθηση των συστημάτων (μέτρηση και καταγραφή της θερμοκρασίας καύσης, διαρκής παρακολούθηση της περισσειας οξυγόνου, καταγραφή των εκπομπών CO και της απόδοσης καύσης)

Η EPA λαμβάνοντας υπόψη και τις καταλυόμενες ετερογενείς διαδικασίες που συμβαίνουν στη ψυχρή ζώνη, μετά την αντίστοιχη της καύσης, αναδιατύπωσε τους στόχους του προγράμματος στην τελική τους μορφή:

☞ Μεγιστοποίηση της καταστροφής των οργανικών ενώσεων στο θάλαμο καύσης, ώστε να περιοριστεί η μεταφορά άκαυστων οργανικών ή προϊόντων ημιτελούς καύσης στη ζώνη μετά τη καύση. Με τον τρόπο αυτό ελαττώνεται ο σχηματισμός PCDD/Fs.

☞ Ελαχιστοποίηση της μεταφοράς σωματιδίων στη ψυχρή ζώνη . Εφόσον οι βασικές αντιδράσεις σχηματισμού των PCDD/Fs είναι οι ετερογενείς που συμβαίνουν στην επιφάνεια της στάχτης και καταλύονται από μέταλλα που έχουν συσσωρευτεί σε

αυτή, η μείωση της μεταφοράς σωματιδίων θα έχει ως συνέπεια τη μείωση σχηματισμού PCDD/Fs.

☞ Ελαχιστοποίηση της δυνατότητας εμφάνισης καταλυόμενων αντιδράσεων σε χαμηλές θερμοκρασίες, στη ζώνη μετά την καύση, μέσω ελάττωσης του χρόνου παραμονής του αερίου και της σωματιδιακής ύλης στη ζώνη αυτή ή μέσω της καταστολής της καταλυτικής δραστηριότητας της στάχτης.

☞ Ελαχιστοποίηση των εκπομπών PCDD/Fs, με την εφαρμογή στρατηγικών που συμπεριλαμβάνουν τον έλεγχο συγκεκριμένων εκπομπών, την προσρόφηση των PCDD/Fs σε ενεργοποιημένο άνθρακα και άλλα υποστρώματα, καθώς και την αποσύνθεση τους ή την καταλυτική καταστροφή τους (end-of-pipe strategies).

Συμπερασματικά με την εφαρμογή του προγράμματος GCP επιτρεπτά όρια εκπομπής PCDD/Fs, κυμαίνονται σε συγκεντρώσεις από 0.5–10 ng TEQ / m³. Επίσης η διατήρηση του GCP και η λειτουργία του εξοπλισμού ελέγχου της ρύπανσης κάτω από τους 200 °C θα συνεισφέρει στην επιπλέον μείωση των συγκεντρώσεων των PCDD/Fs στα 0.1 ng TEQ / m³ και τέλος η καταλυτική οξείδωση ή επεξεργασία με ενεργοποιημένο άνθρακα επιτρέπει την κλιμάκωση των εκπομπών σε επίπεδα χαμηλότερα των 0.1 ng TEQ / m³ με εξαιρετική σταθερότητα.

2. PCDD/Fs ΣΤΟΝ ΑΕΡΑ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η διάδοση των PCDD/Fs εκτείνεται σε όλα τα φυσικά στοιχεία της υδρογείου, στον αέρα, στα εδάφη, στο νερό, στα ιζήματα και κατά επέκταση στα ψάρια, στα οστρακοειδή, στα ζώα και σε διάφορα τρόφιμα όπως είναι το κρέας και τα γαλακτοκομικά προϊόντα. Καθώς αναμένεται βάσει των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων, οι ενώσεις αυτές συναντώνται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στα εδάφη και τα ιζήματα, ενώ στον αέρα και στο νερό τα επίπεδα τους είναι σχετικά χαμηλά.

Οι PCDD/Fs εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα από διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες και διαδικασίες καύσης και στη συνέχεια μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις, με αποτέλεσμα τη διάδοση τους στο περιβάλλον. Κατά τη διάρκεια της μεταφοράς τους μπορούν να υποβληθούν σε διαδικασίες εναπόθεσης και

μετασχηματισμού, που θεωρούνται υπεύθυνες για την αλλαγή της διάταξης των συγκεντρώσεων των PCDD/Fs που συναντώνται στις πηγές.

Η κρισιμότητα της παρουσίας των PCDD/Fs στην ατμόσφαιρα αλλά και των διαδικασιών στις οποίες εμπλέκονται οφείλεται σε μία ποικιλία λόγων. Πρώτον, η ευρεία διάδοση τους στο περιβάλλον, η οποία αποδίδεται στην εκπομπή τους στην ατμόσφαιρα και εξαρτάται από τις επακόλουθες διεργασίες στις οποίες συμμετέχουν εντός αυτής. Δεύτερον, η αβεβαιότητα όσον αφορά την ανεξάρτητη συνεισφορά των διαφόρων πηγών εκπομπής, συντέλεσε στην εστίαση του ενδιαφέροντος στο συσχετισμό μεταξύ πηγών, ατμοσφαιρικών επιπέδων και διαδικασιών εναπόθεσης. Τέλος τα μονοπάτια αέρας / εναπόθεση / έδαφος / βλάστηση / τροφική αλυσίδα / ζώα / άνθρωπος, σε χερσαία και αέρας / εναπόθεση / υδατικά σώματα / βλάστηση / τροφική αλυσίδα / ζώα / άνθρωπος, σε υδατικά συστήματα αποτελούν πολύ σημαντικά κλειδιά για τη βιοσυσώρευση των PCDD/Fs.

2.2 ΑΕΡΙΑ / ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ (V / P) ΚΑΤΑΝΟΜΗ

Το γίνεσθαι των PCDD/Fs στην ατμόσφαιρα καθορίζεται κυρίως από την κατανομή τους μεταξύ της αέριας και της σωματιδιακής φάσης. Οι PCDDs και PCDFs ανήκουν στην κατηγορία των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων και η τάση ατμών, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, τους κυμαίνεται στο εύρος 10^{-4} έως 10^{-11} atm. Όπως είναι γνωστό οι πτητικές ενώσεις υφίστανται στην ατμόσφαιρα σε αέρια φάση, ενώ οι μη πτητικές βρίσκονται προσκολλημένες επί της σωματιδιακής ύλης της ατμόσφαιρας. Η ενδιάμεση κατηγορία των ημιπτητικών ενώσεων είναι δυνατόν να υπάρχει με αμφοτέρως τις μορφές και συνεπώς κατανέμεται μεταξύ των δύο φάσεων. Η σημασία των διαφόρων διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα σχετίζεται άμεσα με την κατανομή αυτή. Συγκεκριμένα, η υγρή και ξηρή εναπόθεση, η φωτόλυση, καθώς και οι αντιδράσεις με ρίζες υδροξυλίου (OH) παρουσιάζουν διαφορετική δράση στις PCDDs και PCDFs, ανάλογα με τη φάση στην οποία βρίσκονται. Πιστεύεται ότι μόνο τα μέλη αυτών που βρίσκονται στην αέρια φάση υπόκεινται σε αραίωση, λόγω αντιδράσεων αποικοδόμησης, ενώ καθοριστικό ρόλο για τη μεταφορά των μελών των PCDD/Fs της σωματιδιακής φάσης μακριά από τις πηγές εκπομπής, διαδραματίζουν οι ιδιότητες των σωματιδίων.

2.2.1 Σωματιδιακή Ύλη Ατμόσφαιρας

Ως σωματιδιακή ύλη ατμόσφαιρας ορίζεται το σύνολο των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Τα διάφορα σωματίδια διαφέρουν ως προς το μέγεθος, τη χημική σύσταση τον τρόπο παραγωγής τους και τη φάση στην οποία βρίσκονται. Η διάμετρος των ατμοσφαιρικών σωματιδίων κυμαίνεται από 0.002 μm έως 100 μm και εξαιτίας του μεγάλου εύρους της διαχωρίζεται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: α) τα λεπτά σωματίδια (fine), που το μεγεθός τους κυμαίνεται από 0.002 μm έως 2.0 μm και β) τα χονδρά σωματίδια (coarse) με διάμετρο μεγαλύτερη από 2.0 μm ⁸⁹.

Τα χονδρά σωματίδια προέρχονται από μηχανικές διαδικασίες, όπως από την εκπομπή των ανωτέρων φυτικών οργανισμών, την ηφαιστειακή δραστηριότητα, τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες, την αιολική διάβρωση του εδάφους και την ανατάραξη της θάλασσας που οφείλεται στην έκρηξη των φυσαλίδων αέρα στην επιφάνειά της. Συνεπώς αποτελούνται από στοιχεία του εδάφους και της θάλασσας, τόσο στην κρυσταλλική όσο και στην ιοντική μορφή. Οι διαστάσεις των σωματιδίων επηρεάζουν σημαντικά το χρόνο παραμονής των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Έτσι τα χονδρά σωματίδια απομακρύνονται γρηγορότερα από την ατμόσφαιρα λόγω καθίζησης εξαιτίας της βαρυτικής έλξης που τους ασκείται⁹⁰.

Τα λεπτά σωματίδια διακρίνονται περαιτέρω σε δύο υποκατηγορίες: α) στους πυρήνες Aitken με διάμετρο 0.002 μm έως ~0.1 μm και β) στα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης με διάμετρο 0.1 έως 2.0 μm .

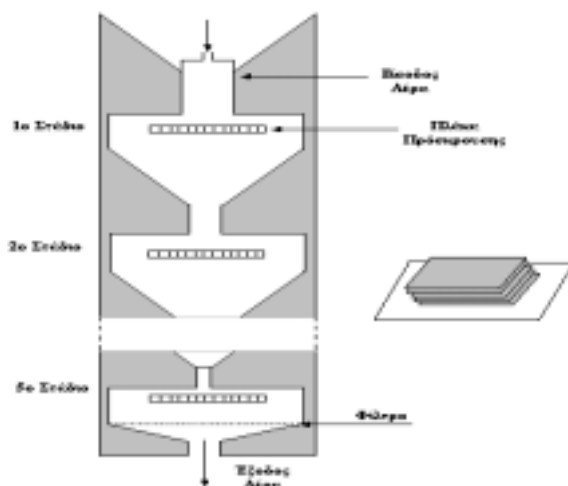
Οι πυρήνες Aitken παράγονται από τη συμπύκνωση θερμών ατμών, κατά τις διάφορες καύσεις και αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό του συνολικού αριθμού αιωρούμενων σωματιδίων, αλλά καλύπτουν μικρό εύρος της μάζας αυτών⁹¹. Λόγω του πολύ μικρού τους μεγέθους κινούνται και συμπεριφέρονται κυρίως ως αέρια και συνεπώς διαχέονται ταχύτατα στην ατμόσφαιρα. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε περαιτέρω συμπύκνωσή τους προς παραγωγή μεγαλύτερων σωματιδίων⁹⁰.

Τα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης προκύπτουν από τη συγκέντρωση μικρότερων σωματιδίων ή από τη συμπύκνωση ατμών πάνω στα ήδη υπάρχοντα, αυξάνοντας με τον τρόπο αυτό το μεγεθός τους^{91,92}. Αποτέλεσμα των ανωτέρων διαδικασιών είναι η κατάληψη του μεγαλύτερου μέρους της επιφανείας, η οποία αντιστοιχεί περίπου στη μισή της συνολικής μάζας της σωματιδιακής ύλης. Το γεγονός ότι μέρος των συσσωρευμένων σωματιδίων παράγονται μέσω συμπύκνωσης πυρήνων, οι οποίοι προκύπτουν από χημικές διεργασίες της ατμόσφαιρας, έχει ως

αποτέλεσμα να συνίστανται από ιόντα, μεταβατικά στοιχεία, στοιχειακό άνθρακα και αιθάλη, καθώς και από διάφορες ενώσεις οργανικού άνθρακα. Ένα άλλο χαρακτηριστικό των σωματιδίων της περιοχής συσσώρευσης σχετίζεται με το μέγεθος τους. Επειδή είναι πολύ μικρά δεν αντιλαμβάνονται τη βαρυτική έλξη με αποτέλεσμα η μεταφορά τους να συμβαίνει πολύ αργά μέσω υγρής και ξηρής εναπόθεσης. Συνεπώς χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερο χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα, ενώ διακρίνονται για τη δυνατότητα τους να μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις.

Διαφαίνεται λοιπόν ότι πολλές σημαντικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα, όπως είναι η υγρή και η ξηρή εναπόθεση, εξαρτώνται από το μέγεθος των σωματιδίων. Συγκεκριμένα τα μεγάλα σωματίδια μένουν κοντά στις πηγές τους ενώ τα μικρά τείνουν να μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις.

Η συλλογή των κλασμάτων PCDD/Fs για διαφορετικού μεγέθους σωματίδια πραγματοποιείται με τη χρήση ειδικών δειγματοληπτών, οι οποίοι διαχωρίζουν τα συλλεγόμενα σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο $d_{ae} < 10 \mu\text{m}$, σε πέντε στάδια ανάλογα με το μέγεθος. Οι ειδικοί δειγματολήπτες λέγονται κρουστικοί διαχωριστήρες σωματιδίων (Cascade Impactor)⁹³, οι οποίοι τοποθετούνται μπροστά από τον κλασσικό δειγματολήπτη (Σχ-3). Όλα τα στάδια έχουν παράλληλες οπές, των οποίων η διάμετρος μικραίνει βαθμιαία από την πρώτη προς την τελευταία. Το φαινόμενο πρόσκρουσης έχει ως αποτέλεσμα, σωματίδια συγκεκριμένων μεγεθών να προσκολλούνται σε καθένα από τα φίλτρα, που τοποθετούνται επί των πλακών πρόσκρουσης κάθε σταδίου. Τα μικρότερου μεγέθους σωματίδια συλλέγονται στο κατώτερο στάδιο. Το εύρος των σωματιδίων που προσκολλούνται σε κάθε στάδιο εξαρτάται από την ταχύτητα ροής του συλλεγόμενου αέρα. Σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο μεγαλύτερη από $10 \mu\text{m}$ είναι δυνατόν να διαχωριστούν με τη χρήση μιας άλλης διάταξης συλλογής, γνωστή ως rotary Impactor⁹⁴. Βασικό μειονέκτημα της μεθόδου δειγματοληψίας αποτελεί η μεγάλη χρονική διάρκεια που απαιτείται προκειμένου να συλλεχθεί ικανή μάζα σωματιδίων, ώστε να είναι εφικτή η ανίχνευση των PCDD/Fs.



Σχ-3 Σχηματική απεικόνιση του κρουστικού διαχωριστήρα σωματιδίων

Η κατανομή των οργανικών ενώσεων στα ατμοσφαιρικά σωματίδια, ανάλογα με το μέγεθός τους έχει μελετηθεί εκτενώς για την περίπτωση των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs). Οι πληροφορίες για άλλες οργανικές ενώσεις είναι ελάχιστες. Προκαταρκτικές μελέτες που είχαν πραγματοποιηθεί για τις PCDD/Fs υποδεικνύουν την επικρατέστερη παρουσία τους στα λεπτά σωματίδια⁹⁵. Σε μία πρόσφατη μελέτη παρατηρήθηκαν παρόμοιες κατανομές μεγέθους για τα PAHs και τις PCDD/Fs⁹⁶ αν και οι δύο κατηγορίες των ενώσεων αυτών προέρχονται από διαφορετικά στάδια της καύσης, καθώς και από διαφορετικές διαδικασίες της^{97,98}.

Για τα μέλη των διοξινών και των φουρανίων που έχουν αναλυθεί από τον Καυρρ και τους συνεργάτες του⁹⁹ διαπιστώθηκε ότι οι περισσότερες ενώσεις περιέχονται στα μικρότερα σωματίδια, με αεροδυναμική διάμετρο $d_{ae} < 0.32 \mu\text{m}$. Ένας από τους βασικούς παράγοντες που καθορίζει την κατανομή των ενώσεων σε διαφορετικού μεγέθους σωματίδια είναι η κατανομή των ενώσεων μεταξύ των δύο φάσεων. Για το λόγο αυτό η κατανομή των PCDD/Fs μελετήθηκε ανεξάρτητα για τα μη πτητικά και τα ημιπτητικά μέλη. Στην πρώτη κατηγορία συμπεριλαμβάνονται τα επτα και οκτα-χλωριωμένα μέλη των διοξινών και των φουρανίων ενώ στη δεύτερη τα τετρα-εξα-χλωριωμένα μέλη, των οποίων το κλάσμα στην αέρια φάση υπερिशύει κατά περίπου 17 % από το αντίστοιχο της σωματιδιακής φάσης. Κατά τις μελέτες των μη πτητικών μελών διαπιστώθηκε ότι περίπου το 50 % της σωματιδιακής ύλης στην οποία βρίσκονται έχει διάμετρο $d_{ae} < 0.32 \mu\text{m}$. Πιο συγκεκριμένα, τα σωματίδια με διάμετρο $d_{ae} < 2.9 \mu\text{m}$ περιέχουν το 92 % των επτα και οκτα χλωριωμένων μελών, ενώ μόνο το 3.4 % αυτών βρέθηκε σε σωματίδια με $d_{ae} > 8.6 \mu\text{m}$. Στην περίπτωση

των ημιπτητικών μελών, των οποίων σημαντικές ποσότητες βρίσκονται στην αέρια φάση, διαπιστώθηκε ότι περίπου το 60 – 95 % του σωματιδιακού τους κλάσματος εντοπίζεται σε σωματίδια με διάμετρο $d_{ae} < 2.9 \mu\text{m}$.

Παρά ταύτα η πιθανότητα ερμηνείας των δεδομένων που προκύπτουν από διάφορες μελέτες είναι σχετικά μικρή διότι τα σωματίδια που συλλέγονται συνήθως δεν καλύπτουν ολόκληρη την κλίμακα μεγέθους. Η αδυναμία αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι οι δειγματολήπτες που χρησιμοποιούνται (Cascade Impactors) συλλέγουν κυρίως σωματίδια με $d_{ae} < 10 \mu\text{m}$ και συνεπώς, δεν παρέχονται πληροφορίες για τα χονδρά σωματίδια, μολονότι οι πληροφορίες αυτές είναι απαραίτητες για την εκτίμηση των διαδικασιών εναπόθεσης.

2.2.2 Πειραματικός Προσδιορισμός της Κατανομής V/P

Η ανίχνευση και μέτρηση των PCDD/Fs στον αέρα υπό περιβαλλοντικές συνθήκες χρονολογείται στα τέλη της δεκαετίας του 1980. Οι ημιπτητικές οργανικές ενώσεις συλλέγονται με τη βοήθεια ενός δειγματολήπτη υψηλού όγκου, ο οποίος αποτελείται από ένα φίλτρο και μία παγίδα προσρόφησης, σε σειρά. Οι συνηθέστεροι χρησιμοποιούμενοι τύποι φίλτρων είναι: α) Φίλτρο μεμβράνης από Teflon β) Φίλτρο από ίνες γυαλιού επιστρωμένου με Teflon ITGF γ) Φίλτρο από ίνες γυαλιού GFF και δ) Φίλτρο από ίνες χαλαζία QFF. Το προσροφητικό υλικό με τη σειρά του μπορεί να είναι αφρός πολυουρεθάνης (PUF), tenax ή XAD resins. Ο αέρας εισάγεται στο δειγματολήπτη με τη χρήση ηλεκτρικής αντλίας, ενώ η διαδικασία συντελείται με ρυθμό από $0.2 - 0.6 \text{ m}^3\text{min}^{-1}$. Έτσι στην περίοδο ενός εικοσιτετραώρου συγκεντρώνονται όγκοι αέρα μεταξύ των $300 - 600 \text{ m}^3$.

Ο αφρός πολυουρεθάνης αποτελεί έναν αρκετά αποτελεσματικό συλλέκτη πολλών ημιπτητικών ενώσεων¹⁰¹⁻¹⁰⁵, αλλά το πεδίο εφαρμογών του περιορίζεται από την τάση ατμών των ενώσεων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα ενώσεων για τις οποίες ενδείκνυται η χρήση του PUF αποτελούν οι PCDD/Fs, με τέσσερα ή περισσότερα άτομα χλωρίου, οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες με τρεις ή περισσότερους δακτυλίους, καθώς και τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια με τρία ή περισσότερα άτομα χλωρίου. Τα πιο πτητικά μέλη αυτών των κατηγοριών, καθώς και

τα χλωροβενζόλια και οι χλωροφαινόλες συλλέγονται με μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα από τα XAD^{101,102,106-108}.

Η κατηγορία των φίλτρων από ίνες γυαλιού (GFF) που χρησιμοποιούνται στους αέριους δειγματολήπτες εκτιμάται ότι συλλέγουν με αποτελεσματικότητα 99.9 %, σωματίδια διαμέτρου $\geq 0.3 \mu\text{m}$. Συνεπώς η χρήση του δειγματολήπτη αυτού αποτελεί αξιόπιστη μέθοδος για τη συλλογή και την κατακράτηση των PCDD/Fs και εφόσον δεν υπόκειται σε τεχνητή θέρμανση ή ψύξη, αλλά λειτουργεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της κατανομής των PCDD/Fs μεταξύ της αέριας και της σωματιδιακής φάσης της ατμόσφαιρας. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω του προσδιορισμού του ποσού των ενώσεων που έχουν κατακρατηθεί στο προσροφητικό υλικό και στο φίλτρο, αντίστοιχα, αφού αυτά εκχυλιστούν και αναλυθούν χωριστά. Υπό αυτές τις συνθήκες ο λόγος κατανομής (V/P) είναι δυνατόν να προκύψει από το λόγο κατακράτησης (A/F) όπου τα A και F εκφράζουν τη μάζα των ενώσεων στον προσροφητή και στο φίλτρο, αντίστοιχα, στη μονάδα του όγκου.

Ο έλεγχος της αποτελεσματικότητας διαχωρισμού της αέριας από τη σωματιδιακή φάση καθώς και ο προσδιορισμός πιθανών σφαλμάτων, που ενδέχεται να συμβαίνουν, στη διάρκεια της δειγματοληψίας αποτελούν ιδιαίτερα σημαντικές παραμέτρους για την ποιότητα των δειγματοληψιών και ακριβώς για το λόγο αυτό έχουν διεξαχθεί πληθώρα μελετών αποσκοπώντας στον προσδιορισμό τους. Τα συνηθέστερα απαντώμενα σφάλματα ως έχουν αναφερθεί είναι:

- α) Η προσρόφηση αέριας φάσης στο φίλτρο^{102,109,110},
- β) Η απώλεια αέριων ενώσεων από το προσροφητικό υλικό (Breakthrough)^{103,111},
- γ) Η εκρόφηση πτητικών ενώσεων από το φίλτρο GFF, λόγω εξάτμισής τους από το GFF και μεταφοράς τους, παρασυρόμενα από τη ροή του αέρα στην παγίδα προσρόφησης (blow off effect) και
- δ) Η απώλεια ενώσεων από το GFF λόγω μικρότερης διαμέτρου τους ή λόγω χημικών αντιδράσεων, που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του φίλτρου. Τα δύο πρώτα φαινόμενα οδηγούν σε υποτίμηση της αέριας φάσης, ενώ τα δύο τελευταία σε υπερεκτίμησή της.

Για να αποφευχθούν σφάλματα λόγω εκρόφησης, η οποία θεωρείται το σημαντικότερο και πιο συχνό πρόβλημα, μπορεί εναλλακτικά η δειγματοληψία να γίνει με τη χρήση απογυμνωτών διάχυσης (Diffusion Denuders)¹¹²⁻¹¹⁸. Η διάταξη

αυτή αποτελείται από μία σειρά παράλληλων επιφανειών ή ομόκεντρων κυλινδρικών σωλήνων καλυμμένων με ένα υγρό προσροφητικό ή μια υγρή οργανική ένωση που χαρακτηρίζεται από υψηλό σημείο ζέσεως. Με τον τρόπο αυτό διερχόμενες η αέρια και η σωματιδιακή φάση των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων, μέσα από τον απογυμνωτή, επιτυγχάνεται η διάχυση της αέριας φάσης στα τοιχώματα του, με αποτέλεσμα την απαλλαγή του ρεύματος αέρα από αυτή. Η σωματιδιακή φάση, η οποία εξαπλώνεται αργά, σε σχέση με το χρόνο παραμονής του αέρα στον απογυμνωτή, τον διασχίζει και συλλέγεται σε ένα φίλτρο από ίνες γυαλιού GFF, το οποίο τοποθετείται ακριβώς μετά τον απογυμνωτή. Το κλάσμα των ενώσεων που εξατμίζονται από το φίλτρο συλλέγεται σε μία παγίδα που βρίσκεται μετά το φίλτρο. Τελικά το άθροισμα της μελετούμενης ένωσης στο φίλτρο και στην παγίδα αποτελεί τη σωματιδιακή φάση. Για να προσδιοριστεί η αέρια φάση της ένωσης απαιτείται παράλληλη δειγματοληψία με τον κλασσικό δειγματολήπτη.

Η αποφυγή σφαλμάτων λόγω της απώλειας των αέριων ενώσεων από το προσροφητικό υλικό εξασφαλίζεται με την προσθήκη μιας παγίδας προσρόφησης XAD-2 ακριβώς μετά τον αφρό πολυουρεθάνης, η οποία έχει ως σκοπό την προσρόφηση των ενώσεων σε αυτή¹¹⁹.

Τέλος για την αποφυγή σφαλμάτων λόγω χημικών αντιδράσεων πάνω στο φίλτρο έχουν χρησιμοποιηθεί ειδικοί απογυμνωτές οι οποίοι αποτελούνται από κεραμικούς σωλήνες εμποτισμένους με διάλυμα KNO_2 ¹²⁰. Ο συγκεκριμένος απογυμνωτής (Oxidant Denuder) τοποθετείται μπροστά από το δειγματολήπτη υψηλού όγκου και απομακρύνει το όζον και τις άλλες οξειδωτικές αέριες ενώσεις από το συλλεγόμενο αέρα, πριν αυτός διέλθει διαμέσου του φίλτρου.

Μέχρι σήμερα, κατά τις μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί για τον προσδιορισμό της κατανομής μεταξύ των δύο φάσεων δεν έχουν ληφθεί μέτρα για την αποφυγή σφαλμάτων. Συνεπώς, οι καθιερωμένοι μέθοδοι δειγματοληψίας του ατμοσφαιρικού αέρα παρέχουν προσεγγιστικά την τιμή του λόγου V/P, ο οποίος φαίνεται να εξαρτάται τόσο από τη θερμοκρασία, όσο και από το βαθμό χλωρίωσης των PCDD/Fs. Η διαπίστωση αυτή συμφωνεί με την αναμενόμενη συμπεριφορά των PCDD/Fs εξαιτίας της τάσης ατμών τους.

Πιο συγκεκριμένα παρατηρήθηκε ότι οι παράμετροι που καθορίζουν τη φάση στην οποία βρίσκεται ένα συγκεκριμένο μέλος των PCDD/Fs είναι η θερμοκρασία του περιβάλλοντος και η τάση ατμών του. Συνεπώς προέκυψε το συμπέρασμα ότι τα μικρού βαθμού χλωρίωσης μέλη, εξαιτίας της μεγάλης τάσης ατμών τους, θα

βρίσκονται κυρίως στην αέρια φάση, ενώ τα μεγαλύτερου βαθμού χλωρίωσης μέλη θα συνδέονται με τη σωματιδιακή ύλη της ατμόσφαιρας, σαν συνέπεια της μικρής τάσης ατμών τους^{119,121}. Όπως λοιπόν προβλέπουν αρκετές μελέτες, τα τετρα- πεντα- χλωριωμένα μέλη κυριαρχούν στην αέρια φάση, τα έξα- χλωριωμένα μέλη βρίσκονται κυρίως στη σωματιδιακή, ενώ τα έπτα και όκτα χλωριωμένα μέλη κυριαρχούν στη σωματιδιακή φάση^{119,122-125}.

Σχετικά με τον τρόπο εξάρτησης της κατανομής των PCDD/Fs, μεταξύ των δύο φάσεων, από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος διαπιστώθηκε ότι κατά τους ζεστούς μήνες του καλοκαιριού ο λόγος V/P ισούται με 2:1, ενώ κατά τη διάρκεια των κρύων μηνών του χειμώνα η αντίστοιχη τιμή του ήταν μικρότερη από 1:2. Συνεπώς, σε υψηλές θερμοκρασίες, το μεγαλύτερο μέρος των ολιγοχλωριωμένων μελών, δηλαδή των μόνο-πέντα-χλωριωμένων διοξινών και φουρανίων, συναντώνται κυρίως στην αέρια φάση, ενώ τα εξαχλωριωμένα μέλη στη σωματιδιακή. Αντίθετα υπό συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας το μεγαλύτερο κλάσμα των ολιγοχλωριωμένων κατανέμεται στα σωματίδια της ατμόσφαιρας. Τα πολυχλωριωμένα μέλη, βέβαια, δηλαδή τα έξα-οκτα-χλωριωμένα μέλη συναντώνται κυρίως στα ατμοσφαιρικά σωματίδια, τόσο στις υψηλές, όσο και στις χαμηλές θερμοκρασίες^{119,123}. Επιπλέον, όπως συνάγεται από τα προαναφερόμενα η χαμηλή θερμοκρασία έχει ως συνέπεια, στην περίπτωση υψηλού βαθμού χλωρίωσης μελών των διοξινών και των φουρανίων, το μεγαλύτερο κλάσμα τους να κατανέμεται στη σωματιδιακή φάση.

2.2.3 Θεωρητικές Μελέτες προσδιορισμού του λόγου V/P

Μεγάλος είναι επίσης ο αριθμός των θεωρητικών μελετών που έχουν πραγματοποιηθεί αποσκοπώντας στην περιγραφή και στην κατανόηση της αέριας / σωματιδιακής κατανομής. Μία σχέση που αρχικά προτάθηκε από τον Junge¹²⁷ και ακολούθως μελετήθηκε και εκτιμήθηκε από τον Pankow¹²⁸, αποτελεί το πιο ευρέως διαδεδομένο μοντέλο για την εκτίμηση της προσρόφησης των ημιπτητικών ενώσεων σε αερολύματα και περιγράφεται μέσω της έκφρασης:

$$\Phi = \frac{c\theta}{p_L^0 + c\theta} \quad [\text{E-2.2.3.1}]$$

όπου Φ , το κλάσμα της ένωσης που είναι προσροφημένο στα σωματίδια,

p_L^0 , η κορεσμένη τάση ατμών (υγρού) ενός υπόψυχρου υγρού, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (Pa),

θ , η επιφάνεια του σωματιδίου ανά μονάδα όγκου αέρα, cm^2 αερολύματος ανά cm^3 αέρα και

c , μία σταθερά που σχετίζεται με τη διαφορά μεταξύ της θερμότητας εκρόφησης από την επιφάνεια του σωματιδίου, Q_d , και της θερμότητας εξάτμισης της ένωσης, Q_v .

Η τιμή της σταθεράς έχει υπολογιστεί ότι είναι 17.2 Pa/cm . Ο Pankow¹²⁸ μάλιστα διαπίστωσε ότι οι διαφορετικές τιμές των Q_d , Q_v αντιστοιχούν σε διαφορετικές κατηγορίες ενώσεων.

Μολονότι, ο Junge¹²⁷ δεν προσδιόρισε την φυσική κατάσταση της προσροφημένης ένωσης, εργαστηριακές καθώς και μετρήσεις πεδίου¹²⁹⁻¹³¹ με αντικείμενο την κατανομή των πολυχλωριωμένων ενώσεων (PCDD/F, PCBs) και των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs) υπέδειξαν ότι η διαδικασία κατανομής περιγράφεται καλύτερα με την τάση ατμών του υπέρψυχρου υγρού p_L^0 και όχι με την τάση ατμών της στερεής φάσης p_S^0 . Μελέτες που διεξήχθησαν πρότειναν μάλιστα, ότι η p_L^0 ελέγχει τη ρόφηση στα αερολύματα, παρατήρηση ιδιαίτερης σημασίας για τις PCDD/Fs, καθώς οι ενώσεις χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλά σημεία τήξης και συνακόλουθα από μεγάλες διαφορές μεταξύ των τάσεων ατμών της υγρής και της στερεής φάσης τους. Οι τάσεις ατμών υγρής φάσης προσδιορίζονται στη περίπτωση των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs) και των οργανοχλωριωμένων

ενώσεων (PCDD/Fs, PCBs, φυτοφάρμακα), με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας τριχοειδών στηλών^{132,133,135,136}. Το συγκεκριμένο μοντέλο αποβαίνει εύχρηστο διότι είναι σε θέση να περιγράψει την αύξηση της ποσότητας της ένωσης στη σωματιδιακή φάση, καθώς μειώνεται η τάση ατμών τους. Ωστόσο, η πληθώρα των παραδοχών, στην οποία βασίζεται η χρήση του, καθιστά δυσχερή την εφαρμογή του σε πραγματικές συνθήκες.

Το σωματιδιακό κλάσμα μπορεί επίσης να εκφραστεί μέσω της σχέσης:

$$\Phi = \frac{c_p(TSP)}{c_g + c_p(TSP)} \quad [E-2.2.3.2]$$

όπου c_p και c_g , οι συγκεντρώσεις της ημιπτητικής ένωσης στη σωματιδιακή και στην αέρια φάση σε μονάδες $ng / \mu g$ και ng / m^3 , αντίστοιχα και

TSP , η συνολική συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων σε $\mu g / m^3$.

Η εξίσωση [E-2.2.3.2] έχει γενικό πεδίο εφαρμογής και αναφέρεται σε οποιαδήποτε πειραματική ή θεωρητική εκτίμηση των c_g και c_p . Συνδυάζοντας τις εξισώσεις [E-2.2.3.1] και [E-2.2.3.2] προκύπτει:

$$\log \frac{c_p}{c_g} = \log k_p = \log \frac{c \theta}{TSP} - \log p_L^0 \quad [E-2.2.3.3]$$

όπου ο λόγος c_p / c_g εκφράζει το συντελεστή κατανομής μεταξύ των δύο φάσεων, k_p σε $m^3 / \mu g$ ^{102,132,134}. Σύμφωνα με την εξίσωση [E-2.2.3.3] η αναμενόμενη κλίση της ευθείας που προκύπτει από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων της γραφικής παράστασης του $\log k_p$ ως προς το $\log p_L^0$ ισούται με -1 και η τετμημένη επί της αρχής σχετίζεται με τη συγκεκριμένη επιφάνεια του αερολύματος $A_{TSP} (m^2 / g) = 10^8 \theta / TSP$. Γραφήματα του $\log k_p$ ως προς το $\log p_L^0$ που σχεδιάστηκαν χρησιμοποιώντας δεδομένα κατανομής, τα οποία προέκυψαν από αέριους δειγματολήπτες παρουσιάζουν ικανοποιητική συσχέτιση και ακολουθούν τη γενική έκφραση¹²⁸:

$$\log k_p = m \log p_L^0 + b \quad [E-2.2.3.4]$$

Από την εξίσωση [E-2.2.3.4] φαίνεται ότι όσο πιο πτητικό είναι ένα μέλος PCDD/Fs, δηλαδή όσο λιγότερα άτομα χλωρίου περιέχει, τόσο πιο μεγάλο θα είναι το ποσοστό του στην αέρια φάση, γεγονός που πιστοποιείται και από τις μετρήσεις πεδίου. Ο Pankow έδειξε, με τη χρήση μοντέλων ότι η σχέση [E-2.2.3.4] θα ισχύει ανεξάρτητα από το αν η προσκόλληση αφενός των αέριων ενώσεων στα σωματίδια συμβαίνει μέσω προσρόφησης ή απορρόφησης και αφετέρου ότι η κλίση m της εξίσωσης θα

πρέπει, πάντα να ισούται με -1 . Εντούτοις, λόγω των υπάρχουσων παραδοχών στο συγκεκριμένο μοντέλο παρατηρείται συχνά το φαινόμενο η κλίση να έχει διαφορετική τιμή από -1 , με αποτέλεσμα η τετμημένη επί της αρχής b να εξαρτάται μερικώς από αυτή και να μην είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί για την εξαγωγή της παραμέτρου θ .

Συγκεκριμένα, έχουν δημοσιευθεί δύο ολοκληρωμένες μελέτες με σχετικά δεδομένα για την κατανομή των PCDD/Fs μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης, στις οποίες προέκυψαν τιμές των m και b ίσες με -0.775 και -5.72 αντίστοιχα για την αστική περιοχή του Bloomington¹³⁵ και -0.70 ($-0.62 - 0.78$) και -5.5 αντίστοιχα για την πόλη Augsburg της Γερμανίας¹²⁶.

Για τον έλεγχο αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων συσχετίστηκαν μεταξύ τους τα πειραματικά αποτελέσματα, που είχαν προκύψει για την αέρια / σωματιδιακή κατανομή των PAHs σε θερμοκρασία περιβάλλοντος¹³⁶, ενώ ανάλογες μελέτες ακολούθησαν για τα PCBs και τις PCDD/Fs^{129,135}. Η γενική μορφή της εξίσωσης που χρησιμοποιείται παρατίθεται ακολούθως:

$$\log \frac{c_g(TSP)}{c_p} = \frac{m}{T} + b \quad [E-2.2.3.5]$$

όπου m και b , σταθερές που εξαρτώνται από το είδος της ένωσης.

Για τις PCDD/Fs και τα PCBs παρατηρήθηκε ότι οι τιμές m και b , κάθε κατηγορίας ενώσεων αυξάνονταν με σύγχρονη αύξηση του μοριακού βάρους και συνεπώς με μείωση της τάσης ατμών τους, με τη γραμμική συσχέτιση των σημείων της γραφικής παράστασης του $\log k_p$, ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας ($1 / T$) να είναι ικανοποιητική ($r^2=0.9$). Αντίθετα στην περίπτωση των PAHs, οι τιμές του r^2 ήταν χαμηλότερες και δεν παρατηρήθηκαν συστηματικές αλλαγές⁹⁴.

Επίσης, η εξίσωση [E-2.2.3.5] προβλέπει αύξηση του ποσοστού μιας ένωσης στη σωματιδιακή φάση με σύγχρονη μείωση της θερμοκρασίας και αντίστροφα, γεγονός που έχει παρατηρηθεί για τις PCDD/Fs σε μετρήσεις πεδίου.

Βέβαια, δεν πρέπει να αγνοείται το γεγονός ότι τα θεωρητικά μοντέλα συμπεριλαμβάνουν παραδοχές που περιορίζουν την ισχύ τους σε πραγματικές συνθήκες.

Συνεπώς, καθώς συνάγεται τόσο οι αέριοι δειγματολήπτες φίλτρου-προσροφητή, όσο και τα θεωρητικά μοντέλα δεν εξασφαλίζουν απόλυτα, το σωστό προσδιορισμό της κατανομής μεταξύ των δύο φάσεων. Στοιχεία που βασίζονται σε

σχετικά περιορισμένης έκτασης δεδομένα, όπως προέκυψαν από μετρήσεις πεδίου, “μαρτυρούν” ότι τα μοντέλα υπερεκτιμούν το σωματιδιακό κλάσμα των PCDD/Fs, σε σχέση με τον αέριο δειγματολήπτη, ενώ ταυτόχρονα μπορεί να ειπωθεί ότι οι δειγματολήπτες υποτιμούν το σωματιδιακό κλάσμα σε σχέση με τα μοντέλα. Παρά τις εμφανιζόμενες διαφορές μεταξύ θεωρητικών και πειραματικών αποτελεσμάτων, το μοντέλο των Junge – Rankow αντιμετωπίζεται σήμερα, ως η καλύτερη προσέγγιση για τον προσδιορισμό της αέριας / σωματιδιακής κατανομής.

Συνεπώς έως ότου, βελτιωθούν και τροποποιηθούν οι μέθοδοι δειγματοληψίας, ώστε να παρέχουν αποτελέσματα, που να προβλέπουν πιο αξιόπιστους λόγους V/P των PCDD/Fs στην ατμόσφαιρα, θα χρησιμοποιείται η θεωρητική προσέγγιση του Bidleman, της οποίας βάση αποτελεί η τρέχουσα θεωρία προσρόφησης και λαμβάνει υπόψη τα μοριακά βάρη καθώς και το βαθμό χλωρίωσης των μελών PCDD/Fs. Επίσης κατά τον υπολογισμό του λόγου V/P χρησιμοποιεί τα σημεία βρασμού και τις τάσεις ατμών των PCDD/Fs, καθώς και τη διαθεσιμότητα της επιφάνειας των ατμοσφαιρικών σωματιδίων, για προσρόφηση, ανάλογα με την πυκνότητά τους.

2.3 ΦΥΣΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ

Η σημαντικότερη φυσική διαδικασία απομάκρυνσης των PCDD/Fs από την ατμόσφαιρα είναι η εναπόθεση. Η συγκεκριμένη διαδικασία συμβάλλει σημαντικά στην εισαγωγή τους στα χερσαία και υδατικά συστήματα της Γης και συνακόλουθα στην τροφική αλυσίδα. Η εναπόθεση μπορεί να διακριθεί σε τέσσερις κατηγορίες:

- α) Τη ξηρή σωματιδιακή εναπόθεση,
- β) Τη ξηρή αέρια εναπόθεση,
- γ) Την υγρή σωματιδιακή εναπόθεση και
- δ) Την υγρή αέρια εναπόθεση.

2.3.1 Υγρή Εναπόθεση

Η υγρή εναπόθεση αναφέρεται σε φαινόμενα κατακρήμνισης (βροχόπτωση, χιονόπτωση) και είναι υπεύθυνη για την απομάκρυνση των PCDD/Fs από την ατμόσφαιρα προς την επιφάνεια της γης. Με τον τρόπο αυτό, οι PCDD/Fs εισάγονται στο έδαφος και στο νερό επιδρώντας στη βλάστηση είτε διαλυμένες στις σταγόνες της βροχής, είτε συνδεδεμένες με τη σωματιδιακή ύλη, που εκπλένεται με τη βροχή. Όπως προαναφέρθηκε οι PCDD/Fs ανήκουν στη κατηγορία των ημιπτητικών ενώσεων και συνεπώς κατανέμονται μεταξύ των δύο φάσεων του αέρα και της βροχής. Συγκεκριμένα τα ολιγοχλωριωμένα μέλη βρίσκονται κυρίως στην αέρια και τη διαλυτή φάση, ενώ τα πολυχλωριωμένα μέλη προτιμούν τη σωματιδιακή φάση του αέρα και της βροχής.

Η σύγκριση μεταξύ των συγκεντρώσεων των PCDD/Fs στον αέρα και στη βροχή επιτυγχάνεται με τη χρήση του αδιάστατου λόγου συνολικής έκπλυσης, W_T , ο οποίος παρέχεται από την έκφραση:

$$W_T = \frac{\text{Συγκέντρωση της χημικής ένωσης στην υδατική φάση}}{\text{Συγκέντρωση της χημικής ένωσης στον αέρα}} = W_g (1 - \phi) + W_p \phi \quad [\text{E-2.3.1.1}]$$

όπου W_g , ο λόγος έκπλυσης για την χημική ένωση στην αέρια φάση

W_p , ο λόγος έκπλυσης για την χημική ένωση στη σωματιδιακή φάση

ϕ , το κλάσμα της χημικής ένωσης στη σωματιδιακή φάση

Μέσω της έκφρασης [E-2.3.1.1] περιγράφεται η υγρή εναπόθεση των ατμών και των σωματιδίων, ως μία συνολική διεργασία^{89,140}.

Ο λόγος συνολικής έκπλυσης, W_T καθώς και οι επιμέρους λόγοι, W_g και W_p αποτελούν μέτρο αποτελεσματικότητας της κατακρήμνισης στην απομάκρυνση των PCDD/Fs από την ατμόσφαιρα. Από την σχέση [E-2.3.1.1] φαίνεται πως η σχετική συνεισφορά των δύο διεργασιών δεν εξαρτάται αποκλειστικά από τους αντίστοιχους λόγους έκπλυσης, W_g και W_p , αλλά επιπρόσθετα από την κατανομή των PCDD/Fs μεταξύ της αέριας και της σωματιδιακής φάσης. Τέλος, η ποσότητα των προς απομάκρυνση PCDD/Fs εξαρτάται επίσης, τόσο από τη διάρκεια, όσο και από την ένταση του φαινομένου.

Ιδανικός τρόπος μέτρησης του συνολικού λόγου W_T είναι ο ταυτόχρονος προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των PCDD/Fs στον αέρα και τη βροχή, αλλά η υλοποίηση τέτοιων μετρήσεων αποτελεί εξεζητημένο θέμα. Οι δυσκολίες οφείλονται στο γεγονός ότι η ανίχνευση των PCDD/Fs προϋποθέτει έναν ελάχιστο όγκο αέρα, η

συλλογή του οποίου απαιτεί χρονικό διάστημα, που ξεπερνά οποιοδήποτε φαινόμενο κατακρήμνισης. Συνεπώς, ο λόγος W_T προσδιορίζεται με τη χρήση μέσων τιμών συγκέντρωσης των PCDD/Fs στην ατμόσφαιρα και κυμαίνεται από 10000–150000, με τις HxCDD και OCDD να αποτελούν τις ενώσεις που εκπλένονται αποτελεσματικότερα¹³⁷. Από την ανάλυση των PCDD/Fs σε δείγματα βροχής διαπιστώθηκε ότι οι συγκεντρώσεις τους μειώνονται με αύξηση του βαθμού χλωρίωσης τους^{135,137,138}.

Υπολογίζοντας τον λόγο W_T είναι δυνατόν να προσδιοριστεί η συνολική ροή μίας ένωσης στην επιφάνεια της γής, λόγω υγρής εναπόθεσης, μέσω της έκφρασης:

$$F_T = W_T J C_T = W_p J C_p + W_g J C_g \quad [E-2.3.1.2]$$

όπου F_T , η συνολική ροή σε $\text{gr m}^{-2} \text{yr}^{-1}$

J , η ένταση της βροχόπτωσης σε m yr^{-1}

C_T , η συνολική συγκέντρωση της ένωσης στην ατμόσφαιρα, σε gr m^{-3}

C_p και C_g , οι συγκεντρώσεις της ένωσης στην σωματιδιακή και την αέρια φάση, αντίστοιχα.

Τέλος η υγρή εναπόθεση ανάλογα με τη χωρική της υπόσταση διαχωρίζεται σε αυτήν που συμβαίνει κάτω από τα σύννεφα (below-cloud) και στην αντίστοιχη, εντός των σύννεφων (in-cloud). Κατά την πρώτη διεργασία τα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας και οι ενώσεις τις αέριας φάσης προσκολλόνται και διαλύονται στις σταγόνες του νερού, αντίστοιχα, καθώς αυτές κατακρημνίζουν από τα σύννεφα. Η διεργασία αυτή συμβαίνει μόνο κατά τη διάρκεια της βροχόπτωσης. Κατά τη δεύτερη διεργασία τα σωματίδια και οι αέριες ενώσεις εγκλωβίζονται μέσα στα σύννεφα, κατά τον σχηματισμό τους. Η εντός των σύννεφων έκπλυση οφείλεται σε διαδικασίες διάχυσης, πρόσκρουσης και πρόσληψης επί των σταγονιδίων του σύννεφου και μπορεί να πραγματοποιηθεί ανεξάρτητα από εμφάνιση βροχοπτώσεων⁹².

2.3.1.1 Υγρή Εναπόθεση Αερίων

Για μία ένωση που βρίσκεται στην αέρια φάση, η υγρή εναπόθεση αναφέρεται ως η διάλυση της στη σταγόνα της βροχής, στη νιφάδα του χιονιού, στην ομίχλη ή στα σταγονίδια των σύννεφων και ακολούθως η κατακρήμνιση της προς την

επιφάνεια της γης. Η υγρή εναπόθεση αερίων ενώσεων καθορίζεται από την κατανομή της ένωσης μεταξύ της αέριας και της υγρής φάσης και εκφράζεται με τον λόγο έκπλυσης, W_g [E-2.3.1.1.1]. Εφόσον κατά τη διάρκεια της κατακρήμνισης επεισέρχεται ισορροπία μεταξύ αέριας και διαλυτής φάσης¹³⁹, ο λόγος W_g μίας ένωσης είναι δυνατόν να εκτιμηθεί χρησιμοποιώντας την σταθερά ισορροπίας μεταξύ αέρα και νερού, δηλαδή τη σταθερά του νόμου του Henry (H_c), μέσω της έκφρασης:

$$W_g = \frac{C_w}{C_g} = \frac{RT}{H_c} \quad [\text{E-2.3.1.1.1}]$$

όπου C_w , η συγκέντρωση της ένωσης στην υδατική φάση

C_g , η συγκέντρωση της ένωσης στην αέρια φάση

R , η σταθερά των αερίων

T , η απόλυτη ατμοσφαιρική θερμοκρασία περιβάλλοντος, σε Kelvin

Όπως φαίνεται από τη σχέση [E-2.3.1.1.1] ο λόγος έκπλυσης W_g μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα ως προς την σταθερά H_c . Η συγκεκριμένη σταθερά ισούται με το λόγο της τάσης ατμών των ενώσεων προς την υδατοδιαλυτότητα τους και μειώνεται με μείωση της θερμοκρασίας. Είναι προφανές λοιπόν ότι η ελάττωση της θερμοκρασίας θα επιφέρει αύξηση του λόγου W_g , ενώ έχει παρατηρηθεί επίσης, ότι η σταθερά H_c μειώνεται καθώς αυξάνει ο βαθμός χλωρίωσης των PCDD/Fs, με συνακόλουθο αποτέλεσμα την αύξηση του λόγου έκπλυσης W_g .

Ο λόγος W_g προσδιορίζεται, με τη βοήθεια της σταθεράς H_c και οι τιμές του κυμαίνονται από 200, στην περίπτωση της DD (διβένζοδιοξίνη) έως και 2×10^4 για την HxCDD¹⁴¹. Από μετρήσεις πεδίου προσδιορίστηκε ο λόγος W_g για το DF (διβενζοφουράνιο) και εκτιμάται ότι ισούται με 930 ± 180 , στους 281 K¹⁴⁰, ενώ προσδιορίστηκαν επίσης οι λόγοι έκπλυσης του TCDF, της PeCDD και του PeCDF, οι οποίοι κυμαίνονται^{135,137} από $0.6 \times 10^5 - 3 \times 10^5$. Οι τιμές αυτές βρίσκονται σε ικανοποιητική συμφωνία με τους αντίστοιχους που προέκυψαν από υπολογισμούς βάσει των σταθερών H_c ¹⁴¹.

2.3.1.2 Υγρή Εναπόθεση Σωματιδίων

Για μία ένωση που βρίσκεται στη σωματιδιακή φάση του αέρα, η υγρή εναπόθεση συμπεριλαμβάνει φαινόμενα όπως η συσσωμάτωση της στη σταγόνα της βροχής, στη νιφάδα του χιονιού, στην ομίχλη ή στα σταγονίδια των σύννεφων και ακολούθως η κατακρήμνιση της στην επιφάνεια της γης. Μέτρο της αποτελεί ο λόγος της συγκέντρωσης της ένωσης στη σωματιδιακή φάση της βροχής προς τη συγκέντρωσή της, στη σωματιδιακή φάση του αέρα και συμβολίζεται ως W_p .

Η ροή μίας ένωσης μέσω υγρής εναπόθεσης των σωματιδίων παρέχεται από την έκφραση:

$$F_p = W_p J C_p \quad [E-2.3.1.2.1]$$

όπου F_p , η ροή της ένωσης στη σωματιδιακή φάση και

C_p , η συγκέντρωση της ένωσης στα σωματίδια της ατμόσφαιρας.

Πειραματικά ο λόγος έκπλυσης W_p υπολογίζεται με την ταυτόχρονη μέτρηση της συγκέντρωσης της ένωσης στα σωματίδια της ατμόσφαιρας και στα σωματίδια της βροχής, $C_{p,rain}$, χρησιμοποιώντας τη σχέση:

$$W_p = \frac{C_{p,rain}}{C_p} \quad [E-2.3.1.2.2]$$

Όπως προαναφέρθηκε, στην περίπτωση ανάλυσης των PCDD/Fs, η ταυτόχρονη μέτρηση των συγκεντρώσεων τους καθίσταται ιδιαίτερα δύσκολη, οπότε για τον υπολογισμό του λόγου W_p χρησιμοποιείται η μέση τιμή των συγκεντρώσεων τους στα σωματίδια του αέρα.

Ο λόγος έκπλυσης W_p εξαρτάται από τη φύση και το μέγεθος των σωματιδίων^{142,143}, από την θερμοκρασία και από την έκταση των φαινομένων κατακρήμνισης.

Με τη βοήθεια μοντέλου⁹² εκτιμήθηκε ότι η ταχύτητα με την οποία απομακρύνονται τα σωματίδια από την ατμόσφαιρα κατά τη διάρκεια σταθερής έντασης βροχόπτωσης, είναι 1 mm h^{-1} , σε σχέση με το μέγεθος των σωματιδίων και το μέγεθος των σταγόνων της βροχής. Έτσι τα σωματίδια που είναι μικρότερα από $0.05 \text{ }\mu\text{m}$ και μεγαλύτερα από $2 \text{ }\mu\text{m}$ παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη ταχύτητα απομάκρυνσης, λόγω αυξημένης διάχυσης Brown και αδρανούς πρόσκρουσης, αντίστοιχα. Επίσης εκτιμήθηκε ότι όσο πιο μικρό είναι το μέγεθος των σταγόνων της

βροχής τόσο πιο αποτελεσματικά απομακρύνονται τα σωματίδια από την ατμόσφαιρα.

Μία άλλη σημαντική παρατήρηση αναφέρει ότι περίπου το 80% των ατμοσφαιρικών σωματιδίων εκπλένονται με τη βροχή κατά την έναρξη του φαινομένου και συγκεκριμένα κατά τη διάλυση των πρώτων 5–10 mm. Η διαπίστωση αυτή είχε ως συνέπεια την αντίστροφη συσχέτιση της συγκέντρωσης της ένωσης στη σωματιδιακή φάση της βροχής, με τον όγκο αυτής¹⁴⁴.

Τέλος αντίστροφη εξάρτηση παρατηρείται, επίσης, μεταξύ του σωματιδιακού κλάσματος των PCDD/Fs, το οποίο απομακρύνεται μέσω φαινομένων κατακρήμνισης, και της θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Συγκεκριμένα, σε χαμηλές θερμοκρασίες προσροφάται μεγαλύτερο ποσοστό PCDD/Fs στη σωματιδιακή φάση και η έκταση της κατακρήμνισης τους είναι μεγαλύτερη¹³⁵.

Πρέπει να σημειωθεί ότι υπολογισμοί του λόγου W_p οδήγησαν σε εύρος τιμών^{89,140} μεταξύ των 10^2 – 10^6 , ενώ για $W_p = 10^5$ εκτιμάται ότι ο χρόνος ζωής των σωματιδίων υπό συνθήκες καλά αναμειγμένης τροπόσφαιρας και υπό σταθερό ρυθμό κατακρήμνισης ίσο με 1 m yr^{-1} , καθώς και των ενώσεων που κατανέμονται σε αυτά, είναι 20 ημέρες.

Στον πίνακα [Π–6] παρατίθενται οι τιμές των λόγων W_p και W_g , για διάφορα μέλη των PCDD/Fs, σύμφωνα με δεδομένα που προέκυψαν από μελέτες στο *Bloomington (Indiana)*¹³⁵ και στην *Indianapolis (Indiana)*¹³⁷. Όπως φαίνεται οι τιμές των λόγων είναι συγκρίσιμες στις δύο περιοχές, ενώ κατά την αντιπαραβολή τους ο συντελεστής συσχέτισης μεταξύ των W_g στις δύο περιοχές προέκυψε ίσος με 0.93, ενώ στην περίπτωση των W_p 0.69. Αιτία της εμφανούς διαφοροποίησης αποτελεί η πληθώρα των παραγόντων, που τους επηρεάζουν. Όπως φαίνεται στον πίνακα οι τιμές των λόγων που προέκυψαν κατά τη μελέτη στην Indianapolis είναι μικρότερες από 10^6 . Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί είτε σε διαδικασίες έκπλυσης κάτω από τα σύννεφα, είτε σε διαδικασίες ψυχρών σύννεφων. Στον πίνακα [Π–6] συμπεριλαμβάνεται, επίσης, το κλάσμα των PCDD/Fs που βρίσκεται στη σωματιδιακή φάση του αέρα, καθώς και το ποσοστό των PCDD/Fs που εκπλένεται μέσω της υγρής σωματιδιακής εναπόθεσης και προκύπτει ως το πηλίκο $\frac{W_p \phi}{W_T}$.

Συνολικά προκύπτει ότι κατά μέσο όρο, η υγρή εναπόθεση σωματιδίων είναι υπεύθυνη για την απομάκρυνση του 64% των ατμοσφαιρικών PCDD/Fs στην

Indianapolis (Indy) και του 68% στο *Bloomington (Blm)*. Τέλος στον πίνακα [Π-6] παρίστανται επίσης, ο λόγος της συνολικής έκπλυσης W_T , και όπως φαίνεται οι τιμές του κυμαίνονται από 15000–150000.

Συμπερασματικά, παρατηρείται ότι η υγρή εναπόθεση απομακρύνει αποτελεσματικότερα το κλάσμα των PCDD/Fs στη σωματιδιακή φάση και ιδιαίτερα τα μέλη με υψηλό βαθμό χλωρίωσης. Το φαινόμενο αυτό επιδρά στη διάταξη των συγκεντρώσεων των ομόλογων ομάδων των PCDD/Fs που συναντάται στις δεξαμενές αποθήκευσης και χαρακτηρίζεται από πολύ υψηλές συγκεντρώσεις των OCDD και των HpCDD. Ένα άλλο πιθανό ενδεχόμενο που θα μπορούσε να ευνοεί και να δικαιολογεί τις υψηλότερες συγκεντρώσεις πολυχλωριωμένων μελών διοξινών και φουρανίων, στις δεξαμενές αποθήκευσης της επιφάνειας της γης, είναι η εξάτμιση των ολιγοχλωριωμένων μελών από τα νερά των λιμνών, εξαιτίας των σχετικά υψηλών τιμών της σταθεράς Henry.

PCDD/Fs	Log W_g Indy	Log W_g Blm	Log W_p Indy	Log W_p Blm	Φ	Φ %	W_T
TCDF	4.5	4.2	4.6	4.8	0.2	24	33000
PeCDF	4.3	4.0	4.2	4.4	0.4	35	18000
HxCDF	4.1	3.9	4.2	4.2	0.7	74	15000
HpCDF	4.5	4.6	4.5	4.5	0.8	79	32000
OCDF	4.7	5.3	4.6	4.2	0.9	87	41000
PeCDD	4.3	3.9	4.6	4.2	0.5	67	30000
HxCDD	4.4	3.9	4.4	4.1	0.7	69	26000
HpCDD	5.3	5.1	4.9	4.8	0.9	78	91000
OCDD	5.8	6.5	5.0	4.9	0.9	60	150000

Π-6 Οι λογαριθμικές τιμές των λόγων W_p και W_g , για διάφορα μέλη των PCDD/Fs, σύμφωνα με δεδομένα που προέκυψαν από μελέτες στο *Bloomington* και στην *Indianapolis*, το σωματιδιακό κλάσμα των PCDD/Fs (ϕ), το ποσοστό έκπλυσης των PCDD/Fs μέσω υγρής σωματιδιακής εναπόθεσης ($\Phi w\%$) και ο λόγος της συνολικής έκπλυσης W_T

2.3.2 Ξηρή Εναπόθεση

Ο όρος ξηρή εναπόθεση αναφέρεται σε διαδικασίες απομάκρυνσης αιωρούμενου υλικού της ατμόσφαιρας, προς την επιφάνεια της γης, απουσία φαινομένων κατακρήμνισης. Η ξηρή εναπόθεση παρατηρείται και στις δύο φάσεις της ατμόσφαιρας, με τη μορφή της ξηρής εναπόθεσης σωματιδίων και της ξηρής εναπόθεσης αερίων, αντίστοιχα. Η σχετική σημασία της καθεμιάς εξαρτάται κυρίως από την κατανομή της ένωσης, που πρόκειται να απομακρυνθεί, μεταξύ της αέριας και της σωματιδιακής φάσης της ατμόσφαιρας.

Ο ρυθμός με τον οποίο εναποτίθεται μία χημική ένωση ορίζεται ως ροή εναπόθεσης και περιγράφεται από την έκφραση:

$$F = V_{dg} C_g + V_{dp} C_p \quad [E-2.3.2.1]$$

όπου F , η κατακόρυφη ροή σε μονάδες μάζας ανά μονάδες επιφάνειας και ανά μονάδα χρόνου

V_{dg} , V_{dp} , οι ταχύτητες εναπόθεσης της ένωσης στην αέρια και την σωματιδιακή φάση, αντίστοιχα, σε μονάδες μήκους ανά μονάδα χρόνου και

C_g , C_p , οι συγκεντρώσεις της ένωσης στην αέρια και τη σωματιδιακή φάση, αντίστοιχα, σε μονάδες μάζας ανά μονάδα όγκου.

Οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη ροή εναπόθεσης διακρίνονται σε δύο γενικές κατηγορίες:

↪ στις μετεωρολογικές επιδράσεις και

↪ στις ιδιότητες της ένωσης που καθορίζουν την κατανομή της μεταξύ των δύο φάσεων.

Η ταχύτητα εναπόθεσης εξαρτάται από μία ακολουθία παραγόντων, όπως η φύση της επιφάνειας επί της οποίας πρόκειται να γίνει η εναπόθεση, η ατμοσφαιρική σταθερότητα, η φύση της ένωσης, στην περίπτωση όπου βρίσκεται στην αέρια φάση και το μέγεθος των σωματιδίων όσον αφορά το σωματιδιακό κλάσμα της ένωσης.

Εφόσον οι ενώσεις μπορούν και κατανέμονται μεταξύ σωματιδίων διαφόρων μεγεθών, η ροή της ξηρής εναπόθεσης είναι δυνατόν να υπολογιστεί με χαρακτηριστικά μεγάλη ακρίβεια, μέσω της ακόλουθης έκφρασης:

$$F_T = F_g + \sum_{i=1}^5 F_i = C_g V_{dg} + \sum_{i=1}^5 C_i V_{d,i} \quad [E-2.3.2.2]$$

όπου F_T και F_g , η συνολική ροή ξηρής εναπόθεσης και η ροή της ξηρής εναπόθεσης των ενώσεων της αέριας φάσης αντίστοιχα,

F_i , η επιμέρους ροή ξηρής εναπόθεσης που οφείλεται στα σωματίδια που κατακρατούνται στο i στάδιο του διαχωριστήρα πρόσκρουσης,

C_i , η συγκέντρωση της ένωσης για το εύρος των σωματιδίων i και

$V_{d,i}$, η μέση ταχύτητα εναπόθεσης των σωματιδίων που διαχωρίζονται από το i στάδιο του διαχωριστήρα πρόσκρουσης.

2.3.2.1 Ξηρή Εναπόθεση Σωματιδίων

Κατά την ξηρή εναπόθεση σωματιδίων, οι ενώσεις που βρίσκονται στη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας εναποτίθενται στην επιφάνεια της γης μέσω βαρυτικών δυνάμεων και στροβιλώδους διάχυσης. Ο τρόπος εναπόθεσης εξαρτάται από την ταχύτητα εναπόθεσης των σωματιδίων, η οποία ποικίλλει ανάλογα με το μέγεθος τους. Όπως είναι γνωστό η εναπόθεση πολύ μικρών σωματιδίων ($d < 0.05 \mu\text{m}$) οφείλεται στην κίνηση Brown. Αυτή των σωματιδίων μεσαίου μεγέθους ($2 < d < 20 \mu\text{m}$) στην αδρανή πρόσκρουση, ενώ αυτή των μεγαλύτερων σωματιδίων ($d > 20 \mu\text{m}$) στη βαρυτική έλξη. Έχει διαπιστωθεί ότι η ταχύτητα εναπόθεσης σωματιδίων με μέση διάμετρο, μεταξύ $0.05 < d < 2 \mu\text{m}$, είναι ελάχιστη, ενώ αυξάνει για σωματίδια με μεγαλύτερες ή μικρότερες διαμέτρους, λόγω βαρυτικής έλξης ή κίνησης Brown, αντίστοιχα¹⁴². Συγκεκριμένα, για σωματίδια με διάμετρο μεταξύ $0.08 < d < 2 \mu\text{m}$ οι ταχύτητες εναπόθεσης προσδιορίστηκε ότι κυμαίνονται⁸⁹ μεταξύ $0.003 - 0.036 \text{ cm s}^{-1}$, ενώ χαρακτηριστικά για αυτά με διάμετρο μεταξύ $0.1 < d < 1 \mu\text{m}$ (fine), τα οποία είναι υπεύθυνα για τη μεταφορά των ατμοσφαιρικών ρυπαντών σε μεγάλες αποστάσεις, εκτιμάται ότι η ταχύτητα εναπόθεσης τους ισούται¹⁴⁵ με 0.01 cm s^{-1} . Τέλος για σωματίδια με διάμετρο $d > 20 \mu\text{m}$, οι ταχύτητες εναπόθεσης υπολογίστηκε ότι κυμαίνονται⁸⁹ από $0.5 - 2.55 \text{ cm s}^{-1}$. Σε γενικές γραμμές, κατά την αναφορά σε σωματίδια τέτοιων διαστάσεων, παρατηρήθηκε ότι δεν υπάρχουν αποτελεσματικοί τρόποι απομάκρυνσης τους από την ατμόσφαιρα και ότι οι χρόνοι παραμονής τους, λόγω της ξηρής εναπόθεσης είναι χαρακτηριστικά μεγάλοι. Επιπλέον οι αποκλίσεις στις ταχύτητες εναπόθεσης, για τη συγκεκριμένη κατηγορία ενώσεων, μπορεί να φτάνει μέχρι δύο τάξεις μεγέθους ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων.

Η ροή της ξηρής εναπόθεσης εξαρτάται, επίσης, από τη θερμοκρασία και πιο συγκεκριμένα η ροή της ξηρής εναπόθεσης των PCDD/Fs στη σωματιδιακή φάση αυξάνεται μειούμενης της θερμοκρασίας. Η εναπόθεση των σωματιδίων αποτελεί την κύρια μορφή ξηρής εναπόθεσης^{89,137}, ενώ η αποτελεσματικότητα της καθορίζεται από το ποσό των σωματιδίων που εναποτίθενται. Είναι γνωστό ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες αυξάνει το ποσοστό των PCDD/Fs που βρίσκεται στη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας, οπότε απομακρύνονται μεγαλύτερες ποσότητες αυτών μέσω ξηρής σωματιδιακής εναπόθεσης¹³⁷.

Γενικά, σχετικές μελέτες που να αναφέρονται στη μέτρηση της ξηρής εναπόθεσης των PCDD/Fs στη σωματιδιακή φάση δεν έχουν διεξαχθεί πολλές και συνεπώς τα δημοσιευμένα δεδομένα είναι περιορισμένα. Μετρήσεις πεδίου υπέδειξαν ότι εξαιτίας της επιλεκτικής εναπόθεσης των μεγαλύτερων σωματιδίων, η μέση ταχύτητα εναπόθεσης μειώνεται κατά την απομάκρυνση από τις πηγές. Συνεπώς η V_{dp} είναι μεγαλύτερη για σωματίδια σε αστικές περιοχές συγκρινόμενη με τις απομακρυσμένες.

Από μετρήσεις που διεξήχθησαν στο *Bloomington (Indiana)* και στην *Indianapolis (Indiana)* υπολογίστηκε ότι η μέση ροή ξηρής εναπόθεσης των σωματιδίων ήταν ίση με $160 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$ και $320 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$, αντίστοιχα. Η διαφοροποίηση μεταξύ των δύο περιοχών οφείλεται στη διαφορετική συνολική συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων ($\text{TSP}=80 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) καθώς και στις διαφορετικές συγκεντρώσεις των PCDD/Fs, που όπως παρατηρήθηκε στην *Indianapolis* ήταν τριπλάσιες συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες στο *Bloomington* ($\text{TSP}=50 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

Στα πλαίσια των παραπάνω μετρήσεων υπολογίστηκαν επίσης, οι ταχύτητες εναπόθεσης για τα $\text{T}_4 - \text{T}_8\text{CDD/Fs}$, οι οποίες κυμαίνονταν από $0.086 - 0.6 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Βάσει της μέσης τιμής που ήταν ίση με $0.2 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ υπολογίστηκε ακολούθως ο χρόνος παραμονής των σωματιδίων, καθώς και των μελών των PCDD/Fs που κατανέμονται σε αυτά, σε καλά αναμειγμένη τροπόσφαιρα εξαιτίας της ξηρής σωματιδιακής εναπόθεσης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο χρόνος παραμονής τους ήταν ίσος με 30 ημέρες. Τέλος παρατηρήθηκε ότι η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης μέσω ξηρής σωματιδιακής εναπόθεσης αυξανόταν καθώς αυξάνετο ο βαθμός χλωρίωσης των PCDD/Fs. Το γεγονός αυτό επηρεάζει τη διάταξη των συγκεντρώσεων των ομόλογων ομάδων που συναντώνται στις επιφάνειες εναπόθεσης, το οποίο χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερα υψηλές συνεισφορές των πολυχλωριωμένα μέλη, με βασικότερο μέλος την OCDD.

PCDFs	Blm	Indy	PCDDs	Blm	Indy
TCDF	0.16	0.12	PeCDD	0.15	0.34
PeCDF	0.064	0.090	HxCDD	0.16	0.14
HxCDF	0.12	0.086	HpCDD	0.14	0.12
HpCDF	0.13	0.32	OCDD	0.37	0.21
OCDF	0.13	0.60			

Π-7 Τιμές ταχύτητας ξηρής σωματιδιακής εναπόθεσης (V_d , cm/s) για διάφορα μέλη PCDD/Fs σύμφωνα με δεδομένα που προέκυψαν από μελέτες στο *Bloomington* και στην *Indianapolis*

2.3.2.2 Ξηρή Εναπόθεση Αερίων

Κατά την ξηρή εναπόθεση αερίων, οι ενώσεις που βρίσκονται στην αέρια φάση της ατμόσφαιρας εναποτίθενται μέσω διάχυσης αέριας φάσης στο έδαφος, στη βλάστηση και στο επιφανειακό στρώμα των υδατικών συστημάτων.

Μολονότι η διαδικασία δεν είναι καλά χαρακτηρισμένη, αρκετές μελέτες καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι η μεταφορά όλων των μη έπτα και όκτα-χλωριωμένων μελών των PCDD/Fs στο φύλλωμα της βλάστησης, οφείλεται στην ξηρή εναπόθεση των αερίων. Σύμφωνα με αυτό λοιπόν, η διαδικασία αυτή είναι υπεύθυνη για την απομάκρυνση των PCDD/Fs της αέριας φάσης από την ατμόσφαιρα και την εναπόθεσή τους στη φυλλωτή βλάστηση¹⁴⁶.

Συνοψίζοντας τις παρατηρήσεις των μελετών των δύο μορφών εναπόθεσης, υγρής και ξηρής, η διαπίστωση ότι οι διατάξεις των συγκεντρώσεων των ομόλογων ομάδων των PCDD/Fs για τις δύο μορφές εναπόθεσης είναι μεταξύ τους παρόμοια οδηγεί στο συμπέρασμα ότι και οι δύο διαδικασίες είναι σημαντικές στην απομάκρυνση των PCDD/Fs από την ατμόσφαιρα. Ωστόσο οι διατάξεις εναπόθεσης διαφέρουν σημαντικά από την αντίστοιχη της εκπομπής εξαιτίας του γεγονότος, ότι μέσω και των δύο μορφών εναπόθεσης απομακρύνονται αποτελεσματικότερα το σωματιδιακό κλάσμα των PCDD/Fs, το οποίο κυριαρχείται από τα πολυχλωριωμένα μέλη αυτών. Αυτός είναι ο λόγος που οι διατάξεις των συγκεντρώσεων των PCDD/Fs των ιζημάτων είναι πλούσια σε OCDD ακολουθούμενη σε αφθονία από τις HxCDD/Fs.

Συμπερασματικά φαίνεται ότι τα πολυχλωριωμένα μέλη χαρακτηρίζονται από τη μεγαλύτερη σταθερότητα στο περιβάλλον, αλλά ευτυχώς είναι οι λιγότερο τοξικές ενώσεις από τις υπόλοιπες της οικογενείας των διοξινών.

2.4 PCDD/Fs – ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΑ

Η άμεση αλληλεπίδραση της ζωικής ύπαρξης με την ατμόσφαιρα του γήινου συστήματος κατέστησαν το λεπτό και εύθραυστο αυτό περίβλημα, ως το πιο δημοφιλές αντικείμενο επισταμένης μελέτης. Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της ατμόσφαιρας, τόσο όσον αφορά τη δυναμική της και τη θερμοδυναμική της

συμπεριφορά, όσο και τη φωτοχημική της σύσταση διαδραματίζουν σημαντικότατο ρόλο, ώστε ο πλανήτης μας να καθίσταται ικανός να φιλοξενεί έμβιους οργανισμούς και να εξελιχθεί η ζωή στη μορφή που τη γνωρίζουμε σήμερα.

Προκειμένου να είναι εφικτή η συστηματικότερη μελέτη της, η ατμόσφαιρα διαμερίστηκε από τους επιστήμονες σε στοιβάδες με γνώμονα, κυρίως, την τάση της θερμοκρασίας¹⁴⁸. Η πλησιέστερη, στη γη, στοιβάδα ονομάζεται τροπόσφαιρα και περιέχει το μεγαλύτερο ποσοστό της συνολικής αέριας μάζας της ατμόσφαιρας (85–90%). Χαρακτηρίζεται από ελάττωση της θερμοκρασίας αυξανόμενου του υψόμετρου, με ρυθμό περίπου 6 K km^{-1} και εκτείνεται σε διάστημα 18 km από την επιφάνεια της γης στους τροπικούς, 12 km στα μέσα γεωγραφικά πλάτη και 6–8 km στην περιοχή των πόλων. Ένα λεπτό στρώμα, η τροπόπαυση, διαχωρίζει την τροπόσφαιρα από τη στρατόσφαιρα.

Η χαμηλότερη περιοχή της στρατόσφαιρας χαρακτηρίζεται από εξαιρετική σταθερότητα ιδιαίτερα της θερμοκρασίας. Καθώς μεγαλώνει το υψόμετρο, η θερμοκρασία αυξάνει μέχρι τη στρατόπαυση σε υψόμετρο 50 km. Στην περιοχή της στρατόσφαιρας περιέχεται το μεγαλύτερο ποσοστό του ατμοσφαιρικού όζοντος (90%).

Η περιοχή μεταξύ 50 και 90 km είναι γνωστή ως μεσόσφαιρα, με ανώτατο όριο τη μεσόπαυση και η τάση της θερμοκρασίας είναι πάλι μειωτική, ενώ κύριο χαρακτηριστικό του στρώματος είναι οι έντονες δυναμικές μεταβολές (μεταφορά μάζας και ενέργειας).

Τη μεσόσφαιρα τη διαδέχεται η θερμόσφαιρα, όπου η θερμοκρασία αυξάνει με το υψόμετρο συναρτήσει της έντασης της ηλιακής ακτινοβολίας αγγίζοντας τους 1500 K, καθώς πλησιάζει τη θερμόπαυση σε υψόμετρο περίπου 200 km.

Τέλος, η πιο απομακρυσμένη ατμοσφαιρική περιοχή από την επιφάνεια της γης είναι η εξώσφαιρα, η οποία ανέρχεται μέχρι τα 1000 km και αποτελεί τη μεταβατική περιοχή από τη γήινη ατμόσφαιρα στο διαπλανητικό σύστημα. Η εξώσφαιρα αποτελεί τη λιγότερο εξερευνημένη περιοχή.

Αντιθέτως, οι εκτενέστερα μελετημένες περιοχές της ατμόσφαιρας είναι η τροπόσφαιρα και η στρατόσφαιρα, αφενός γιατί αποτελούν το πλησιέστερο και ταυτόχρονα ευκολότερα προσβάσιμο περιβάλλον εξέτασης και μελέτης και αφετέρου γιατί εντός των νοητών συνόρων τους λαμβάνουν χώρα οι κρίσιμότερες χημικές διεργασίες, που σχετίζονται άμεσα με τη βιωσιμότητα του πλανήτη.

Οι οργανικές ενώσεις του αέρα μπορούν να υποστούν χημικές μετατροπές μέσω διαφόρων πορειών στην τροπόσφαιρα. Μπορούν να αντιδράσουν με δραστικά συστατικά αυτής, όπως είναι οι ρίζες υδροξυλίου, οι νιτρικές ρίζες και το όζον και να φωτολυθούν λόγω της επίδρασης της ηλιακής ακτινοβολίας.

2.4.1 Τροποσφαιρικό όζον

Στην περιοχή της τροπόσφαιρας εντοπίζεται μόνο ένα μικρό ποσοστό του συνολικού όζοντος που ενυπάρχει στην ατμόσφαιρα. Παρά το γεγονός ότι πρόκειται για ένα μικρής συγκέντρωσης αέριο, αυτό και το βασικό του φωτοχημικό παράγωγο, οι ρίζες υδροξυλίου (OH), είναι ισχυρότατα οξειδωτικά και συνυπεύθυνα για τη διαδικασία αποικοδόμησης των περισσοτέρων αερίων στην τροπόσφαιρα. Απουσία όζοντος αέρια όπως το μονοξείδιο του άνθρακα, οι υδρογονάνθρακες και οι περισσότερες ενώσεις θείου και αζώτου θα συσσωρεύονταν σε επίπεδα συγκεντρώσεων ιδιαίτερα αυξημένα και ενδεχομένως επικίνδυνα για τους φιλοξενούμενους του πλανήτη μας.

Το όζον ανακαλύφθηκε το 1839 από το γερμανό επιστήμονα Christian Friederich Schonbein¹⁴⁹, ενώ ο σχηματισμός του στην ατμόσφαιρα χρονολογείται 600 εκατομμύρια χρόνια νωρίτερα. Πρόκειται για ένα αέριο πολωμένο μόριο, που συνίσταται από τρία άτομα οξυγόνου σε τριγωνική διάταξη και είναι διαμαγνητικό. Το διακρίνει σχετική αστάθεια και έντονη εκρηκτική δραστηριότητα. Υψηλά ποσοστά του κοντά στην επιφάνεια της γης αποβαίνουν καταστροφικά, τόσο για τα ανόργανα και τα οργανικά συνθετικά υλικά, όσο για τη χλωρίδα και την πανίδα του πλανήτη. Επιπλέον εξαιτίας ισχυρής απορρόφησης της ακτινοβολίας του όζοντος στην περιοχή μηκών κύματος των 9.6 μm, η παρουσία του στην τροπόσφαιρα συμβάλλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, με αυξημένη δραστηριότητα στις υψηλότερες περιοχές της τροπόσφαιρας όπου η θερμοκρασία είναι χαμηλή¹⁵⁰. Ο συνδυασμός των αρνητικών επιπτώσεων του τροποσφαιρικού όζοντος στην την ισορροπία διαβίωσης των διαφόρων μορφών ζωής, επέφερε σαν αποτέλεσμα τον χαρακτηρισμό του ως 'κακό' όζον. Αυξημένα και ιδιαίτερα επικίνδυνα επίπεδα κακού όζοντος συναντώνται σε βιομηχανικές και αναπτυγμένες χώρες.

Η απλούστερη εκδοχή για την ύπαρξη του τροποσφαιρικού όζοντος αναφέρεται σε δυναμικές διαδικασίες μεταφοράς του από τη στρατόσφαιρα. Ο

φωτοχημικός του σχηματισμός προτάθηκε για πρώτη φορά από τους Grutzen¹⁵¹, Chameides και Walker¹⁵² (1973), οι οποίοι υπέδειξαν ότι η οξειδωση του μεθανίου και του μονοξειδίου του άνθρακα, παρουσία οξειδίων του αζώτου, έχει ως συνέπεια το σχηματισμό σημαντικών ποσοτήτων όζοντος.

Ο λόγος ανάμειξης του όζοντος φαίνεται να αυξάνει με το υψόμετρο, υποδεικνύοντας μία πτωτική τάση αυτού διαμέσου της τροπόσφαιρας. Για τον υπολογισμό του χρόνου ζωής του στην τροπόσφαιρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί μία μέση εικοσιτετράωρη τιμή συγκέντρωσης του, με επικρατέστερη την 7×10^{11} molecules cm⁻³.

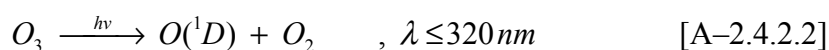
2.4.2 Ρίζες Υδροξυλίου στην Τροπόσφαιρα

Η παρουσία των ριζών υδροξυλίου (OH) στην τροπόσφαιρα, παρά το γεγονός ότι δεν αποτελούν τις αφθονότερες ενώσεις της, διαδραματίζει σημαντικό ρόλο όσον αφορά τη φωτοχημεία και τη σύσταση της. Οι ρίζες OH αποτελούν το βασικό δραστικό αντιδρών κατά την αποικοδόμηση των περισσότερων ενώσεων που εκπέμπονται από την επιφάνεια της γης, όπως οι υδρογονάνθρακες και οι ενώσεις του θείου. Αυτός είναι ακριβώς ο λόγος που τα επίπεδα των ριζών OH, τόσο στις ρυπασμένες, όσο και στις απομακρυσμένες περιοχές καθορίζουν το φορτίο των ενώσεων αυτών στη τροπόσφαιρα.

Η βασικότερη πηγή ριζών OH στην τροπόσφαιρα είναι η αντίδραση ηλεκτρονιακά διεγερμένων ατόμων οξυγόνου, (O¹D) με υδρατμούς¹⁵³, η οποία λαμβάνει χώρα κατά το σχήμα:



Η διαδικασία αυτή είναι αποτελεσματικότερη σε χαμηλά υψόμετρα, όπου ο λόγος ανάμειξης των υδρατμών είναι μεγάλος, ενώ μειώνεται αυξανόμενου του ύψους, καθώς η προοδευτική μείωση της θερμοκρασίας περιορίζει το διαθέσιμο ποσό των υδρατμών. Τη σημαντικότερη πηγή διεγερμένου ατομικού οξυγόνου αποτελεί η φωτόλυση του όζοντος (O₃), η οποία συμβαίνει κατά την απορρόφηση ακτινοβολίας με μήκη κύματος $\lambda < 320$ nm.



Τα επίπεδα συγκεντρώσεων των ριζών υδροξυλίου στην τροπόσφαιρα δεν χαρακτηρίζονται από σταθερότητα, αλλά εμφανίζουν χωρικές και χρονικές διακυμάνσεις. Οι ρίζες OH μπορούν να αντιδράσουν με υδρογονάνθρακες προς σχηματισμό περόξυ ριζών (RO₂), οι οποίες ακολούθως αντιδρώντας με οξειδία του αζώτου οδηγούν στην ανακύκλωση των ριζών OH και στην παραγωγή του όζοντος. Η φωτολυτική διάσπαση του όζοντος οδηγεί στον περαιτέρω σχηματισμό ριζών υδροξυλίου και καθώς φαίνεται η χωροχρονική εξάρτηση της συγκέντρωσης οφείλεται στην τοπική φωτοχημεία, συνεπώς η μέτρηση τους καθίσταται ιδιαίτερα δύσκολη.

Ωστόσο ο προσδιορισμός της μέσης συνολικής συγκέντρωσης των ριζών OH, αποτελεί κρίσιμης σημασίας παράμετρο για τον υπολογισμό τροποσφαιρικών χρόνων ζωής των ενώσεων που είναι καλά αναμειγμένες και αρκετά σταθερές στην τροπόσφαιρα. Έτσι, για τον ορισμό των ατμοσφαιρικών χρόνων ζωής τους χρησιμοποιείται σαν σημείο αναφοράς, μία ένωση με σχετικά μεγάλο χρόνο ζωής, ώστε να έχει αναμιχθεί καλά στην ατμόσφαιρα και οι υπόλοιπες ενώσεις ταξινομούνται με βάση αυτή. Η πιο καλά χαρακτηρισμένη ένωση είναι το μέθυλοχλωροφόρμιο (CH₃CCl₃, MCF), του οποίου ο μέσος χρόνος ζωής έχει υπολογιστεί από τον Prinn και τους συνεργάτες του¹⁵⁴, στα 5.7 χρόνια. Οι πηγές που είναι υπεύθυνες για την ύπαρξη του μεθυλοχλωροφορμίου, προέρχονται από αποκλειστικά ανθρωπογενείς δραστηριότητες και είναι καλά χαρακτηρισμένες. Αντίθετα, η καταστροφή του οφείλεται κατά κύριο λόγο στην αντίδραση του με το βασικό δραστικό συστατικό της ατμόσφαιρας, δηλαδή τις ρίζες υδροξυλίου. Με βάση λοιπόν τον ατμοσφαιρικό χρόνο ζωής του προσδιορίζεται η μέση συγκέντρωση των ριζών υδροξυλίου, η οποία υπολογίστηκε $9.8 \times 10^5 \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$, με βάση την έκφραση:

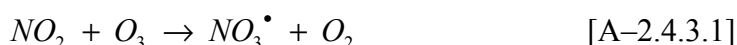
$$\frac{1}{\tau} = k_{OH^*+MCF} [OH^*]_{ave} \quad [E - 2.4.2.1]$$

όπου $k_{OH^*+MCF} = (1.75 \pm 0.34) \times 10^{-12} \exp[(1550 \pm 60)/T]$ και

$[OH]_{ave}$, η μέση συγκέντρωση των ριζών υδροξυλίου

2.4.3 Νιτρικές Ρίζες στην Τροπόσφαιρα

Οι νιτρικές ρίζες (NO_3^\bullet) δεν αποτελούν μέλος της οικογένειας των οξειδίων του αζώτου, διότι η δραστηκότητα τους περιορίζεται αποκλειστικά τις νυχτερινές ώρες, ενώ η χημεία των NO_x είναι σημαντική στη διάρκεια της ημέρας. Παρά ταύτα οι νιτρικές ρίζες συσχετίζονται με το διοξείδιο του αζώτου μέσω χημικών μετασχηματισμών ή φωτόλυσης. Τη βασικότερη πηγή NO_3^\bullet , σε όλες τις περιοχές της ατμόσφαιρας, αποτελεί η αντίδραση του διοξειδίου του αζώτου με το όζον:



Επιπλέον στη δημιουργία NO_3^\bullet συμβάλλει επίσης, η αντίδραση του νιτρικού οξέος με ρίζες υδροξυλίου, η οποία λαμβάνει χώρα κατά το σχήμα:



Με την ανατολή της ημέρας οι ρίζες NO_3 φωτολύονται ακαριαία προς σχηματισμό μονοξειδίου ή διοξειδίου του αζώτου, όπως φαίνεται σχηματικά:



Η δεύτερη διαδικασία κυριαρχεί της πρώτης κατά ένα παράγοντα ίσο με 12.

Στη διάρκεια όμως της νύχτας, ο χρόνος ζωής των NO_3 είναι αρκετά μεγάλος, ως συναποτέλεσμα των, κατά κανόνα, αργών αντιδράσεων τους με διάφορα οργανικά μόρια και της μικρής συγκέντρωσης των ελευθέρων ριζών, με τις οποίες αντιδρούν. Η χαρακτηριστικότερη διαδικασία, στην οποία συμμετέχουν οι NO_3 στην τροπόσφαιρα είναι η αντίδραση τους με το διοξείδιο του αζώτου, προς σχηματισμό πεντοξειδίου του αζώτου (N_2O_5).

Μετρήσεις πεδίου κοντά στην επιφάνεια της γης υπέδειξαν συγκεντρώσεις των νιτρικών ριζών της τάξης $10^{10} \text{ molecules}\cdot\text{cm}^{-3}$, ενώ η προτεινόμενη μέση δωδεκάωρη συγκέντρωση τους κατά τη διάρκεια της νύχτας είναι περίπου $5 \times 10^8 \text{ molecules}\cdot\text{cm}^{-3}$, με έναν παράγοντα αβεβαιότητας¹⁵⁵, ίσο με 10.

2.4.4 O₃–PCDD/Fs στην τροπόσφαιρα

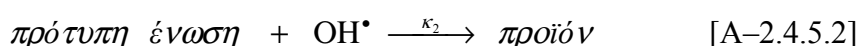
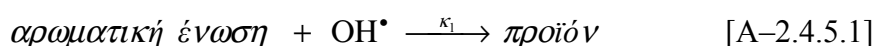
Ελάχιστες κινητικές μελέτες, που σχετίζονται με αντιδράσεις O₃ και PCDD/Fs στην τροπόσφαιρα, έχουν διεξαχθεί. Αυτές περιορίζονται σε τρία μόνο μέλη της οικογένειας αυτής: την διβένζοδιοξίνη (DD), την 1-χλώρο-διβένζο-p-διοξίνη (1-mono-CDD) και το διβενζοφουράνιο (DF). Και στις τρεις περιπτώσεις έχει παρατηρηθεί ότι, σε θερμοκρασία δωματίου, δεν συμβαίνει αντίδραση, ενώ έχουν εκτιμηθεί μόνο ανώτατα όρια των συντελεστών ταχύτητας της αντίδρασης τους με το όζον. Έτσι για την DD η $k_{\text{reac}} < 5 \times 10^{-20} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, για την 1-mono-CDD η $k_{\text{reac}} < 7 \times 10^{-20} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ και για το DF^{156,157} η $k_{\text{reac}} < 8 \times 10^{-20} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Ενδείξεις, που καθιστούν αναμενόμενη την παρατηρούμενη αδράνεια που χαρακτηρίζει τις PCDD/Fs ως προς το όζον, υπάρχουν από κινητικά δεδομένα που αναφέρονται σε αντιδράσεις όζοντος με άλλες αρωματικές ενώσεις, στην αέρια φάση.

2.4.5 Ρίζες Υδροξυλίου–PCDD/Fs στην Τροπόσφαιρα

Οι κινητικές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα και αναφέρονται σε αντιδράσεις ριζών υδροξυλίου (OH) με PCDD/Fs στην τροπόσφαιρα, περιορίζονται σε τέσσερα μέλη της οικογένειας αυτής: την διβένζοδιοξίνη (DD), την 1-χλώρο-διβένζο-p-διοξίνη (1-mono-CDD), στο διβενζοφουράνιο (DF) και την 1,2,3,4-τέτρα-χλώρο-διβενζο-p-διοξίνη (1,2,3,4-TCDD).

Για τον προσδιορισμό συντελεστών ταχύτητας των αντιδράσεων των ριζών OH με τα τέσσερα αυτά μέλη χρησιμοποιήθηκαν σχετικές τεχνικές μέτρησης, κατά την εφαρμογή των οποίων καταγράφονται συγκριτικά οι ρυθμοί κατανάλωσης της αρωματικής ένωσης που μελετάται και μίας ένωσης αναφοράς, της οποίας ο k_{OH} είναι γνωστός, καθώς αντιδρούν με ρίζες OH. Κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας λαμβάνονται τα κατάλληλα μέτρα, ώστε οι δύο ενώσεις να αντιδρούν αποκλειστικά με ρίζες OH και η συνεισφορά οποιασδήποτε άλλης διαδικασίας να είναι αμελητέα. Με τον τρόπο αυτό τελικά οι μοναδικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι ακόλουθες:



Από το νόμο ταχύτητας μίας διμοριακής αντίδρασης προκύπτει για κάθε σύστημα:

$$-\frac{d[\text{αρωματική ένωση}]}{dt} = k_1 [\text{αρωματική ένωση}][\text{OH}^\bullet] \quad [\text{E-2.4.5.1}]$$

$$-\frac{d[\text{πρότυπη ένωση}]}{dt} = k_2 [\text{πρότυπη ένωση}][\text{OH}^\bullet] \quad [\text{E-2.4.5.2}]$$

Επειδή όμως η συγκέντρωση των ριζών υδροξυλίου είναι ίδια εφόσον οι αντιδράσεις συμβαίνουν ταυτόχρονα, ισχύει:

$$\ln \frac{[\text{αρωματική ένωση}]_{t_0}}{[\text{αρωματική ένωση}]_t} = \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{[\text{πρότυπη ένωση}]_{t_0}}{[\text{πρότυπη ένωση}]_t} \quad [\text{E-2.4.5.3}]$$

όπου $[\text{αρωματική ένωση}]_{t_0}$ και $[\text{πρότυπη ένωση}]_{t_0}$, οι αρχικές συγκεντρώσεις της αρωματικής και της αναφορικής ένωσης, αντίστοιχα,

$[\text{αρωματική ένωση}]_t$ και $[\text{πρότυπη ένωση}]_t$, οι συγκεντρώσεις της αρωματικής και της αναφορικής ένωσης, αντίστοιχα, τη χρονική στιγμή t και

k_1 και k_2 , οι σταθερές ταχύτητας των αντιδράσεων [A-2.4.5.1], [A-2.4.5.2], αντίστοιχα.

Όπως φαίνεται από τη σχέση [E-2.4.5.3] η γραφική απεικόνιση του

$\ln \frac{[\text{αρωματική ένωση}]_{t_0}}{[\text{αρωματική ένωση}]_t}$ ως προς το $\ln \frac{[\text{πρότυπη ένωση}]_{t_0}}{[\text{πρότυπη ένωση}]_t}$ θα παρέχει μία ευθεία

γραμμή με κλίση το λόγο $\frac{k_1}{k_2}$, η οποία θα διέρχεται από το σημείο τομής των αξόνων.

Εφόσον η τιμή του συντελεστή k_2 είναι γνωστή, είναι δυνατόν με απλή αντικατάσταση να προσδιοριστούν πειραματικά οι συντελεστές ταχύτητας των αντιδράσεων των ριζών OH με τις DD, 1-mono-CDD, DF, 1,2,3,4-TCDD.

Τα πειράματα μέτρησης του συντελεστή ταχύτητας των τριών πρώτων μελών διεξήχθησαν σε θερμοκρασία δωματίου, 297 ± 2 K, ενώ στην περίπτωση της 1,2,3,4-TCDD μετρήθηκαν οι συντελεστές ταχύτητας σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 373–432 K. Με χρήση της έκφρασης Arrhenius, η οποία προκύπτει από το διάγραμμα του φυσικού λογαρίθμου των συντελεστών ταχύτητας ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας, υπολογίζεται ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης της 1,2,3,4-TCDD με τις ρίζες υδροξυλίου στους 298 K. Οι τιμές του συντελεστή ταχύτητας της

αντίδρασης των ριζών OH με τις DD, 1-mono-CDD, DF, 1,2,3,4-TCDD, που προέκυψαν πειραματικά με τη χρήση της σχετικής τεχνικής ήταν ίσες με $14.8 \pm 3.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $4.7 \pm 1.6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $3.9 \pm 0.9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ και $8.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, αντίστοιχα^{156,157}. Όπως φαίνεται από τις τιμές που προέκυψαν, οι συντελεστές ταχύτητας των αντιδράσεων των ριζών OH με τις PCDD/Fs παρουσιάζουν μειωτική τάση καθώς αυξάνει ο βαθμός χλωρίωσης των PCDD/Fs.

Έχει προταθεί επίσης μία εμπειρική μέθοδος εκτίμησης του συντελεστή ταχύτητας αντίδρασης των ριζών OH με τις PCDD/Fs, κατά την οποία συσχετίζεται ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης προσθήκης των ριζών OH σε αρωματικούς δακτυλίους, k_{OH} , με το άθροισμα των σταθερών υποκατάστασης των ηλεκτροφίλων λειτουργικών ομάδων, Σ_{σ^+} ^{156,157}.

Η αντίδραση των ριζών OH με τις PCDD/Fs στην αέρια φάση μπορεί να θεωρηθεί ότι λαμβάνει χώρα μέσω της αρχικής προσθήκης των ριζών προς σχηματισμό μίας ρίζας υδροξυκυκλοεξαδιενικού τύπου. Ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης προσθήκης εξαρτάται από τη το είδος, τον αριθμό και τη θέση των υποκαταστατών. Όπως διαπιστώθηκε από τις πειραματικές τιμές των συντελεστών, οι συντελεστές ταχύτητας μειώνονται αυξανόμενου του βαθμού χλωρίωσης των PCDD/Fs, γεγονός που βρίσκεται σε συμφωνία με την ηλεκτρονιοδοτική τάση του χλωρίου και συνακόλουθα με τη μειωμένη δραστηριότητα του μορίου, ως προς τις ρίζες OH, σε περίπτωση αύξησης του αριθμού των χλωρίων.

Κατόπιν εκτεταμένης μελέτης στη βιβλιογραφία, σχετικά με τους συντελεστές ταχύτητας αντίδρασης προσθήκης ριζών OH σε μία ευρεία κλίμακα αρωματικών ενώσεων, προέκυψε ο ακόλουθος συσχετισμός:

$$\log k^{OH^*} = -11.71 - 1.34 \Sigma_{\sigma^+} \quad [\text{E-2.4.5.4}]$$

Ο υπολογισμός του Σ_{σ^+} στηρίζεται σε τέσσερις υποθέσεις:

- ⊕ Η στερεοχημική παρεμπόδιση είναι ασήμαντη
- ⊕ Σ_{σ^+} είναι το άθροισμα των ηλεκτροφιλικών σταθερών υποκατάστασης όλων των υποκαταστατών, οι οποίοι προσαρμόζονται στους αρωματικούς δακτυλίους.
- ⊕ Οι ρίζες OH προστίθενται στην κατάλληλα θέση με σκοπό να αποδώσουν την πιο αρνητική τιμή του Σ_{σ^+} και
- ⊕ Εάν όλες οι θέσεις είναι κατειλημμένες οι ortho και para θέσεις συμπεριφέρεται ως meta θέση.

Οι PCDDs σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή μπορούν να χειριστούν ως δύο βενζολικοί δακτύλιοι με άτομα χλωρίου και φαινόξυ-υποκαταστάτες ($C_6H_{5-x}Cl_xO$, $x=0-4$), ενώ τα PCDFs ως δύο βενζολικοί δακτύλιοι με άτομα χλωρίου και φαινόξυ ($C_6H_{5-x}Cl_xO$, $x=0-4$) και φαινυλο υποκαταστάτες ($C_6H_{5-x}Cl_x$, $x=0-4$).

Με τη χρήση των πειραματικών τιμών των σταθερών ταχύτητας αντίδρασης των ριζών OH με τις DD, DF και τον διφαινυλαιθέρα, προέκυψαν οι ηλεκτροφιλικές σταθερές υποκατάστασης για τη φαινόξυ-ομάδα (C_6H_5O). Ακολούθως, υπολογίστηκαν οι σταθερές ταχύτητας αντίδρασης των PCDD/Fs, που περιέχουν μέχρι και πέντε άτομα χλωρίου, υποθέτοντας ότι οι ηλεκτροφιλικές σταθερές υποκατάστασης της ομάδας $C_6H_{5-x}Cl_xO$ είναι ίδιες με τις αντίστοιχες της C_6H_5O . Οι τιμές που προέκυψαν παρατίθενται στον πίνακα [Π-8]. Εφόσον οι σταθερές ηλεκτροφιλικότητας των υποκαταστατών των $C_6H_{5-x}Cl_xO$ εξαρτώνται από τον αριθμό των ατόμων χλωρίου στο μόριο, οι συντελεστές ταχύτητας που προέκυψαν από τη συγκεκριμένη μέθοδο αναμένεται να είναι πολύ μεγαλύτερες από τις πραγματικές και να υπερεκτιμώνται προοδευτικά καθώς αυξάνει ο βαθμός χλωρίωσης. Η φαινόξυ ομάδα επηρεάζει λιγότερο τις σταθερές ηλεκτροφιλικότητας που οφείλονται στην ύπαρξη υποκαταστατών του χλωρίου, σε σχέση με τη φαινυλο ομάδα, διότι τα άτομα χλωρίου στην πρώτη περίπτωση βρίσκονται πιο απομακρυσμένα από τη θέση σύνδεσης στο δακτύλιο. Οι σταθερές ηλεκτροφιλικότητας για τις φαινόξυ ομάδες έχουν προκύψει υποθέτοντας ότι η σ^+ μειώνεται, κατά την προσθήκη ενός ατόμου χλωρίου στη φαινόξυ ομάδα, κατά 70 % συγκριτικά με την αντίστοιχη τιμή στη φαινυλομάδα.

Οι εκτιμήσεις αυτές είναι εμπειρικές και συνεπώς οι τιμές των συντελεστών ταχύτητας αντίδρασης που υπολογίζονται είναι αβέβαιες. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο βαθμός αβεβαιότητας αυξάνει αυξανόμενου του βαθμού χλωρίωσης.

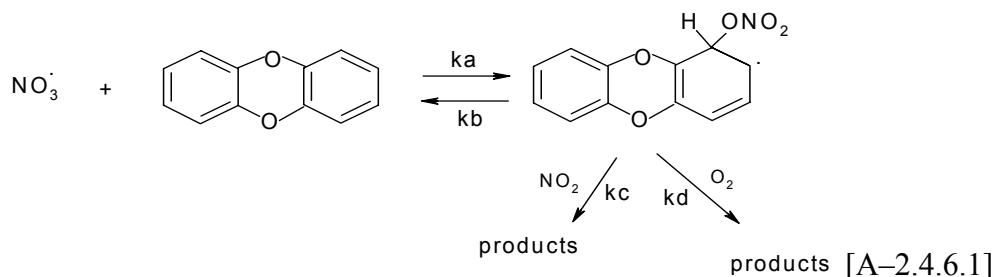
PCDDs	$10^{12} \times k^{OH}$ ($cm^3 molecules^{-1} s^{-1}$)	PCDFs	$10^{12} \times k^{OH}$ ($cm^3 molecules^{-1} s^{-1}$)
DD	9.8	DF	7.0
MonoCDD	6.4	MonoCDF	4.3-4.4
DiCDD	2.7-4.2	DiCDF	1.8-2.8
TriCDD	1.7-2.7	TriCDF	1.0-1.7
TCDD	0.7-1.7	TCDF	0.4-1.0
PeCDD	0.45-0.75	PeCDF	0.25-0.45
HxCDD	0.2-0.4	HxCDF	0.1-0.2

Π-8 Τιμές των σταθερών ταχύτητας αντίδρασης των PCDD/Fs, που περιέχουν μέχρι και πέντε άτομα χλωρίου, που προέκυψαν από την εμπειρική μέθοδο με τη χρήση τιμών σ^+ , οι οποίες αντιστοιχούν στη ομάδα ($C_6H_{5-x}Cl_x$)

2.4.6 Νιτρικές ρίζες-PCDD/Fs στην τροπόσφαιρα

Οι κινητικές μελέτες που έχουν διεξαχθεί μέχρι σήμερα και σχετίζονται με τις αντιδράσεις των νιτρικών ριζών με τις PCDD/Fs στην τροπόσφαιρα, αναφέρονται σε τρία μόνο μέλη της οικογένειας αυτής: την διβένζοδιοξίνη (DD), την 1-χλώρο-διβένζο-p-διοξίνη (1-mono-CDD) και το διβενζοφουράνιο (DF)^{155,157,159,160}.

Όπως παρατηρήθηκε τα μέλη των διοξινών αντιδρούν με τις νιτρικές ρίζες, ενώ το φουράνιο όχι. Διαπιστώθηκε επίσης ότι οι μετρούμενοι συντελεστές ταχύτητας αντιδράσεων των διοξινών αυτών με τις νιτρικές ρίζες αυξάνουν καθώς αυξάνει η συγκέντρωση του διοξειδίου του αζώτου (NO₂). Όσον αφορά το μηχανισμό της διαδικασίας^{155,160}, θεωρήθηκε ότι η αντίδραση λαμβάνει χώρα μέσω της αρχικής προσθήκης των νιτρικών ριζών, προς σχηματισμού ενός ενδιαμέσου, το οποίο στη συνέχεια μπορεί να διασπαστεί είτε θερμικά προς τα αρχικά αντιδρώντα του, είτε να αντιδράσει με οξυγόνο ή διοξείδιο του αζώτου. Η πορεία αυτή παριστάνεται σχηματικά ως εξής:



Ο μετρούμενος συντελεστής ταχύτητας της προαναφερόμενης αντίδρασης παρέχεται από την έκφραση:

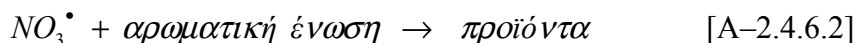
$$K_{obs} = k_a (k_c [NO_2] + k_d [O_2]) / (k_b + k_c [NO_2] + k_d [O_2]) \quad [E-2.4.6.1]$$

Τα πειραματικά δεδομένα^{157,160} που προέκυψαν από τη μελέτη των αντιδράσεων των DD, (1-mono-CDD) με τις νιτρικές ρίζες υπέδειξαν ότι, υπό τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες, κυριαρχούσε η αντίδραση του ενδιαμέσου με το NO₂, και συνεπώς ο νόμος της ταχύτητας μπορούσε να απλοποιηθεί στην ακόλουθη έκφραση:

$$K_{obs} = k_a k_c [NO_2] / (k_b + k_c [NO_2]) \quad [E-2.4.6.2]$$

Εκτός από την πορεία [A-2.3.6.1], εξετάστηκε η πιθανότητα εμφάνισης ενός στοιχειώδους μονοπατιού αντίδρασης, με συντελεστή ταχύτητας αντίδρασης k_{abs} . Πρέπει να σημειωθεί ότι δεν πρόκειται για κάποιο αναμενόμενο μονοπάτι

αντίδρασης¹⁵⁵ και επίσης ότι τα πειραματικά δεδομένα δεν υποδείκνυαν την ύπαρξη του.



Στην περίπτωση του DF, καθώς δεν παρατηρήθηκε αντίδραση, είναι διαθέσιμα μόνο ανώτατα όρια¹⁶⁰ του συντελεστή ταχύτητας αντίδρασης, k_{abs} , και του λόγου των συντελεστών $k_a k_c / k_b$, τα οποία είναι $1.6 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ και $7 \times 10^{-30} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, αντίστοιχα.

Στην περίπτωση της DD¹⁵⁷ και της (1-mono-CDD)¹⁶⁰ προέκυψαν από τα πειραματικά δεδομένα τιμές των λόγων $k_a k_c / k_b$, ίσες με $3.9 \times 10^{-27} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ και $5.7 \times 10^{-27} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, αντίστοιχα. Οι μετρήσεις που έγιναν αποσκοπώντας στον προσδιορισμό των συντελεστών ταχύτητας¹⁶⁰ k_{abs} των αντιδράσεων αυτών, απουσία NO₂, επέτρεψαν την πρόβλεψη μόνο ανωτάτων ορίων, τα οποία εκτιμώνται ίσα με $8 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ και $1.6 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, αντίστοιχα. Τέλος εκτιμήθηκαν και οι συντελεστές ταχύτητας για την αρχική προσθήκη νιτρικών ριζών¹⁵⁷, k_a , οι οποίοι βρέθηκαν με $6.8 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ και $2.7 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, αντίστοιχα, σε συνθήκες θερμοκρασία $297 \pm 2 \text{ K}$.

Όπως φαίνεται από τις τιμές των συντελεστών ταχύτητας και των ανωτάτων ορίων, τα δύο μέλη των διοξινών που έχουν μελετηθεί αντιδρούν με νιτρικές ρίζες, μέσω ενός μηχανισμού που εξαρτάται από τη συγκέντρωση του NO₂. Ωστόσο οι συγκεντρώσεις του τελευταίου είναι ιδιαίτερα χαμηλές στην τροπόσφαιρα, με αποτέλεσμα ο διμοριακός συντελεστής ταχύτητας να βρίσκεται τελικά χαμηλότερα από τα ανώτατα όρια του αντίστοιχου συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα απουσία NO₂.

2.4.7 Ατμοσφαιρικός Χρόνος Ζωής

Ο ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής¹⁴⁸ παρά το γεγονός ότι αποτελεί μία από τις σημαντικότερες και ταυτόχρονα ευρύτερα συναντώμενες ποσότητες της περιβαλλοντικής επιστήμης, χρειάζεται επιπλέον διερεύνηση για την αποφυγή παρερμηνειών, κατά την εφαρμογή του στη γήινη ατμόσφαιρα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι κατά τον ορισμό του, αναφέρεται σε διαδικασίες πρώτης τάξης, κατά τις

οποιές ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης μεταβάλλεται γραμμικά ως προς τη συγκέντρωση των μορίων του ενδιαφέροντος. Στην κατηγορία αυτή των διαδικασιών ανήκουν οι αντιδράσεις μονομοριακής διάσπασης, σε συνθήκες υψηλής πίεσης και οι φωτολυτικές αντιδράσεις. Στις περιπτώσεις αυτές και απουσία οποιασδήποτε παραγωγής, τα ενδιαφέροντα μόρια, καταναλώνονται αποκλειστικά μέσω της κύριας αντίδρασης και η κινητική έκφραση που περιγράφει το φαινόμενο, έχει τη μορφή:

$$n_t = n_0 \exp(-kt) \quad [E - 2.4.7.1]$$

όπου n_0 , η αρχική συγκέντρωση και

n_t , η συγκέντρωση της ένωσης μετά την πάροδο χρόνου t

Συνεπώς, ο χρόνος ζωής των διαφόρων ενώσεων στην ατμόσφαιρα θα παρέχεται από το αντίστροφο του συντελεστή ταχύτητας, k , της κύριας αντίδρασης κατανάλωσης της μελετούμενης ένωσης:

$$\tau = \frac{1}{k} \quad [E - 2.4.7.2]$$

Όσον αφορά την περίπτωση κατανάλωσης της ένωσης με περισσότερες από μία διαφορετικές διαδικασίες, ο συνολικός χρόνος ζωής της ένωσης στην ατμόσφαιρα παρέχεται από τη σχέση:

$$\tau_{\text{συνολικός}}^{-1} = \sum_i \tau_i^{-1} \quad [E - 2.4.7.3]$$

όπου τ_i^{-1} , οι συντελεστές ταχύτητας των διαφόρων, πρώτης τάξης, αντιδράσεων κατανάλωσης της ένωσης.

Η σχέση [E - 2.4.7.3] προκύπτει ως επακόλουθο του γεγονότος ότι ο συνολικός συντελεστής ταχύτητας, που περιγράφει την κατανάλωση του μορίου, είναι ίσος με το άθροισμα των επιμέρους συντελεστών ταχύτητας, που χαρακτηρίζουν τις συνεργατικές διαδικασίες.

Το πρόβλημα εντοπίζεται σε δύο βασικά σημεία του ορισμού. Στο γεγονός ότι ισχύει απουσία πηγών παροχής ενώσεων κάτι που δεν συμβιβάζεται με τη γήινη ατμόσφαιρα και επιπλέον στο γεγονός ότι οι κυριότερες αντιδράσεις στην περιοχή της τροπόσφαιρας είναι στοιχειώδεις διμοριακές διαδικασίες και συνακόλουθα δεύτερης τάξης. Η δυσκολία όμως αυτή είναι δυνατόν να αντιμετωπιστεί, εφόσον η συνθήκη ψευδοπρώτης τάξης ικανοποιείται για τα περισσότερα αντιδρώντα συστήματα της τροπόσφαιρας και συνεπώς οι περισσότερες βασικές διαδικασίες της, μπορούν να αντιμετωπιστούν σαν ψευδοπρώτης τάξης, διμοριακές αντιδράσεις, όπου η

συγκέντρωση ενός εκ των αντιδρώντων παραμένει σχεδόν σταθερή. Στην περίπτωση αυτή, ο χρόνος ζωής μίας ένωσης στην ατμόσφαιρα δίνεται από τη σχέση:

$$\tau = \frac{1}{k[x]} \quad [\text{E-2.4.7.4}]$$

όπου x , η σταθερή συγκέντρωση.

Οι μετρούμενοι συντελεστές ταχύτητας ή τα ανώτερα όρια αυτών, σε συνδυασμό με τις μέσες τιμές συγκέντρωσης των απορρυπαντικών της τροπόσφαιρας (OH , NO_3 , O_3) μπορούν να οδηγήσουν στον προσδιορισμό των ατμοσφαιρικών χρόνων ζωής των PCDD/Fs. Στη περίπτωση των συγκεκριμένων αντιδράσεων με τις νιτρικές ρίζες και το όζον, εφόσον δεν έχουν υπολογιστεί ακριβείς τιμές συντελεστών αλλά ανώτατα όρια αυτών, προσδιορίζονται τα κατώτατα όρια του ατμοσφαιρικού χρόνου ζωής των PCDD/Fs με βάση την κατανάλωση τους μέσω των συγκεκριμένων διαδικασιών.

Στην περίπτωση των αντιδράσεων των PCDD/Fs με τις OH, μπορούν να προκύψουν ακριβείς τιμές των ατμοσφαιρικών χρόνων ζωής των PCDD/Fs, εφόσον μετρηθούν οι συντελεστές ταχύτητας των αντιδράσεων τους με τις OH. Εξαιρώντας τα μέλη διοξινών και φουρανίων, για τα οποία έχουν διεξαχθεί πειραματικές κινητικές μελέτες, οι χρόνοι ζωής που εκτιμώνται για τα υπόλοιπα μέλη των PCDD/Fs είναι ανακριβείς, διότι οι συντελεστές ταχύτητας προκύπτουν βάσει εμπειρικών μεθόδων. Τελικά οι ατμοσφαιρικοί χρόνοι ζωής προκύπτουν εφαρμόζοντας τη σχέση:

$$\tau = \frac{1}{k^{OH\cdot} [OH\cdot]_{ave}} \quad [\text{E-2.4.7.5}]$$

όπου $[OH]_{ave}$, η μέση συνολική συγκέντρωση που ισούται με 9.8×10^5 molecules cm^{-3} . Οι τιμές των χρόνων ζωής που έχουν μετρηθεί παρατίθενται στον πίνακα [Π-9]

PCDDs	Χρόνος Ζωής (ημέρες)	PCDFs	Χρόνος Ζωής (ημέρες)
DD	1.2 (0.8)	DF	1.7 (3.1)
MonoCDD	1.9 (2.5)	MonoCDF	2.7
DiCDD	2.8–4.4	DiCDF	4.3–6.6
TriCDD	4.7–7	TriCDF	7–12
TCDD	7–17	TCDF	12–30
PeCDD	16–27	PeCDF	27–48
HxCDD	30–60	HxCDF	60–120

Π-9 Τιμές χρόνου ζωής για διάφορα μέλη PCDD/Fs, που υπολογίστηκαν με τη χρήση εμπειρικών τιμών σταθεράς ταχύτητας αντίδρασης, ενώ οι τιμές στις παρενθέσεις προέκυψαν με τη χρήση πειραματικών τιμών σταθεράς ταχύτητας αντίδρασης¹⁵⁸

Από τους ατμοσφαιρικούς χρόνους ζωής και τους συντελεστές ταχύτητας που έχουν μετρηθεί για τις αντιδράσεις τους με τις ρίζες OH, τις νιτρικές ρίζες και το όζον, στην αέρια φάση, φαίνεται ότι η κύρια διαδικασία αποικοδόμησης των PCDD/Fs στην τροπόσφαιρα είναι η αντίδραση τους με τις ρίζες OH. Στην διαδικασία αυτή, επίσης, μπορεί να αποδοθεί, εν μέρει, η αφθονία των πολυχλωριωμένων μελών στις δεξαμενές αποθήκευσης της επιφάνειας της γης, εφόσον μόνο τα oligochλωριωμένα μέλη, που κατανέμονται στην αέρια φάση, συμμετέχουν στην αντίδραση αυτή και έχουν ως συνέπεια την κατανάλωση τους.

Στην περίπτωση των PCDD/Fs που κατανέμονται στη σωματιδιακή φάση, οι ατμοσφαιρικοί χρόνοι ζωής τους καθορίζονται λαμβάνοντας υπόψη την υγρή και την ξηρή εναπόθεση. Ο χρόνος ζωής αυτών αναμένεται να κυμαίνεται από 5–30 ημέρες, ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων, την έκταση της κατακρήμνισης και με το πόσο καλά είναι αναμειγμένες οι PCDD/Fs στην τροπόσφαιρα.

2.4.8 Φωτόλυση

Όταν μία ένωση απορροφά υπεριώδη ή ορατή ακτινοβολία (UV/Vis), διεγείρεται ηλεκτρονικά και αποβαίνει ένα ιδιαίτερα δραστικό σωματίδιο, που μπορεί να ευνοήσει μία σωρεία διαδικασιών, όπως να εκπέμψει φωτόνια μέσω φθορισμού ή φωσφορισμού και να επιστρέψει σε μία χαμηλότερη ηλεκτρονικά κατάσταση (θεμελιώδη), να συγκρουστεί με μία δεύτερη αέρια ένωση και να της μεταφέρει ενέργεια ή να αντιδράσει χημικά με αυτήν. Τέλος μπορεί να μετατραπεί μονομοριακά μέσω φωτοδιάσπασης ή φωτοϊσομερείωσης. Η πιθανότητα να συμβεί οποιαδήποτε από αυτές τις διαδικασίες κατά την απορρόφηση ενός φωτονίου αναφέρεται ως κβαντική απόδοση της διαδικασίας. Εξ'ορισμού το άθροισμα των κβαντικών αποδόσεων όλων των πιθανών διαδικασιών ισούται με τη μονάδα.

Η ευρύτερα διαδεδομένη φωτοχημική διαδικασία, η οποία σχετίζεται με την ατμοσφαιρική χημεία είναι η φωτόλυση. Για να λάβει χώρα το φαινόμενο αυτό θα πρέπει η χημική ένωση να απορροφήσει ακτινοβολία στην 'ακτινική' περιοχή, δηλαδή μεταξύ των 290–800nm. Όμως, το μοριακό οξυγόνο (O₂) και το όζον (O₃) απορροφώντας ισχυρά στην περιοχή μεταξύ 290–305 nm περιορίζουν τη μετάβαση ακτινοβολίας του συγκεκριμένου 'παραθύρου', του υπεριώδους, στην τροπόσφαιρα.

Συνεπώς η αραίωση του στρατοσφαιρικού όζοντος πέρα από το γεγονός ότι έχει ως συνέπεια την αύξηση της έντασης της υπεριώδους ακτινοβολίας, επιτρέπει τη διέλευση ακτινοβολίας μικρότερου μήκους κύματος στην τροπόσφαιρα.

Για να καθοριστεί η σημασία των διαφόρων ατμοσφαιρικών φωτολυτικών αντιδράσεων πρέπει να προσδιοριστεί ο ρυθμός τους, μέσω του οποίου λαμβάνουν χώρα, k_{phot} . Ο ρυθμός αυτός καθορίζεται από τον αριθμό των διαθέσιμων φωτονίων, δηλαδή τη ροή της ακτινοβολίας (J_λ), από την ικανότητα της ένωσης να απορροφά φωτόνια, η οποία εκφράζεται από την ενεργό διατομή (σ_λ) και από την πιθανότητα που έχει η ένωση να φωτοδιασπαστεί, λόγω της απορρόφησης φωτονίων, (ϕ_λ). Ο ρυθμός φωτόλυσης δίνεται από τη σχέση:

$$k_{phot} = \int_{290nm}^{800nm} J_\lambda \sigma_\lambda \phi_\lambda d\lambda \quad [E-2.4.8.1]$$

Η ενεργός διατομή και η κβαντική απόδοση είναι θεμελιώδεις ιδιότητες της ένωσης και μπορούν να προσδιοριστούν πειραματικά. Η πρώτη είναι συνάρτηση αποκλειστικά της θερμοκρασίας, ενώ η δεύτερη εξαρτάται τόσο από τη θερμοκρασία όσο και την πίεση, συμπεριλαμβάνοντας την περίπτωση όπου η διαδικασία της φωτόλυσης ανταγωνίζεται της σύγκρουσης. Τέλος η ροή ακτινοβολίας και συνακόλουθα ο ρυθμός φωτόλυσης μεταβάλλονται συναρτήσει του ύψους και της ζενίθ γωνίας της ακτινοβολίας.

Η φωτόλυση φαίνεται να είναι σημαντικός μηχανισμός αποικοδόμησης των PCDD/Fs στο περιβάλλον, ιδιαίτερα στο νερό και στο έδαφος και λιγότερο στην ατμόσφαιρα. Οι PCDD/Fs απορροφούν ηλιακή ακτινοβολία και τα προϊόντα της φωτόλυσης συνθέτουν ένα τόσο περίπλοκο σύστημα, που στις περισσότερες μελέτες δεν έχουν παρατηρηθεί ικανοποιητικά ισοζύγια μάζας. Μολονότι δεν έχει ταυτοποιηθεί πλήρως η φωτολυτική πορεία των PCDD/Fs, ως βασικό μονοπάτι προβάλλεται η αποχλωρίωση, κατά την οποία ευνοείται ο σχηματισμός μελών με μικρότερο βαθμό χλωρίωσης. Ένας επιπλέον σημαντικός μηχανισμός που προτείνεται από ορισμένους ερευνητές είναι η διάσπαση του δεσμού άνθρακα – οξυγόνου κατά την αναφορά σε μέλη των PCDD/Fs με τέσσερα ή λιγότερα άτομα χλωρίου.

Έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες σχετικά με τη φωτόλυση των PCDD/Fs σε οργανικούς διαλύτες, όπως είναι το εξάνιο, το βενζόλιο, η μεθανόλη και το ακετονιτρίλιο. Η φωτόλυση λαμβάνει χώρα με ταχείς ρυθμούς ακολουθώντας κινητική πρώτης τάξης και ο χρόνος ζωής που τη χαρακτηρίζει είναι της τάξης των

ωρών. Τα καλύτερα χαρακτηρισμένα προϊόντα είναι τα μέλη με μικρό βαθμό χλωρίωσης, ενώ έχει παρατηρηθεί επίσης η επιλεκτική απώλεια ατόμων χλωρίου από τις πλευρικές θέσεις, δηλαδή τις 2,3,7,8 θέσεις. Η αντίθετη τάση παρατηρήθηκε κατά τη φωτόλυση ορισμένων μελών των PCDD/Fs, σωματιδιακής ή αέριας φάσης.

Η φωτόλυση των PCDD/Fs στην ατμόσφαιρα δεν έχει χαρακτηριστεί πλήρως. Ωστόσο, βάσει των σημερινών δεδομένων φαίνεται να αποτελεί σημαντικό μηχανισμό αποικοδόμησης των PCDD/Fs που βρίσκονται κυρίως στην αέρια φάση. Η αποικοδόμηση ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης και ο ρυθμός της παρουσιάζει αντίστροφη εξάρτηση από τον βαθμό χλωρίωσης των μελών των PCDD/Fs. Μολονότι, εξαιτίας της αδυναμίας ταυτοποίησης των προϊόντων αποικοδόμησης, δεν επιβεβαιώθηκε ο μηχανισμός επιλεκτικής απώλειας των ατόμων χλωρίου, προέκυψαν στοιχεία που υποδείκνυαν ότι τα πλευρικά υποκατεστημένα μέλη αποικοδομούνται με βραδύτερους ρυθμούς, από τα αξονικά υποκατεστημένα^{161,162}.

Για τα μέλη των PCDD/Fs που βρίσκονται κυρίως στη σωματιδιακή φάση, η φωτόλυση φαίνεται να λαμβάνει χώρα με εξαιρετικά αργούς ρυθμούς, γεγονός που είναι δυνατόν να οφείλεται σε παρεμποδίσεις από το οργανικό περιεχόμενο των σωματιδίων.

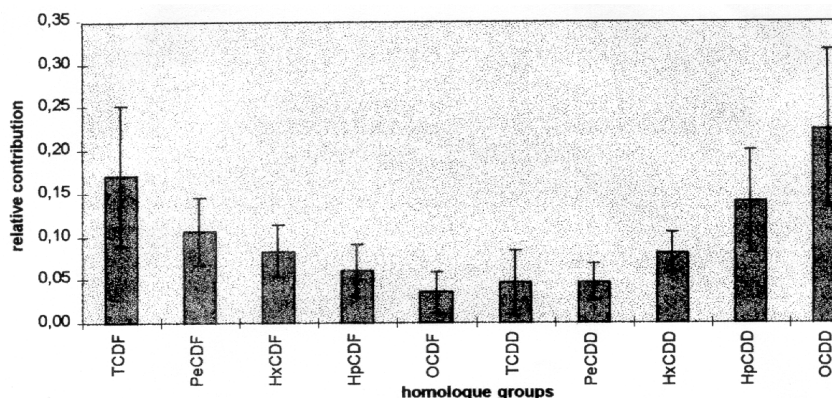
2.5 ΕΠΙΠΕΔΑ PCDD/Fs ΣΤΟΝ ΑΕΡΑ

Έχουν πραγματοποιηθεί περιορισμένες μετρήσεις των PCDD/Fs στον αέρα, κυρίως εξαιτίας των χαμηλών αναλυτικών ορίων ανίχνευσης που απαιτούνται για την μέτρηση συγκεκριμένων μελών τους, ως συνέπεια του γεγονότος ότι συναντώνται σε πολύ χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων, καθώς και των επακόλουθα μεγάλων όγκων αέρα που απαιτούνται προκειμένου να επιτευχθεί η ανίχνευση των PCDD/Fs. Σχετικά χαμηλά όρια ανίχνευσης, με τιμές που κυμαίνονται σε επίπεδα χαμηλότερα των ppt, πρωτοεπιτεύχθηκαν στα μέσα της δεκαετίας του 1980. Τα αποτελέσματα των πιο πρόσφατων μετρήσεων PCDD/Fs στον αέρα παρατίθενται στον πίνακα [Π-10]¹⁶³.

Γενικά οι συγκεντρώσεις του αθροίσματος των τέτρα-όκτα χλωριωμένων μελών διοξινών και φουρανίων (Σtetra-octaCDD/Fs) κυμαίνονται από 0.5–100 pg m⁻³. Όπως αναμένεται παρατηρείται μία διαβάθμιση, με τα επίπεδα των

συγκεντρώσεων να αυξάνονται από τις απομακρυσμένες περιοχές προς στις αστικές. Συγκεκριμένα, οι συγκεντρώσεις του Σtetra–octaCDD/Fs δεν ξεπερνούν τα $0.5 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ στις απομακρυσμένες περιοχές, κυμαίνονται από $0.5\text{--}4 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ στις αγροτικές περιοχές, ενώ στις αστικές και βιομηχανικές περιοχές κυμαίνονται από $10\text{--}100 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$. Οι συγκεντρώσεις αυτές μπορούν να εκφραστούν και σε ισοδύναμα τοξικότητας, των οποίων οι τιμές για τις τρεις κατηγορίες περιοχών παρατίθενται στον πίνακα [Π–2.4.1]. Η διαβάθμιση αυτή των συγκεντρώσεων συμφωνεί με τη θεώρηση ότι οι βιομηχανικές διαδικασίες και η καύση, που λαμβάνουν χώρα σε αστικές και βιομηχανικές περιοχές, είναι οι κύριες πηγές εκπομπής PCDD/Fs στην ατμόσφαιρα.

Το μείγμα των PCDD/Fs που εντοπίζεται στην ατμόσφαιρα σχετίζεται με τις εκπομπές των πηγών, καθώς και με τις διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα. Έχει παρατηρηθεί ότι τα μέλη των PCDD/Fs στον αέρα παρουσιάζουν παρόμοια διάταξη συγκεντρώσεων ομόλογων ομάδων, εκτός από αυτά που μετρώνται σε περιοχές κοντά σε σημαντικές τοπικές πηγές. Σύμφωνα με τις διατάξεις αυτές, οι συγκεντρώσεις των PCDFs μειώνονται αυξανόμενου βαθμού χλωρίωσης, ενώ οι συγκεντρώσεις των PCDDs αυξάνονται ανάλογα του βαθμού χλωρίωσης. Η διαμόρφωση αυτή φαίνεται στο σχήμα (Σχ–4) και προκύπτει από μέσες τιμές συγκεντρώσεων PCDD/Fs, οι οποίες εξήχθησαν από ανεξάρτητες ατμοσφαιρικές μελέτες στην Ευρώπη, στις Η.Π.Α, στην Ιαπωνία και στην Αυστραλία. Περιλαμβάνει επίσης τυπικές αποκλίσεις, οι οποίες υποδεικνύουν ότι οι διάφορες ομόλογες ομάδες χαρακτηρίζονται από μεγάλη μεταβλητότητα, όταν τα δεδομένα προκύπτουν από μελέτες που έχουν διεξαχθεί από διαφορετικές ερευνητικές ομάδες. Συγκεκριμένα, η σχετική συνεισφορά της OCDD, η οποία είναι συνήθως η αφθονότερη ομόλογη ομάδα που συναντάται στα δείγματα, στο Σtetra–octaCDD/Fs μπορεί να είναι μικρότερη από 10 % σε ορισμένες από τις μετρήσεις, ενώ σε κάποιες άλλες να ξεπερνά το 60 %. Από τον πίνακα φαίνεται επίσης, ότι τα επίπεδα συγκεντρώσεων της OCDD είναι γενικά υψηλότερα στις αγροτικές περιοχές, όπως υποδεικνύουν οι πιο πρόσφατες μετρήσεις.



Σχ-4 Διατάξεις συγκεντρώσεων των ομόλογων ομάδων των PCDD/Fs¹⁶²

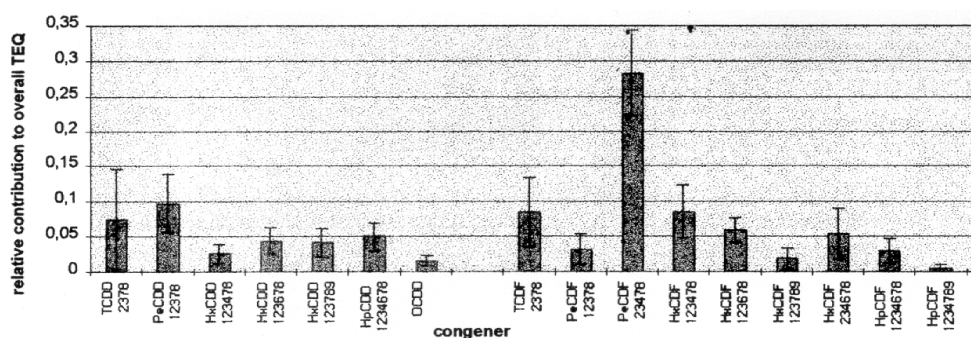
Όσον αφορά το άθροισμα των ισοδύναμων τοξικότητας, μεγαλύτερη συνεισφορά παρουσιάζει 2,3,4,7,8-PeCDF, η οποία κυμαίνεται από 20–40 % , όπως φαίνεται και στην διάταξη των ισοδύναμων τοξικότητας των 2,3,7,8-υποκατεστημένων μελών των PCDD/Fs, που προέκυψε από διάφορες μετρήσεις ανά τον κόσμο (Σχ-5). Η συγκεκριμένη διάταξη περιγράφει τη συνεισφορά κάθε μέλους στο άθροισμα των ισοδύναμων τοξικότητας (ΣΤΕQ) τους.

Οι PCDD/Fs στον αέρα παρουσιάζουν μία σχετικά παρόμοια διάταξη συγκεντρώσεων ισομερών, δηλαδή κάθε ισομερές που ανήκει σε μία ομόλογη ομάδα συνεισφέρει, κατά το ίδιο περίπου ποσοστό σε αυτήν, σε όλα τα δείγματα, ανεξάρτητα από την τοποθεσία και τη χρονική περίοδο που συλλέχθηκαν. Στον πίνακα [Π-11] παρουσιάζονται τα ποσοστιαία κλάσματα των 2,3,7,8-υποκατεστημένων μελών PCDD/Fs στις αντίστοιχες ομόλογες ομάδες, τα οποία προέκυψαν από τρεις μελέτες¹²⁶.

Αναλογία Ενώσεων	% (1 ^η)	% (2 ^η)	% (3 ^η)
2,3,7,8-Cl ₄ DF/ΣCl ₄ DF	5,6	6,3	4
1,2,3/4,7,8-Cl ₅ DF/ ΣCl ₅ DF	7,1	9,3	5
2,3,4,7,8- Cl ₅ DF/ ΣCl ₅ DF	7,7	8,8	6
1,2,3,4,7,8/9- Cl ₆ DF/ ΣCl ₆ DF	11	18	18
1,2,3,6,7,8- Cl ₆ DF/ ΣCl ₆ DF	8,2	10	15
2,3,4,6,7,8- Cl ₆ DF/ ΣCl ₆ DF	11	8,1	12
1,2,3,4,6,7,8- Cl ₇ DF/ ΣCl ₇ DF	55	75	60
1,2,3,4,7,8,9- Cl ₇ DF/ ΣCl ₇ DF	8,7	5,3	10
2,3,7,8-Cl ₄ DD/ΣCl ₄ DD	3	3,1	-
1,2,3,7,8-Cl ₅ DD/ ΣCl ₅ DD	5,1	8,8	12
1,2,3,4,7,8- Cl ₆ DD/ ΣCl ₆ DD	4,8	4,5	8
1,2,3,6,7,8- Cl ₆ DD/ ΣCl ₆ DD	7,2	10	15
1,2,3,7,8,9- Cl ₆ DD/ ΣCl ₆ DD	6,7	7,4	8
1,2,3,4,6,7,8- Cl ₇ DF/ ΣCl ₇ DF	53	55	46

Π-11 Ποσοστιαίες συνεισφορές των 2,3,7,8-υποκατεστημένων μελών στις αντίστοιχες ομόλογες ομάδες

Σχετική ασυμφωνία επικρατεί στη βιβλιογραφία όσον αφορά την τιμή του λόγου PCDDs / PCDFs, ο οποίος μπορεί να είναι μικρότερος από 0.5 σε ορισμένες μετρήσεις και να ξεπερνά το 2 σε άλλες, υποδεικνύοντας μεγάλη μεταβλητότητα, ακόμη και σε μελέτες που έχουν διεξαχθεί στην ίδια χώρα. Φαίνεται λοιπόν, ότι το μείγμα των PCDD/Fs στον αέρα δεν είναι σταθερό και η μεταβλητότητα, που το χαρακτηρίζει αποδίδεται μερικώς στην επίδραση που του ασκούν οι πηγές καθώς και οι διάφορες διαδικασίες που συμβαίνουν στον αέρα.



Σχ-5 Διάταξη των ισοδύναμων τοξικότητας των 2,3,7,8-υποκατεστημένων μελών των PCDD/Fs¹⁶²

Αξιοσημείωτη είναι επίσης η επιρροή που ενδέχεται να ασκεί η μεταβολή των εποχών στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των PCDD/Fs. Πιο συγκεκριμένα από σχετικές μελέτες είναι δυνατόν να προκύψουν στοιχεία για πιθανές πηγές των PCDD/Fs, όπως η οικιακή θέρμανση, δραστηριότητα αυξημένη το χειμώνα, καθώς και πληροφορίες για πιθανές διαδικασίες απομάκρυνσης τους από την ατμόσφαιρα, η έκταση των οποίων μπορεί επίσης να μεταβάλλεται με τις εποχές. Συγκεκριμένα, η φωτόλυση και οι αντιδράσεις των PCDD/Fs με ρίζες OH συμβαίνουν σε μεγαλύτερο βαθμό το καλοκαίρι, λόγω αυξημένης ηλιοφάνειας, ενώ οι διαδικασίες εναπόθεσης είναι αυξημένες το χειμώνα. Σε μελέτη που διεξήχθη σε αγροτικές περιοχές της Γερμανίας διαπιστώθηκε ότι οι συγκεντρώσεις PCDD/Fs ήταν υψηλότερες το χειμώνα κατά ένα ποσοστό που κυμαινόταν από 400–800 % και η σημαντική αυτή διαφορά αποδίδεται στην οικιακή θέρμανση. Η εξάρτηση των συγκεντρώσεων PCDD/Fs από τις εποχές, παρά το γεγονός ότι έχει προταθεί από πολλούς ερευνητές, δεν είναι γενικότερα αποδεκτή.

Πληροφορίες επίσης, για σημαντικές διαδικασίες όπως είναι η φωτόλυση, η κατανομή PCDD/Fs μεταξύ των δύο φάσεων της ατμόσφαιρας και η εξάτμιση μελών μικρού μοριακού βάρους από τις δεξαμενές αποθήκευσης του εδάφους, μπορεί να

προκύψουν από τη σύγκριση ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων που μετρώνται κατά τη διάρκεια της νύχτας και αυτών στη διάρκεια της ημέρας. Ωστόσο, η διεξαγωγή τέτοιων μελετών καθίσταται ιδιαίτερα δύσκολη για δύο βασικούς λόγους:

☞ Ο μικρός χρόνος δειγματοληψίας, που δεν επαρκεί για τη συλλογή ικανοποιητικού όγκου αέρα,

☞ Η ενδεχόμενη μεταβολή των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων, είτε εξαιτίας δυναμικών φαινομένων, όπως είναι η κατεύθυνση του ανέμου, είτε εξαιτίας διαδικασιών εναπόθεσης, είτε εξαιτίας του γεγονότος ότι ο ημερήσιος κύκλος που συνήθως παρατηρείται στο ύψος του συνοριακού στρώματος.

Οι περιορισμοί αυτοί πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά τη μελέτη των τριών ερευνών ημέρας / νύχτας που έχουν δημοσιευτεί μέχρι σήμερα και έχουν πραγματοποιηθεί στις πόλεις *Milan (Ιταλία)*, *Graz (Αυστρία)* και *Washington (ΗΠΑ)*.

Συνοπτικά στο *Graz* παρατηρήθηκαν ομοίως υψηλές συγκεντρώσεις των PCDD/Fs την ημέρα και τη νύχτα, στο *Milan* το άθροισμα των Tetra–octaCDD/Fs βρέθηκε δύο φορές μεγαλύτερο τη νύχτα σε σχέση με την ημέρα, ενώ στην *Washington*, στις αγροτικές και αστικές περιοχές το καλοκαίρι φαίνεται να υπερσχύουν τα ολιγοχλωριωμένα μέλη την ημέρα, σε αντίθεση με το χειμώνα στις αγροτικές περιοχές όπου οι συγκεντρώσεις των μελών με χαμηλό μοριακό βάρος ήταν υψηλότερες τη νύχτα.

Υπάρχουν τέλος, σημαντικά στοιχεία που υποδεικνύουν ότι οι συγκεντρώσεις των PCDD/Fs έχουν μειωθεί τα τελευταία χρόνια στα αστικά και βιομηχανικά κέντρα. Σε μία μελέτη που πραγματοποιήθηκε στη *North–Rhine Westphalia (Γερμανία)* μετρήθηκαν οι μέσες ετήσιες ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των PCDD/Fs σε τέσσερις περιοχές, κατά τις περιόδους 1987/88 και 1993/94. Κατά τη διάρκεια της πρώτης περιόδου, η μέση ετήσια τιμή του αθροίσματος των ισοδυνάμων τοξικότητας μειώθηκε κατά 46 έως και 69 %. Επίσης αναφέρθηκε μείωση κατά 66 % των ατμοσφαιρικών επιπέδων των PCDD/Fs μεταξύ του 1990–1995, στο *Hamburg*, μείωση κατά 10 % ανά χρόνο στο *Hessen* μεταξύ του 1990 και 1992 και μείωση κατά 81.6 % στο *Manchester* και κατά 65.6 % στο *London* (Ην. Βασίλειο) μεταξύ του 1991–94. Οι μειωτικές αυτές τάσεις αποδίδονται κυρίως στα μέτρα που έχουν ληφθεί για την ελάττωση των εκπομπών στις αρχές της δεκαετίας του 1990.

Χώρα	Τοποθεσία	Περιοχή	ΣP ₄₋₈ CDD/F (pg/m ³)	PCDD/PCFC	ΣΤΕQ (fg/m ³)
Austria	Brixlegg	Βιομ/κη	98	0.51	1200
	South Graz	24 ώρες	20	2.3	370
	(Urban)	Ημέρα	19	2.2	390
Belgium	Flanders	Αστική			110
Germany	Koln, Duisburg	Αστική	12	0.75	240
	Essen, Dorthmund		6.7	1.2	90
	8 πόλεις στο NRW	Αστική	8.6	0.61	140
	Esge	Αγρ/κη	2.3	0.78	
	Bayreuth	Αγρ/κη	0.81	1.1	
	Hessen	Αστική	6.6	1.6	100
			Αγρ/κη	3.3	1.5
Ireland	Mace Head	Απομ/νη	0.45	1.1	4
Italy	Milan	Ημέρα	3.4	0.35	
	(urban)	Νύχτα	7.7	0.38	
	Rome	Αστική	1.5–2.95		85
Poland	Kracow	Traffic	60		950
		Centre	1100		12000
Spain	Catalunya	Αστική	18	0.38	250
		Αγρ/κη	4.2	1.5	50
Sweden	Rorvik	Αγρ/κη	1.9	1.8	21
	Gothenburg	Αστική	1.3	1.2	22
	Coast	Απομ/νη	0.32	1.1	4
	Stockholm	Αστική	1.3	1.2	19
UK	Manchester	Αστική	17	1.4	410
	Cardiff	Αστική	8.7	1.7	190
	Bolsover	Βιομ/κη	26	2.2	330
	Hazelrigg	Αγρ/κη	1.05	1.3	11
	East coast	Απομ/νη	0.43	1.05	4
Japan	Kobe	Αστική	9	1.7	
	Matsuyama	Αστική	14.5	0.61	160
US	Mississippi	Αγρ/κη	0.45	4.7	
	Ohio	Αστική	6.2	2.9	81
	Phoenix	Αστική	26.6	7	250
	Bloomington	Αγρ/κη	1.8	1.7	25
	Wisconsin	Αγρ/κη	2.9	0.83	58
	Connecticut	Αστική	6.9	1.7	110
	North Carolina	Αγρ/κη	1.8	0.71	
	New York State	Αστική	3.9	1.4	
	Niagara	Αγρ/κη	2.5	4.2	14
	Australia	Sidnay	Αστική	3.7–15	
	Brisbane	Αγρ/κη	1.1	1.5	11
Antarctica	McMurdo	Απομ/νη	0.005	0.65	

Π-10 Συγκεντρώσεις και ισοδύναμα τοξικότητας πρόσφατων μετρήσεων PCDD/Fs στον αέρα σε διάφορες χώρες¹²⁶

3. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΕΘΟΔΩΝ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΤΩΝ PCDD/Fs ΣΕ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

3.1 ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΣ–ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο εμπλουτισμός των δειγμάτων PCDD/Fs αποτελεί ιδιαίτερα σημαντική διαδικασία κατά την προετοιμασία τους προς ανάλυση. Όπως προαναφέρθηκε οι PCDD/Fs απαντώνται στο φυσικό περιβάλλον σε ιχνοποσότητες και συνεπώς η ανάλυση τους απαιτεί τεχνικές με εξαιρετικά χαμηλά όρια ανίχνευσης. Πέρα όμως από τις δυνατότητες της τεχνικής το ενδεχόμενο ύπαρξης προσμίξεων, στα δείγματα που συλλέγονται, οι οποίες εκλύονται σε παρεμφερείς χρόνους με τις PCDD/Fs δημιουργεί προβλήματα παρεμποδίσεων που δυσχεραίνουν τόσο τον ποιοτικό χαρακτηρισμό τους, όσο και την ποσοτική τους ανάλυση. Η συνεισφορά της διαδικασίας εμπλουτισμού εντοπίζεται ακριβώς σε δύο σημεία. Κατά την εφαρμογή της, απομακρύνονται οι διάφορες προσμίξεις που περιέχονται στα δείγματα, καθιστώντας εφικτό τον ποιοτικό και ποσοτικό χαρακτηρισμό και επιπρόσθετα ελαττωμένου του όγκου του διαλύτη καθιστούν την ανίχνευση τους ευκολότερη. Όπως διαφαίνεται ο εμπλουτισμός των δειγμάτων αποτελεί ένα εξαιρετικά κρίσιμο στάδιο κατά την ανίχνευση και ανάλυση των διαφόρων δειγμάτων και ακριβώς για το λόγο αυτό έχουν αναπτυχθεί μία ποικιλία διαφορετικών μεθόδων, των οποίων η αποτελεσματικότητα μεταβάλλεται, ανάλογα με τη φύση της, προς ανάλυση, ένωσης.

3.2 ΕΚΧΥΛΙΣΗ

Αποσκοπώντας στην αξιόπιστη ανάλυση ενός δείγματος είναι απαραίτητη η αποτελεσματική απομόνωση της προς μελέτη ένωσης, κατόπιν της δειγματοληψίας. Για λιπόφιλες ενώσεις, όπως είναι οι PCDD/Fs, αυτό επιτυγχάνεται με εκχύλιση, χρησιμοποιώντας κατάλληλους διαλύτες. Εάν το δείγμα περιέχει σωματίδια, τα οποία προέρχονται από διαδικασίες καύσης και συνεπώς περιέχουν άνθρακα, τότε είναι επιβεβλημένες ισχυρές μέθοδοι εκχύλισης, ώστε να διαχωριστούν οι αρωματικές ενώσεις. Οι πιο αποτελεσματικοί διαλύτες είναι το βενζόλιο καθώς και τα παράγωγα του, τολουόλιο και ξυλόλιο. Δείγματα που περιέχουν λίπη, συχνά εκχυλίζονται με

ακετόνη, εξάνιο ή χλωριωμένους διαλύτες, όπως το χλωροφόρμιο, το διχλωρομεθάνιο ή ακόμη και μείγματα αυτών. Για να είναι ένας διαλύτης εύχρηστος θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από κατάλληλο σημείο ζέσεως ώστε να είναι εφικτή η απομάκρυνση του, με σχετική ευκολία, από το εκχύλισμα και να μην είναι δηλητηριώδης. Μεταξύ των διαλυτών που προαναφέρθηκαν, το τολουόλιο θεωρείται ο καταλληλότερος διαλύτης, εφόσον το βενζόλιο είναι ιδιαίτερα δηλητηριώδες οπότε αποφεύγεται η χρήση του, ενώ το ξυλόλιο έχει μεγαλύτερο σημείο ζέσεως και απομακρύνεται σχετικά δύσκολα. Ένας επιπρόσθετος λόγος για τον οποίον προτιμάται το τολουόλιο είναι η ευκολία απόκτησης του σε καθαρή μορφή, είτε με απόσταξη στο εργαστήριο, είτε από το εμπόριο.

Έχουν αναφερθεί διάφορες μέθοδοι εκχύλισης, μία από τις οποίες είναι η άμεση εκχύλιση του δείγματος. Κατά τη διαδικασία αυτή το δείγμα ξηραίνεται, αναμειγνύοντας το με άνυδρο θειικό νάτριο (Na_2SO_4), και στη συνέχεια εισάγεται σε σύστημα εμπλουτισμού, το οποίο βρίσκεται προσαρτημένο σε σειρά¹⁶⁴. Άλλη μία ευρέως διαδεδομένη μέθοδος είναι η ανακίνηση διαλύματος του κονιορτοποιημένου δείγματος και ακολούθως η απόχυση του χρησιμοποιούμενου διαλύτη¹⁶⁵. Παραλλαγές αυτής, κατά τις οποίες η εκχύλιση ενισχύεται με διάφορους τρόπους, όπως με βρασμό ανατροφοδοσίας¹⁶⁶ ή με υπέρηχους, αποτελούν επίσης δημοφιλείς μεθόδους. Ευρέως χρησιμοποιούμενη είναι και η τεχνική της συνεχούς εκχύλισης που λαμβάνει χώρα σε ειδικούς εκχυλιστήρες, συνηθέστερος των οποίων είναι η συσκευή Soxhlet. Η εφαρμογή της επιτρέπει την εκχύλιση μεγάλων ποσοτήτων δείγματος με σχετικά μικρή ποσότητα διαλύτη. Στη συσκευή αυτή το δείγμα τοποθετείται στον εκχυλιστήρα, είτε κονιορτοποιημένο μέσα σε πορώδη σάκο, είτε σε φυσίγγιο από σκληρό διηθητικό χαρτί, είτε εναλλακτικά πάνω στο μέσο, όπου συλλέχθηκε κατά τη δειγματοληψία. Ο διαλύτης εκχύλισης θερμαίνεται, οι ατμοί του συμπυκνώνονται με τη βοήθεια ενός ψυκτήρα και επαναπίπτοντας στον εκχυλιστήρα παραλαμβάνει μέρος των συστατικών του δείγματος. Λόγω υπερχύλισης ο διαλύτης επανέρχεται στη φιάλη θέρμανσης και συνεπώς η διαδικασία συνεχίζεται μέχρι να ολοκληρωθεί η εκχύλιση των συστατικών.

Τα δείγματα που περιέχουν νερό αποτελούν μία ιδιαίτερα δύσκολη περίπτωση στην εκχύλιση των λιπόφιλων ενώσεων. Η συνήθης διαδικασία αντιμετώπισης του προβλήματος είναι η προξήρανση του δείγματος. Εναλλακτικά το δείγμα αναμειγνύεται με αδρανές ξηραντικό αλάτι, όπως είναι το θειικό νάτριο και ακολούθως επιλέγεται η καταλληλότερη μέθοδο εκχύλισης. Επίσης πρέπει να

σημειωθεί ότι η ξήρανση και η εκχύλιση μπορεί να λάβουν χώρα σε ένα στάδιο, με τη συνδυαστική χρήση μιας συσκευής Soxhlet με μία παγίδα Dean–Stark. Η παγίδα αυτή αρχικά χρησιμοποιήθηκε με σκοπό τον προσδιορισμό της ποσότητας νερού στο λάδι. Κατά την εκχύλιση, το νερό και ο διαλύτης, συνήθως τολουόλιο, σχηματίζουν ένα αζεοτροπικό μείγμα, το οποίο όταν συμπυκνώνεται στην υγρή φάση, διαχωρίζεται σε ένα σύστημα δύο φάσεων. Έτσι το βαρύτερο νερό είναι δυνατόν να διαχωριστεί στον βαθμονομημένο σωλήνα. Κατά την εφαρμογή της τεχνικής αυτής σε ένα δείγμα που περιέχει νερό, στη διάρκεια του πρώτου σταδίου εκχύλισης το νερό διαχωρίζεται και όταν απομακρυνθεί στην ολότητα του είναι εφικτή η αποτελεσματική εκχύλιση σε ένα πλήρες ξηρό δείγμα. Με σκοπό την επιπλέον αύξηση της επιφάνειας που έρχεται σε επαφή με το διαλύτη, το δείγμα μπορεί να αναμειχθεί με αδρανή τεμάχια πληρώσεως, όπως είναι η άμμος και τα γυάλινα σφαιρίδια. Η τελευταία μέθοδος παρέχει τη δυνατότητα ξήρανσης, εκχύλισης, καθορισμού της ποσότητας του νερού καθώς και του ξηρού βάρους σε ένα μόνο στάδιο.

Ένα πρόβλημα που μπορεί να προκύψει από τη χρήση τολουολίου είναι ότι εξαιτίας του σχετικά υψηλού σημείου ζέσεώς του, είναι δυνατόν να προκληθεί μετουσίωση των πρωτεϊνών, κατά την ανάλυση δειγμάτων ιστών. Μία εναλλακτική μέθοδος εκχύλισης για τέτοιες αναλύσεις είναι η ενζυματική αποικοδόμηση με ένα μείγμα που περιέχει πεπτικά ένζυμα αγελάδας και ονομάζεται Pancreon. Η μέθοδος αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποικοδόμηση πρωτεϊνών και λιπιδίων σε δείγματα ιστών, με σκοπό την απελευθέρωση των λιποδιαλυτών ενώσεων, PCDD/Fs, καθιστώντας τις έτσι διαθέσιμες για εκχύλιση. Το ένζυμο λιπάση, που συμπεριλαμβάνεται στο μείγμα ενζύμων, έχει την ικανότητα να διαχωρίζει ένα ή περισσότερα λιπαρά οξέα από τα τριγλυκερίδια, με αποτέλεσμα τα προϊόντα που προκύπτουν να είναι πολικότερες ενώσεις από τις αρχικές¹⁶⁷. Η μέθοδος αυτή έχει χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση των PCDD/Fs σε δείγματα από ιστούς ψαριών.

3.3 ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΝΟΙΧΤΗΣ ΣΤΗΛΗΣ

3.3.1 Πηκτή διοξειδίου του πυριτίου (*Silica Gel*)

Η χρήση της πηκτής διοξειδίου του πυριτίου για το διαχωρισμό των πολυαρωματικών ενώσεων, εφαρμόζεται σε διάφορα δείγματα και έχει μεγάλη ιστορία. Αφεαυτού είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί ως ένας μεμονωμένος τρόπος εμπλουτισμού, κυρίως για φιλτράρισμα ή ως ένα στάδιο μίας διαδικασίας εμπλουτισμού. Η πηκτή διοξειδίου του πυριτίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί με διάφορες τροποποιημένες μορφές, στις οποίες αποκτώντας τις κατάλληλες ιδιότητες επιτυγχάνεται ικανοποιητικότερος διαχωρισμός. Με την ενεργοποίηση της, ενισχύονται οι ιδιότητες που ευνοούν την κατακράτησης, ενώ με την απενεργοποίηση της, η οποία πραγματοποιείται με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας νερού, καθίσταται λιγότερο πολική και συνεπώς μειώνονται οι επιπτώσεις της στην ανάλυση δείγματος, με μη απομακρυσμένη ποσότητα νερού. Η αποτελεσματικότητα κατακράτησης της πηκτής αυξάνει όσο μικρότερη είναι η ποσότητα του νερού που προστίθεται αρχικά. Η πηκτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί και μη τροποποιημένη, αλλά στην περίπτωση εμπλουτισμού των PCDD/Fs προτιμάται η τροποποίηση της με διάφορες βάσεις ή οξέα. Η βασική silica μπορεί να προκύψει από την αντίδραση της πηκτής με καυστικό κάλιο σε μεθανόλη. Κατόπιν έκπλυσης και ξήρανσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως προσροφητικό υλικό, με ιδιαίτερη μάλιστα αποτελεσματικότητα σε ενώσεις που συμπεριφέρονται ως οξέα¹⁶⁴. Το υλικό αυτό είναι αποτελεσματικό για την κατακράτηση ενώσεων με $pK_a \leq 10$, όπως είναι οι φαινόλες, τα καρβοξυλικά οξέα, σουλφαμίδια, υδροξυλιωμένοι φαινυλαιθέρες που προκαλούν θετικά σφάλματα στην απόκριση του GC/MS και οι φθαλικοί εστέρες που παρεμποδίζουν την ανάλυση με GC/ECD¹⁶⁸. Συνήθως χρησιμοποιείται σε στήλες πολλαπλών στρωμάτων από διάφορες μορφές silica gel. Η όξινη silica, που παράγεται εμποτίζοντας την πηκτή με συμπυκνωμένο θειικό οξύ (40% W/W), χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση μη διαχωρισμένων υδρογονανθράκων και δρα ως προσροφητικό υλικό σε στήλη πολλαπλών στρωμάτων διαφόρων μορφών (τροποποιημένης και μη) silica gel. Η χρήση της, ως πρώτο στάδιου καθαρισμού, αποφεύγεται στην περίπτωση ανάλυσης δειγμάτων που περιέχουν συστατικά τα οποία μπορούν να αποικοδομηθούν από το

θεϊκό οξύ, ώστε να αποφευχθεί ο σχηματισμός προϊόντων, που ενδέχεται να φράξουν τη στήλη.

Μία σημαντική διαδικασία που πρέπει να προηγηθεί της χρήσης της πηκτής για τον εμπλουτισμό των PCDD/Fs είναι η απομάκρυνση προσμίξεων από αυτή, που πραγματοποιείται με την έκπλυση της με απεσταγμένο διαλύτη. Οι συνήθεις διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι η μεθανόλη και το διχλωρομεθάνιο. Η πηκτή μπορεί να καθαριστεί σε στιβάδες, όμως στην περίπτωση που χρησιμοποιείται διχλωρομεθάνιο ως διαλύτης καθαρισμού μπορεί να εκπλυθεί ενώ η στήλη είναι πακεταρισμένη. Ο συνδυασμός έκπλυσης της πηκτής πριν το πακετάρισμά της στη στήλη και κατόπιν μέσα σε αυτήν είναι η ευρύτερα διαδεδομένη μέθοδος με τις περισσότερες εφαρμογές¹⁶⁴.

Ο μηχανισμός δράσης της πηκτής καθορίζεται από την αλληλεπίδραση των διαλυμένων συστατικών του δείγματος με τις πολικές θέσεις αυτής. Πρόκειται για ένα πολύ χρήσιμο προσροφητικό υλικό και η χρήση της, σε ανοιχτή στήλη χρωματογραφίας, αποτελεί ικανοποιητικό πρώτο στάδιο εμπλουτισμού ακατέργαστων περιβαλλοντικών δειγμάτων που περιέχουν περιορισμένες ποσότητες λίπους. Έτσι οι PCDD/Fs, ως μη πολικές ενώσεις, εκλύονται στο πρώτο στάδιο με τη χρήση κατάλληλου μείγματος διαλυτών, ενώ οι λιπαρές ενώσεις κατακρατούνται στη στήλη και εκλύονται σε επόμενα στάδια, με τελευταία την πολικότερη.

Εκτός από την πηκτή διοξειδίου του πυριτίου και τις τροποποιημένες μορφές της έχουν χρησιμοποιηθεί και άλλα προσροφητικά υλικά για τον εμπλουτισμό των PCDD/Fs, με πιο συνηθισμένα το οξείδιο του αλουμινίου, τη φθόρο-πηκτή του διοξειδίου του πυριτίου (fluoro-silica), τον ενεργό άνθρακα και το magnesia-celite.

3.3.2 Οξείδιο του Αλουμινίου

Το οξείδιο του αλουμινίου χρησιμοποιείται ευρέως ως προσροφητικό υλικό, ιδιαίτερα στη χρωματογραφία ανοιχτής στήλης αποσκοπώντας στον καθαρισμό των PCDD/Fs¹⁶⁹. Το υλικό αυτό παρουσιάζει ισχυρότερες ιδιότητες κατακράτησης από τη πηκτή διοξειδίου του πυριτίου, των οποίων μάλιστα η ισχύς είναι δυνατόν να μεταβάλλεται με την προσθήκη μικρότερων ποσοτήτων νερού, σε σχέση με τη silica gel, καθώς επίσης και μεταβάλλοντας ελάχιστα την ικανότητα έκλυσης του κάθε διαλύτη^{170,171}. Εξαιτίας της αυξημένης ευαισθησίας του οξειδίου του αλουμινίου οι

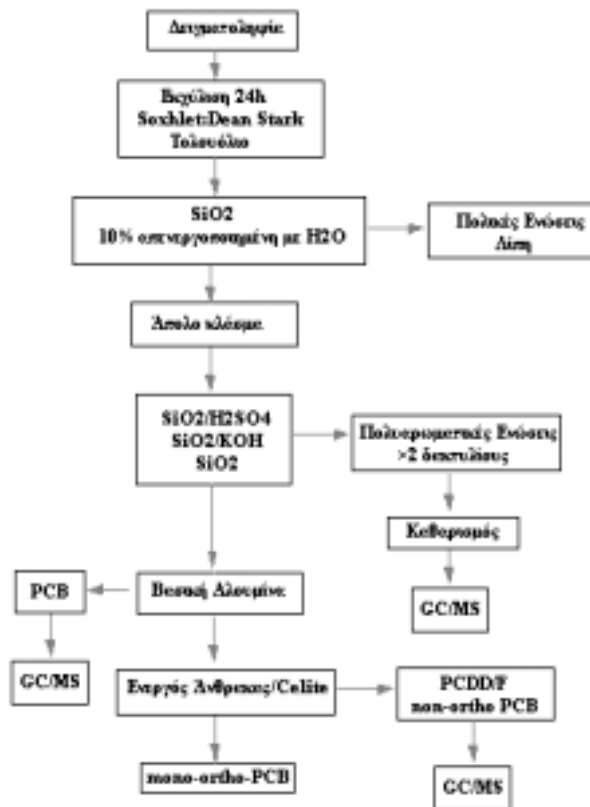
προσοροφητικές του ικανότητες είναι δυνατόν να μεταβάλλονται και με τρόπους που δεν είναι δυνατόν να προβλεφθούν. Στις περισσότερες αναλύσεις των PCDD/Fs, το συγκεκριμένο προσροφητικό υλικό χρησιμοποιείται σε ανοιχτή στήλης χρωματογραφία σε ένα ορισμένο στάδιο εμπλουτισμού τους, για τον διαχωρισμού του μεγαλύτερου μέρους των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων, από τα μη όρθο ισομερή τους και από τις PCDD/Fs. Ωστόσο, στην περίπτωση που η δραστηριότητα είναι χαμηλότερη από την προβλεπόμενη είναι δυνατόν να απωλεστούν PCDD/Fs, φαινόμενο εξαιρετικά ανεπιθύμητο. Προκειμένου να αντιμετωπιστούν τέτοιου είδους προβλήματα καθίσταται απαραίτητη η τακτική βαθμονόμηση των όγκων έκλουσης του προσροφητικού αυτού υλικού. Η ενεργοποίηση του οξειδίου του αλουμινίου πραγματοποιείται με θέρμανση του στους 180 °C, σε ποσότητες που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν στο άμεσο μέλλον, ώστε να αποφευχθεί η γήρανση και η μόλυνση του. Κατά την ενεργοποίηση του, το προσροφητικό υλικό καθίσταται ιδιαίτερα ευαίσθητο, ακόμα και σε ελάχιστες ποσότητες νερού, που ενδεχομένως να βρίσκονται στο διαλύτη ή στο δείγμα, γεγονός που υπαγορεύει τη χρήση στρώματος ξηραντικού υλικού στην κορυφή της στήλης.

3.3.3 Ενεργός Άνθρακας

Ο ενεργός άνθρακας μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες μορφές, είτε ως προσροφητικό υλικό σε αέρια δειγματοληψία, είτε ως στατική φάση σε στήλη αέριας και υγρής χρωματογραφίας, είτε ως μέσο αποχρωματισμού στη σύνθεση. Χαρακτηριστικό του στοιχείο είναι η ικανότητα να προσδένει στην επιφάνεια του τα επίπεδα μόρια με εξαιρετική σταθερότητα. Η ικανότητα του αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι η επιφάνεια του έχει την χαρακτηριστική δομή του γραφίτη, στην οποία, όπως και στην περίπτωση των μεγάλων επιπέδων αρωματικών μορίων, τα άτομα του άνθρακα ισαπέχουν και οι π-δεσμοί απεντοπίζονται σε όλη την επιφάνεια. Συνεπώς η προσροφητική ικανότητα του ενεργού άνθρακα για τις αρωματικές ενώσεις εξαρτάται από την έκταση της αλληλεπίδρασης των π-δεσμών της αρωματικής ένωσης και του γραφίτη.

Ο ενεργός άνθρακας είναι το πληρωτικό υλικό της στήλης, που καθιστά δυνατό τον τελικό διαχωρισμό των PCDD/Fs, ιδιαίτερα στην περίπτωση μολυσμένων δειγμάτων, όπως αυτά που προέρχονται από ιζήματα ή λάσπη χώνευσης. Κατά τη χρήση μείγματος Carborack C/Celite σε ανοιχτή στήλη χρωματογραφίας έχει

επιτευχθεί η απομόνωση κλάσματος PCDD/Fs με αντίστροφη έκλυση της στήλης, χρησιμοποιώντας ως διαλύτη αρωματικές ενώσεις, για παράδειγμα τολουόλιο. Επίσης μία άλλη μορφή ενεργού άνθρακα, που χρησιμοποιείται ως πληρωτικό υλικό σε ανοιχτή στήλη ή σε στήλη υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης (HPLC) είναι ο πορώδης ‘γραφητικός’ άνθρακας (Porous Graphitic Carbon, PGC). Το υλικό αυτό παρασκευάζεται αφού αρχικά γίνει επεξεργασία κόκκων πηκτής διοξειδίου του πυριτίου, συγκεκριμένου μεγέθους, με επόξυ-κατάλοιπα και στη συνέχεια διαλύοντας τους σε ισχυρό αλκαλικό διάλυμα. Με τον τρόπο αυτό παράγονται επόξυ-σφαιρίδια, τα οποία εφόσον θερμανθούν μετασχηματίζονται σε σωματίδια σφαιρικού σχήματος. Τα σωματίδια αυτά αποτελούνται από άνθρακα εμποτισμένο με γραφίτη, υψηλής καθαρότητας, που χαρακτηρίζονται από προβλεπόμενο μέγεθος και μηχανικές ιδιότητες ικανές ώστε να χρησιμοποιηθούν σε τεχνικές HPLC^{172,173}. Έχει διαπιστωθεί, από διάφορες μελέτες που έχουν διεξαχθεί, ότι ο PGC παρουσιάζει ικανοποιητικές διαχωριστικές ιδιότητες, κατά τη χρήση του σε ένα από τα τελευταία στάδια εμπλουτισμού των PCDD/Fs. Ωστόσο, το γεγονός ότι οδηγεί σε χαμηλές αποδόσεις αυτών στην περίπτωση όπου πραγματοποιείται κανονικής φάσης έκλυση, με άπολους διαλύτες, καθώς επίσης ότι απαιτεί τεράστιες ποσότητες διαλύτη για την έκλυση τους δεν γενικεύει τη χρήση του. Τα προβλήματα αυτά ξεπεράστηκαν μέσω αντίστροφης έκλυσης της στήλης με αρωματικούς διαλύτες σε συνδυασμό με τη θέρμανση της στους 40°C. Η συνηθέστερη πορεία εμπλουτισμού των PCDD/Fs με τη χρήση χρωματογραφίας ανοιχτών στηλών φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα [Σ-6]

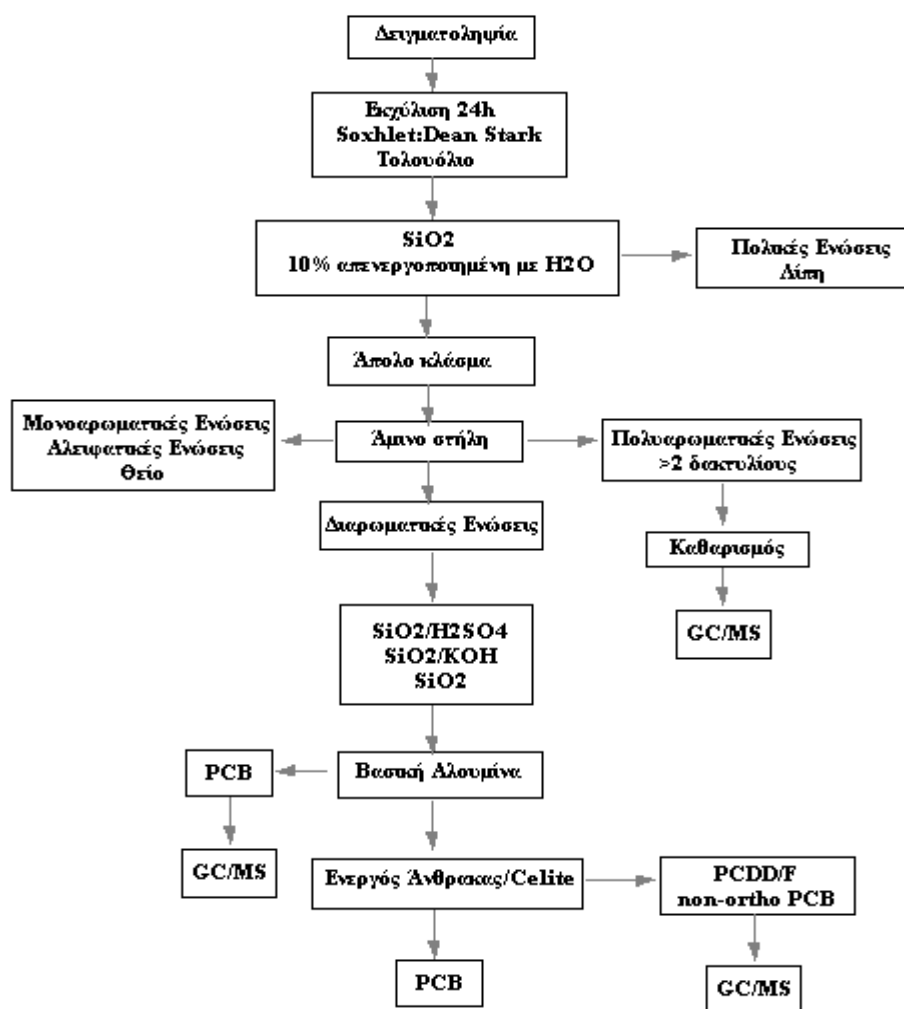


Σ-6 Η συνηθέστερη πορεία εμπλουτισμού των PCDD/Fs με τη χρήση χρωματογραφίας ανοιχτών στηλών

3.4 ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ HPLC

Οι τεχνικές υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης χρησιμοποιούνται για την ανάλυση PCDD/Fs από πολλές ερευνητικές ομάδες. Με τη χρήση της είναι δυνατός ο διαχωρισμός εκχυλισμάτων με τέτοιο τρόπο, ώστε να καταστεί εφικτή η ανάλυση των PCDD/Fs, των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (PCBs) και των πολυαρωματικών ενώσεων (PACs), στο ίδιο δείγμα. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται συνήθως μία άμινο-στήλη (uBondapak NH₂), στην οποία είναι εφικτός ο διαχωρισμός ακατέργαστου κλάσματος, το οποίο έχει προηγουμένως απαλλαγεί μόνο από τις πολικές και τις λιπαρές ενώσεις, σε τρία κλάσματα. Οι διαλυμένες ουσίες εκκλύονται από την άμινο στήλη ανάλογα με τον αριθμό των αρωματικών δακτυλίων τους, εφόσον ο μηχανισμός κατακράτησης διέπεται από την αλληλεπίδραση μεταφοράς φορτίου, μεταξύ του μονήρες ζεύγους ηλεκτρονίων της στατικής φάσης του αζώτου και του π-ηλεκτρονιακού νέφους των διαλυμένων αρωματικών ενώσεων. Συνεπώς το πρώτο κλάσμα που εκκλύεται περιέχει

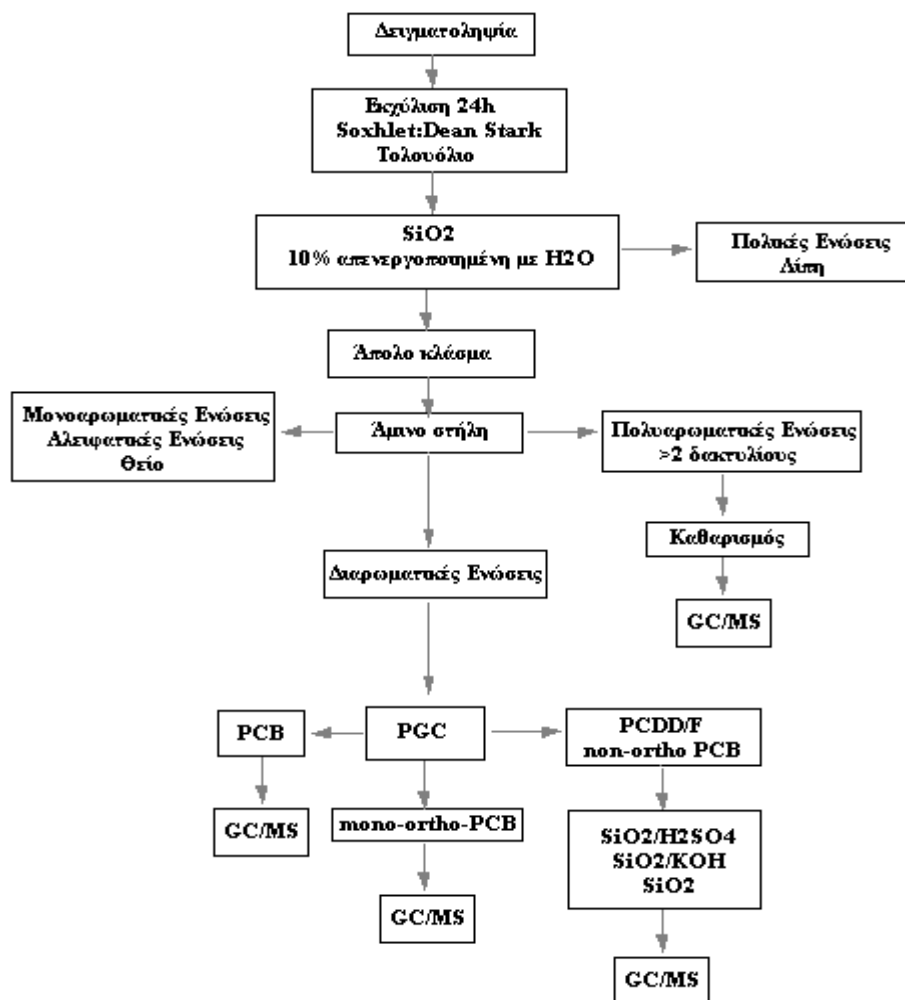
μονοαρωματικές και αλειφατικές ενώσεις, το δεύτερο αρωματικές με δύο δακτυλίους και το τρίτο πολυαρωματικές ενώσεις¹⁷⁸. Από τα τρία αυτά κλάσματα, το πρώτο και το τρίτο μπορεί να εισαχθεί στο GC/MS χωρίς επιπλέον καθαρισμό, ενώ το δεύτερο διαχωρίζεται με τη βοήθεια διαφόρων σταδίων ανοιχτής στήλης χρωματογραφίας σε ένα κλάσμα που περιέχει PCBs και ένα που περιέχει PCDD/Fs καθώς επίσης και τα μη όρθο PCBs. Το τελευταίο στάδιο διαχωρισμού επιτυγχάνεται με τη χρήση στήλης με ενεργό άνθρακα. Ακολούθως παρατίθεται το σχήμα της συνολικής κλασματικοποίησης.[Σ-7]



Σ-7 Συνολική κλασματικοποίηση με την τεχνική HPLC¹⁷⁸

Τα τελευταία χρόνια αναπτύχθηκε επίσης μία αυτοματοποιημένη τεχνική διαχωρισμού για την ανάλυση PCDD/Fs, PCBs και PACs πολύπλοκων περιβαλλοντικών δειγμάτων. Πρόκειται για τεχνική HPLC που χρησιμοποιεί σύστημα δύο στηλών, το οποίο αποτελείται από μία αμινο-στήλη (nitrophenylpropylsilica) και

μία στήλη με πορώδες γραφητικό άνθρακα και κατά την εφαρμογή της οποίας επιτρέπεται έκλυση των δειγμάτων και προς τις δύο κατευθύνσεις¹⁷⁵. Η μέθοδος αυτή συνδυάζει τις διαχωριστικές ικανότητες της πρώτης στήλης και τη μεγάλη επιλεκτικότητα της δεύτερης, όσον αφορά τις επίπεδες αρωματικές ενώσεις. Το πρώτο κλάσμα που εκλύεται από την άμινο-στήλη περιέχει τις αλειφατικές και τις μονοαρωματικές ενώσεις, ενώ το δεύτερο περιέχει τις αρωματικές ενώσεις με δύο δακτυλίους και στη συνέχεια μεταπηδά στη στήλη του PGC, όπου και διαχωρίζεται περαιτέρω σε τρία κλάσματα. Το πρώτο κλάσμα περιέχει PCBs με δύο ή περισσότερα άτομα χλωρίου σε όρθο θέση στη διφαινυλική γέφυρα, το δεύτερο PCBs με ένα άτομο χλωρίου σε όρθο θέση και το τρίτο κλάσμα, το οποίο προκύπτει από την αντίστροφη έκλυση της στήλης με ταυτόχρονη θέρμανση της στους 40 °C, περιέχει τις PCDD/Fs και τα μη όρθο ισομερή των PCBs. Συγχρόνως εκλύεται, αντίστροφα, από την άμινο στήλη το κλάσμα των πολυαρωματικών ενώσεων που είχε προηγουμένως κατακρατηθεί. Η διαδικασία αυτή παρέχει κλάσματα που είναι δυνατόν να εισαχθούν, στις περισσότερες περιπτώσεις στο σύστημα ανάλυσης χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Στην περίπτωση όμως που η ανάλυση αφορά βαριά μολυσμένα δείγματα είναι απαραίτητη η μεσολάβηση μίας επιπλέον στήλης με πηκτή διοξειδίου του πυριτίου, πριν την εισαγωγή του κλάσματος των PCDD/Fs στο σύστημα ανάλυσης. Η στήλη αυτή αποτελείται συνήθως από μίγμα τριών διαφορετικών στρωμάτων τροποποιημένης silica. Πιο συγκεκριμένα, από μη ενεργοποιημένη, βασική και όξινη silica, κατευθυνόμενοι από τον πυθμένα προς την κορυφή της στήλης, ενώ στο ανώτερο μέρος της τοποθετείται ένα στρώμα άνυδρου θειικού νατρίου. Με τη συγκεκριμένη μέθοδο μειώνεται σημαντικά ο χρόνος ανάλυσης και επιπρόσθετα βελτιώνεται σημαντικά η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων¹⁷⁵. Το σχήμα της συνολικής πορείας κλασματικοποίησης παρατίθεται ακολούθως. ([Σ-8])



Σ-8 Συνολική κλασματικοποίηση με την τεχνική HPLC¹⁷⁵

3.5 ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ-ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η εκτεταμένη διάδοση των PCDD/Fs στο περιβάλλον της ζωϊκής ύπαρξης, σε συνδυασμό με τις επιπτώσεις τους στην ανθρώπινη υγεία κατάστησε αναγκαία τη συνεχή παρακολούθησή τους σε όλα τα μέσα που συναντώνται, όπως είναι ο αέρας, το έδαφος, το νερό και τα έμβια όντα. Ωστόσο ο ποιοτικός και ποσοτικός χαρακτηρισμός τους αποτελεί μία ιδιαίτερα πολύπλοκη διαδικασία, εξαιτίας των πολύ χαμηλών επιπέδων στα οποία συναντώνται, καθώς και των διαφορετικών τοξικών και βιολογικών επιπτώσεων κάθε ισομερούς. Άλλος ένας παράγοντας που ενισχύει τη δυσχέρεια της ανάλυσης τους είναι η παρουσία μεγάλου αριθμού παρεμποδίζουσων ενώσεων. Συνεπώς για να επιτευχθεί ο ικανοποιητικός προσδιορισμός των PCDD/Fs,

οι προδιαγραφές που πρέπει να χαρακτηρίζουν μία υποψήφια αναλυτική τεχνική είναι:

α) Υψηλή ευαισθησία και χαμηλά όρια ανίχνευσης. Όπως προαναφέρθηκε για την ανάλυση των PCDD/Fs, τα όρια ανίχνευσης ποσοτήτων της τεχνικής θα πρέπει να είναι της τάξης των pg ή χαμηλότερα, ενώ τα όρια ανίχνευσης συγκεντρώσεων της τάξης των ppt ή χαμηλότερα. Το γεγονός αυτό οφείλεται μερικώς στην αυξημένη τοξικότητα ορισμένων μελών των PCDD/Fs.

β) Υψηλή επιλεκτικότητα. Η ιδιότητα αυτή απορρέει από το γεγονός ότι επιβάλλεται ο διαχωρισμός τους από ένα πλήθος άλλων ενώσεων, οι οποίες βρίσκονται σε συγκεντρώσεις αρκετών τάξεων μεγέθους μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες των PCDD/Fs και εκλύονται συγχρόνως, παρεμποδίζοντας τον σωστό προσδιορισμό τους.

γ) Υψηλή διαχωριστική ικανότητα. Η αποτελεσματική ανάλυση απαιτεί τον ικανοποιητικό διαχωρισμό των ισομερών της ίδιας ομόλογης ομάδας μελών και ιδιαίτερα αυτόν μεταξύ τοξικών και μη τοξικών ισομερών.

δ) Μεγάλη ακρίβεια, ώστε να παρέχεται μία έγκυρη εκτίμηση των πραγματικών συγκεντρώσεων των PCDD/Fs στο δείγμα, κατά την ποσοτική ανάλυση, κριτήριο της οποίας είναι ο βαθμός συμφωνίας των αποτελεσμάτων διαφορετικών μετρήσεων.

Η κυρίαρχη μέθοδος για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των PCDD/Fs είναι η αέρια χρωματογραφία τριχοειδούς στήλης σε συνδυασμό με το κατάλληλο σύστημα ανίχνευσης.

3.5.1 Αέρια Χρωματογραφία

Η τεχνική της αέριας χρωματογραφίας πρωτοαναπτύχθηκε από τους James και Martin¹⁷⁹ το 1952. Με την κατάλληλη οργανολογία καθίσταται εφικτός ο διαχωρισμός των συστατικών ενός μείγματος ενώσεων, με βάση το χρόνο κατακράτησης τους από τη χρωματογραφική στήλη. Η αρχή λειτουργίας της συμπεριλαμβάνει την εξάτμιση του δείγματος στο θερμαινόμενο σύστημα εισαγωγής, τον διαχωρισμό των συστατικών του μείγματος σε μία ειδικά πακεταρισμένη στήλη και την ανίχνευση του κάθε συστατικού στον ανιχνευτή. Κρίσιμη παράμετρο για τη συγκεκριμένη τεχνική αποτελεί η χρήση φέροντος αερίου, H₂ ή He, για την μεταφορά του δείγματος από το σύστημα εισαγωγής, μέσω της στήλης, στον

ανιχνευτή. Η στήλη αποτελεί το σημαντικότερο τμήμα του αέριου χρωματογράφου και τα διαθέσιμα είδη διαχωρίζονται σε δύο κατηγορίες: Την πληρωμένη και την τριχοειδή. Η πρώτη περιέχει ένα στερεό υπόστρωμα, με συνηθέστερα τη γή διατόμων, το κοινοποιημένο πυρίμαχο γυαλί και τα πορώδη πολυμερή, το οποίο είναι εμποτισμένο με κατάλληλο υγρό που αποτελεί την υγρή στατική φάση. Η τριχοειδής στήλη δεν περιέχει συνήθως στερεό υπόστρωμα και συνεπώς η στατική υγρή φάση συγκρατείται στα τοιχώματα της. Ο διαχωρισμός κάθε συστατικού του δείγματος καθορίζεται από την κατανομή του μεταξύ της κινητής (φέρον αέριο) και της στατικής φάσης. Συνεπώς ένα συστατικό με μικρό χρόνο παραμονής στη στατική φάση της στήλης εκλούεται γρήγορα από αυτήν.

Η τεχνική της αέριας χρωματογραφίας χρησιμοποιείται αποκλειστικά για την ανάλυση πτητικών και θερμικά σταθερών ενώσεων. Στην περίπτωση των PCDD/Fs, οι συνηθέστερες στήλες που χρησιμοποιούνται είναι οι τριχοειδείς τηγμένου διοξειδίου του πυριτίου (fused silica) με στατική φάση σιλικόνης. Ο διαχωρισμός και η αποτελεσματικότητα του εξαρτάται από την πολικότητα της χρησιμοποιούμενης στήλης¹⁷⁶.

Οι άπολες στήλες, όπως είναι η DB-1(100% methyl) και η DB-5(5% phenyl) χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό διαφορετικών ομόλογων ομάδων μεταξύ τους καθώς και για τον διαχωρισμό των 2,3,7,8 – υποκατεστημένων μελών. Ωστόσο ο διαχωρισμός των τελευταίων από τα μη τοξικά ισομερή δεν είναι δυνατός. Οι συγκεκριμένες στήλες χρησιμοποιούνται συχνά στην ανάλυση βιολογικών δειγμάτων καθώς, αυτά περιέχουν μόνο τα 2,3,7,8 – υποκατεστημένα μέλη. Έτσι απαιτείται μικρότερος χρόνος ανάλυσης και χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερο χρόνο ζωής. Με τη χρήση πολικών στηλών, όπως είναι η DB-225(methyl-phenyl 50%, methylcyanopropyl 50%), η CPS-1(methylcyanopropyl 75%, phenyl-methyl-propyl 25%), η SP-2331(biscyanopropyl 90%, phenylcyanopropyl 10%, 1:1) και η CP-sil88(biscyanopropyl 100%), παρά το γεγονός ότι βελτιώνεται η διαχωριστική ικανότητα, ωστόσο παραμένει το πρόβλημα διαχωρισμού των 2,3,7,8 TCDF, 1,2,3,7,8 PeCDF και 1,2,3,4,7,8 HxCDF μελών. Άλλο ένα μειονέκτημα αυτών είναι η διάσπαση των μελών PCDD/Fs με μεγάλο βαθμό γλωρίωσης, γεγονός που περιορίζει το πεδίο εφαρμογών τους μόνο σε δείγματα που περιέχουν ολιγογλωριωμένα μέλη. Μία εναλλακτική λύση είναι η χρήση μίας πολικής στήλης Rtx-2330 (cross bound), η οποία μπορεί να λειτουργήσει σε υψηλές θερμοκρασίες επιτυγχάνοντας μικρότερους χρόνους ανάλυσης, στους οποίους δε λαμβάνει χώρα το

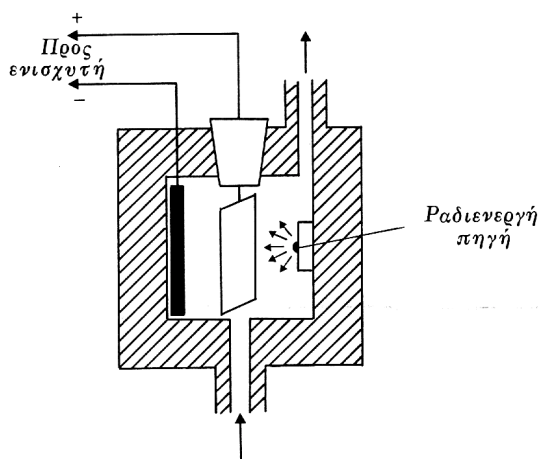
φαινόμενο της αποχλωρίωσης των πολυχλωριωμένων μελών PCDD/Fs[1]. Άλλη μία γνωστή κατηγορία στηλών είναι αυτή με ενδιάμεση πολικότητα, όπως η DB-17 ή η OV-17(methyl 50%, phenyl 50%) και η DB-210(methyl trifluoropropyl 100%), οι οποίες χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό των τέτραχλωρο-διβενζοφουρανίων.

Συνοψίζοντας η αέρια χρωματογραφία είναι μία δημοφιλής τεχνική, με πολλές και ποικίλες δυνατότητες, εύκολη στη χρήση και χαμηλό σχετικά κόστος. Ο συνδυασμός της με κατάλληλους ανιχνευτές μπορεί να οδηγήσει στην ταυτοποίηση των προς ανάλυση ενώσεων με τη σύγκριση των σχετικών χρόνων κατακράτησης αυτών, στο χρωματογράφημα του δείγματος, και των αντίστοιχων σε χρωματογράφημα διαλύματος, που περιέχει τις αντίστοιχες καθαρές πρότυπες ενώσεις γνωστής συγκέντρωσης. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ενώσεων επιτυγχάνεται με τη σύγκριση των επιφανειών των κορυφών, χαρακτηριστικών κάθε ένωσης, στα χρωματογραφήματα του δείγματος και του διάλυματος των προτύπων ενώσεων. Οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενοι ανιχνευτές για την ανάλυση PCDD/Fs είναι ο ανιχνευτής συλλήψεως ηλεκτρονίων (Electron Capture Detector, ECD) και το φασματόμετρο μαζών (Mass Spectrometer, MS).

3.5.1.1 Ανιχνευτής Σύλληψης Ηλεκτρονίων (ECD)

Η λειτουργία του ECD¹⁷⁷ βασίζεται στη μεταβολή της αγωγιμότητας του αερίου που διέρχεται εσωτερικά του. Για τη συγκεκριμένη μεταβολή υπεύθυνα είναι τα ιόντα που δημιουργούνται από ραδιενεργή πηγή, η οποία βρίσκεται μέσα στον ανιχνευτή και αποκρίνεται στη συγκέντρωση της υπό μελέτη ένωσης. Κατά τη χρήση του ECD, το έκλουσμα της στήλης εισάγεται μέσα σε θάλαμο, όπου υπάρχουν δύο μεταλλικοί οπλισμοί συνδεδεμένοι με πηγή σταθερής τάσεως. Η αγωγιμότητα μεταξύ των οπλισμών αποκαθίσταται με τη βοήθεια σταθερής ροής ηλεκτρονίων, που προέρχεται από ραδιενεργή πηγή ακτίνων β και αποτελείται είτε από έλασμα τιτανίου με προσροφημένο τρίτιο, είτε από έλασμα που περιέχει νικέλιο. Όταν στο έκλουσμα υπάρχουν μόρια οργανικών ενώσεων προκαλείται ελάττωση της αγωγιμότητας του χώρου μεταξύ των οπλισμών, εξαιτίας της σύλληψης ηλεκτρονίων από αυτά προκαλώντας μείωση του ρεύματος. Το ρεύμα είναι πολύ ασθενές ($nA \approx 10^{-9}A$), για αυτό και ενισχύεται πριν από τη καταγραφή του. Η σχηματική αναπαράσταση του

ECD φαίνεται στο σχήμα [Σ-9]. Βασικό πλεονέκτημα του ECD ανιχνευτή αποτελεί η εξαιρετικά μεγάλη ευαισθησία του (100 fg ουσίας), που τον καθιστά κατάλληλο για να ανιχνεύσει τα χαρακτηριστικότερα μέλη των PCDD/Fs που συναντώνται στα περιβαλλοντικά δείγματα. Ωστόσο δεν ενδείκνυται για τον ποσοτικό προσδιορισμό τους σε σύνθετα μείγματα, που συνήθως συναντώνται στη φύση, διότι κατά τη χρήση του παρατηρούνται μεγάλες αλληλεπικαλύψεις μεταξύ των κορυφών των διαφορετικών ομάδων ισομερών¹⁷⁸. Επίσης χαρακτηριστικά δύσκολη είναι η ταυτοποίηση των PCDD/Fs με τη χρήση πρότυπων διαλυμάτων εξαιτίας της ύπαρξης παρεμποδίζουσων ουσιών, που χαρακτηρίζονται από παρεμφερείς χρόνους κατακράτησης, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται αμφιβολίες για την καθαρότητα της προς ανάλυσης ένωσης στη διαχωρισμένη κορυφή. Αντίθετα, το φασματόμετρο μάζας αποτελεί ένα εξαιρετικό 'εργαλείο' για την ικανοποιητική ταυτοποίηση της δομής μίας ένωσης. Συνεπώς σε συνδυασμό με την αέρια χρωματογραφία, προκύπτει ένα σύστημα ικανό να διαχωρίσει μείγματα στα συστατικά τους και να παρέχει ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες για τη χημική δομή και την ποσότητα του κάθε συστατικού.



Σ-9 Αεριοχρωματογραφικός Ανιχνευτής Συλλήψεως Ηλεκτρονίων¹⁷⁷

3.5.1.2 Φασματόμετρο Μάζας (MS)

Η φασματομετρία μάζας¹⁸⁰ είναι η αναλυτική τεχνική από την οποία εξάγονται οι περισσότερες δομικές πληροφορίες χρησιμοποιώντας την ελάχιστη ποσότητα του δείγματος της ουσίας που πρόκειται να αναλυθεί. Παρέχει ακόμη ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες για την ατομική και μοριακή σύσταση

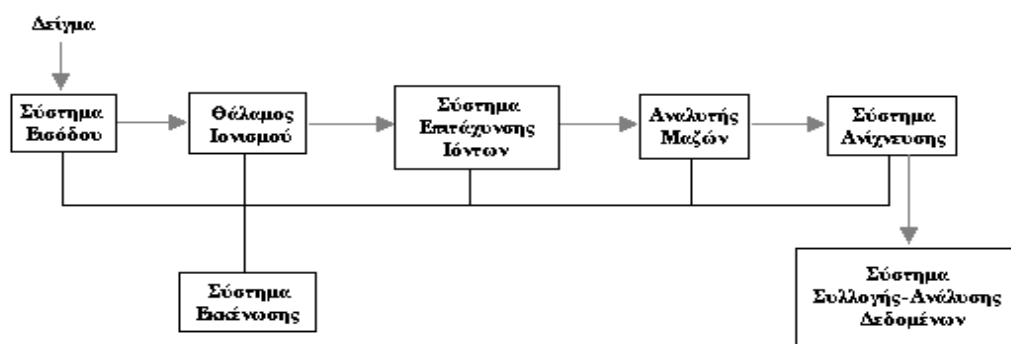
ανόργανων και οργανικών ενώσεων και χαρακτηρίζεται από πλειάδα πλεονεκτημάτων, μερικά εκ των οποίων είναι:

α) Αυξημένη ευαισθησία συγκρινόμενη με άλλες αναλυτικές τεχνικές, εφόσον το σύστημα ανάλυσης έχει τη δυνατότητα μείωσης των παραμποδίσεων υποβάθρου.

β) Εξαιρετική συγκεκριμενοποίηση (specificity) με βάση τα χαρακτηριστικά αποτυπώματα θραυσματοποίησης για την ταυτοποίηση άγνωστων ή την επιβεβαίωση της παρουσίας αναμενόμενων ενώσεων.

γ) Πληροφορίες για το μοριακό βάρος της ένωσης.

Τα βασικά τμήματα που συνθέτουν την οργανολογία του φασματομέτρου μάζας είναι: α) το σύστημα εισαγωγής, β) ο θάλαμος ιονισμού, γ) το σύστημα επιτάχυνσης ιόντων, δ) το σύστημα ανάλυσης μαζών, ε) το σύστημα ανίχνευσης, στ) το σύστημα συλλογής και επεξεργασίας δεδομένων και ζ) το σύστημα εκκένωσης, το οποίο είναι προσαρτημένο στα πέντε πρώτα τμήματα. Η απαίτηση που πρέπει να ικανοποιείται προκειμένου να αποφεύγονται οι συγκρούσεις μεταξύ των ιόντων που σχηματίζονται και να εξασφαλίζεται η απαιτούμενη μέση ελεύθερη διαδρομή τους είναι η δημιουργία κενού της τάξεως των 10^{-6} Torr. Η σχηματική αναπαράσταση της διάταξης του MS παρατίθεται στο σχήμα [Σ-10].



Σ-10 Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης του φασματομέτρου μάζας¹⁸⁰

Η ταυτοποίηση του προς μελέτη αέριου δείγματος εκκινείται στο θάλαμο ιονισμού, όπου εισέρχεται μέσω του συστήματος εισαγωγής και λαμβάνει χώρα ο ιονισμός του. Οι δύο συνηθέστεροι τρόποι ιονισμού είναι ο ιονισμός με πρόσκρουση ηλεκτρονίων υψηλής κινητικής ενέργειας (Electron Impact, EI) και ο χημικός ιονισμός (Chemical Ionization, CI). Η εφαρμογή τους μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό είτε θετικών, είτε αρνητικών ιόντων. Κατά τον ιονισμό EI εκπέμπονται

ηλεκτρόνια από θερμαινόμενο νήμα, σε μία περιοχή γύρω από αυτό, τα οποία επιταχύνονται αποκτώντας κινητική ενέργεια ίση με 70 eV. Τα διεγερμένα αυτά ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με τα μόρια του δείγματος σχηματίζοντας ιόντα. Στην περίπτωση του χημικού ιονισμού είναι απαραίτητη η παρουσία ενός αντιδρώντος αερίου μέσα στο θάλαμο ιονισμού σε συγκεντρώσεις πολύ μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες του δείγματος. Κατά το σχηματισμό θετικών ιόντων, ο οποίος αποτελεί και τη συνηθέστερη των περιπτώσεων, η διαδικασία ιονισμού πραγματοποιείται σε περισσότερα του ενός στάδια. Αρχικά σχηματίζονται πρωτογενή ιόντα του αντιδρώντος αερίου εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων των μορίων του με τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια. Τα ιόντα αυτά μπορούν στη συνέχεια να αντιδράσουν με επιπλέον μόρια ή ιόντα του αερίου σχηματίζοντας με τον τρόπο αυτό δευτερογενή ιόντα. Στο τελευταίο στάδιο τα δευτερογενή ιόντα αντιδρούν με τα μόρια του δείγματος σχηματίζοντας τελικά, τα ιόντα του προς ανίχνευση δείγματος. Ο χημικός ιονισμός θεωρείται ηπιότερος από τον ιονισμό πρόσκρουσης ηλεκτρονίων διότι μεταφέρεται λιγότερη ενέργεια στα μόρια που πρόκειται να ιονισθούν.

Τα δημιουργούμενα ιόντα στο θάλαμο ιονισμού, ακολούθως, εφαρμόζοντας κατάλληλα ηλεκτρικά δυναμικά, ευθυγραμμίζονται, επιταχύνονται και αποκτούν την τελική ταχύτητα τους, με την οποία εισάγονται στο σύστημα ανάλυσης υπό τη μορφή ταινιωτής δέσμης. Ο διαχωρισμός των ιόντων στον αναλυτή μαζών βασίζεται στις διαφορετικές τιμές του λόγου μάζας προς φορτίο (m/z) των διαφορετικών σωματιδίων. Κατόπιν του διαχωρισμού, το μετρούμενο ιοντικό ρεύμα αντιστοιχίζεται σε σωματίδια ανάλογης μάζας στον ανιχνευτή ιόντων, ο οποίος ακολουθεί τον αναλυτή μαζών. Ο τύπος του αναλυτή μαζών καθορίζει την διαχωριστική ικανότητα του οργάνου (resolution), που είναι το σημαντικότερο χαρακτηριστικό ποιότητας του φασματομέτρου μάζας και ορίζεται από τη σχέση:

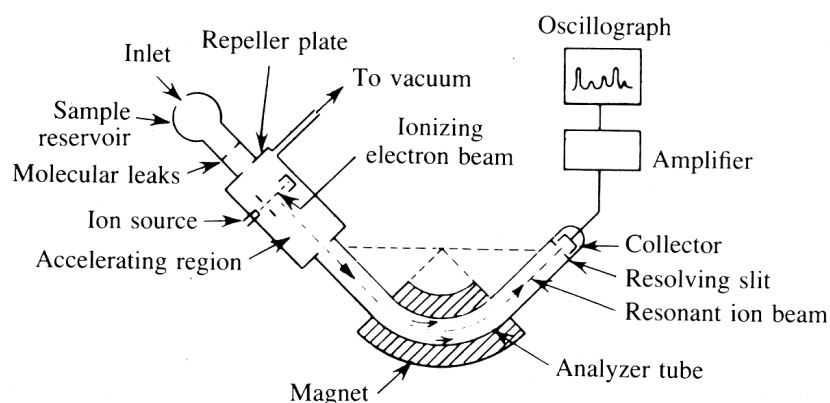
$$R = \frac{m}{\Delta m}$$

όπου m και Δm αντιστοιχούν σε λόγους (m/z) με κορυφές ικανοποιητικά διαχωρισμένες.

Οι συνηθέστεροι τύποι αναλυτών μαζών¹⁷⁷ είναι: α) απλής εστίασης με μαγνητική εκτροπή, β) διπλής εστίασης, γ) τετραπολικού φίλτρου.

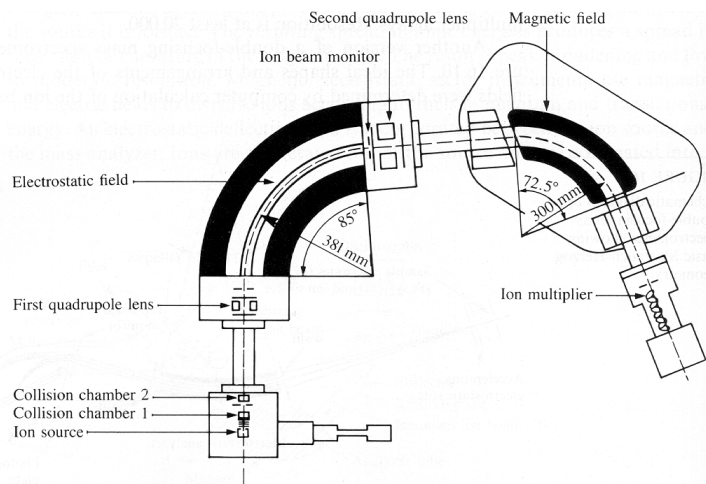
Οι αναλυτές μαγνητικής εκτροπής βασίζονται στην ανάπτυξη δύναμης, η οποία ασκείται σε κάθε ηλεκτρικό φορτίο που κινείται κάθετα στις δυναμικές γραμμές ενός μαγνητικού πεδίου, εκτρέποντας το σε κυκλική τροχιά. Για δεδομένη

ένταση μαγνητικού πεδίου και δυναμικού επιταχύνσεως του φορτίου στην έξοδο του αναλυτή εστιάζονται και εξέρχονται ιόντα με δεδομένο λόγο (m/z). Τα υπόλοιπα ιόντα προσκρούουν στα τοιχώματα του αναλυτή, αποφορτίζονται και τα προϊόντα απομακρύνονται τελικά μέσω του συστήματος εκκένωσης. Η σάρωση των μαζών (m/z) πραγματοποιείται διατηρώντας την ένταση του μαγνητικού πεδίου σταθερή και μεταβάλλοντας βαθμιαία το δυναμικό επιτάχυνσης ή αντίστροφα. Τα φασματόμετρα μαζών απλής εστίασης καταγράφουν τη μάζα του ιόντος στρογγυλοποιημένη στο ακέραιο μέρος του αριθμού μονάδων μάζας του ($R < 5000$).



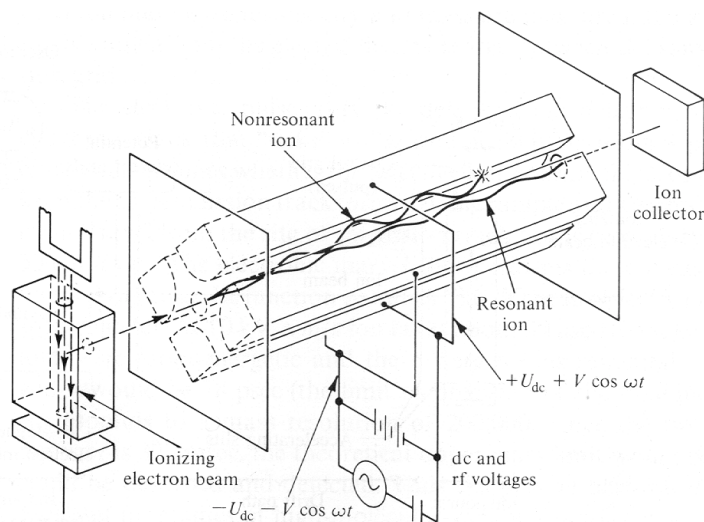
Σ-11 Φασματόμετρο Απλής Εστίασης¹⁷⁹

Στον αναλυτή μαζών διπλής εστίασης τοποθετείται μεταξύ του θαλάμου ιονισμού και του μαγνητικού αναλυτή ένας ηλεκτροστατικός αναλυτής. Σε μία τέτοια διάταξη ο ηλεκτροστατικός αναλυτής εστιάζει και εξάγει ιόντα με καθορισμένη κινητική ενέργεια, για δεδομένη τιμή έντασης ηλεκτροστατικού πεδίου, ενώ ο μαγνητικός εστιάζει και εξάγει ιόντα με καθορισμένο λόγο (m/z), για δεδομένη τιμή έντασης του μαγνητικού πεδίου. Στα φασματόμετρα μάζας διπλής εστίασης δίνεται ο ακριβής αριθμός μονάδων μάζας του ιόντος, με ακρίβεια τρίτου ή τέταρτου δεκαδικού ψηφίου. Τυπικές τιμές σάρωσης είναι $m/z = 2500$ με διαχωριστική ικανότητα $R \approx 50000$.



Σ-12 Φασματόμετρο Διπλής Εστίασης¹⁷⁹

Οι τετραπολικοί αναλυτές μάζας αποτελούνται από τέσσερις παράλληλες μεταλλικές ράβδους (πόλους), που είναι συμμετρικά τοποθετημένες, ως προς τη δέσμη των ιόντων και διαγωνίως συνδέονται ηλεκτρικά μεταξύ τους. Κάθε ζεύγος ράβδων συνδέεται με τον πόλο πηγή τάσεως, που περιέχει μία συνεχή (V_1) και μία εναλλασσόμενη υψίσυχη, στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων, συνιστώσα ($V_2 \sin \omega t$). Για δεδομένη συχνότητα ω και για δεδομένες τιμές V_1 και V_2 , μόνο ιόντα με ορισμένη τιμή λόγου (m/z) θα εξέλθουν από το τετραπολικό φίλτρο, ενώ τα υπόλοιπα θα προσκρούσουν στους πόλους και θα χάσουν το φορτίο τους. Η σάρωση των τιμών m/z πετυχαίνεται είτε μεταβάλλοντας την εφαρμοζόμενη συχνότητα και διατηρώντας σταθερές τις τιμές V_1 και V_2 , είτε διατηρώντας σταθερή τη συχνότητα και μεταβάλλοντας τιμές V_1 και V_2 έτσι ώστε ο λόγος V_1 / V_2 να είναι σταθερός. Η μέγιστη διαχωριστική ικανότητα που επιτυγχάνεται με τετραπολικούς αναλυτές μαζών είναι $R \approx 2000$, σπάνια όμως ξεπερνάει την τιμή $R \approx 700-800$ και οι μάζες που μπορούν να αναλυθούν έχουν μέγιστη τιμή $m/z = 1200$.



Σ-13 Φασματοόμετρο με Τετραπολικό Φίλτρο Μάζων¹⁸⁰

Κατόπιν εξόδου των ιόντων από τον αναλυτή μαζών, προσπίπτουν ακολούθως στον ανιχνευτή της μονάδας, ο οποίος παράγει στην έξοδο του ηλεκτρικό σήμα (συνήθως ηλεκτρικό ρεύμα) ανάλογο του αριθμού των ιόντων και του φορτίου τους. Ορισμένοι τυπικοί ανιχνευτές είναι το φαρανταϊκό κύπελλο, η φωτογραφική πλάκα και ο ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής, ο οποίος αποτελεί και τον ευρύτερα χρησιμοποιούμενο τύπο ανιχνευτή. Η έξοδος του συστήματος ανίχνευσης συνδέεται με το σύστημα συλλογής δεδομένων, όπου καταγράφονται τα φάσματα μάζας και λαμβάνει χώρα η επεξεργασία τους.

Η ανάλυση των PCDD/Fs με τη χρήση του φασματομέτρου μαζών, ως ανιχνευτή της αέριας χρωματογραφίας ενδεικνύεται, επειδή βελτιώνει σημαντικά δύο σημεία της ταυτοποίησης: την ευαισθησία και τη διαχωριστική ικανότητα¹⁷⁶. Η υψηλή ευαισθησία εξασφαλίζει την ανάλυση ιχνοποσοτήτων PCDD/Fs, ενώ η μεγάλη διαχωριστική ικανότητα καθιστά εφικτό τον διαχωρισμό διαφορετικών ενώσεων με παραπλήσιες μοριακές μάζες. Οι δύο τύποι φασματομέτρου μαζών που είναι ευρέως χρησιμοποιούμενοι στην ανάλυση των PCDD/Fs είναι τα μαγνητικά και τα τετραπολικά όργανα, οι αντιπροσωπευτικότεροι τύποι των οποίων περιγράφονται ακολούθως.

3.5.1.2.1 Φασματομετρία Μάζας χαμηλής Ανάλυσης (*Low Resolution Mass Spectrometer, LRMS*)

Στη φασματομετρία μάζας χαμηλής διαχωριστικής ικανότητας, ο ευρύτερα χρησιμοποιούμενος τύπος αναλυτή είναι το τετραπολικό φίλτρο μαζών. Η διαχωριστική ικανότητα του ανέρχεται μέχρι $R \approx 2000$ και συνήθως δύναται να διαχωρίζει κορυφές με $\Delta m = 1$ amu. Ο LRMS¹⁷⁶, ως ανιχνευτής αέριου χρωματογράφου για την ανάλυση των PCDD/Fs, έχει χρησιμοποιηθεί κατά το παρελθόν, αλλά διαπιστώθηκε ότι δεν ήταν εφικτός ο διαχωρισμός και η ταυτοποίηση των τέτραχλωριωμένων ισομερών, κυρίως εξαιτίας της σχετικά χαμηλής ευαισθησίας του. Για την αντιμετώπιση τέτοιων προβλημάτων απαιτούνται πιο ευαίσθητες τεχνικές ανίχνευσης όπως είναι η υψηλής ανάλυσης φασματογραφία μάζας (*High Resolution Mass Spectrometry, HRMS*) και η δίδυμη φασματογραφία μαζών (*Tandem Mass Spectrometry, MS/MS*), των οποίων βέβαια το κόστος είναι υψηλότερο.

3.5.1.2.2 Φασματομετρία Μάζας Υψηλής Ανάλυσης (*High Resolution Mass Spectroscopy, HRMS*)

Η αρχή λειτουργίας του φασματογράφου μάζας υψηλής διαχωριστικής ικανότητας¹⁸²⁻¹⁸⁴ βασίζεται στο συνδυασμό ηλεκτροστατικού και μαγνητικού αναλυτή μαζών. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται τελικά η είσοδος στον μαγνητικό αναλυτή μονοενεργειακών ιόντων με καθορισμένη κινητική ενέργεια. Αποτέλεσμα αυτού είναι τα ιόντα που εξέρχονται τελικά από το σύστημα ανάλυσης να εμφανίζουν ελάχιστη διασπορά περί της κεντρικής τιμής του λόγου (m/z) στον οποίο αντιστοιχούν και συνεπώς η κορυφή να παρουσιάζει ελάχιστο εύρος. Έτσι αυξάνεται η διαχωριστική ικανότητα του οργάνου και είναι δυνατόν να προσδιοριστεί ο λόγος (m/z) με ακρίβεια τρίτου ή τέταρτου δεκαδικού ψηφίου. Συνήθως τα όργανα HRMS περιλαμβάνουν σε σειρά και τρίτο αναλυτή μαζών (ηλεκτροστατικό) με αποτέλεσμα η διαχωριστική τους ικανότητα να ξεπερνάει το $R=100000$. Η ευαισθησία των φασματογράφων μάζας μειώνεται καθώς αυξάνει η διαχωριστική ικανότητα του οργάνου¹⁷⁸. Για το λόγο αυτό κατά την ανάλυση PCDD/Fs με HRMS, όπου

απαιτείται επιπλέον της υψηλής διαχωριστικής ικανότητας και υψηλή ευαισθησία η ανάλυση του οργάνου ρυθμίζεται σε $R \approx 10000$, με την ευαισθησία του να ενισχύεται, επιτυγχάνοντας τις απαραίτητες συνθήκες για την ποιοτική και την ποσοτική ανάλυση των PCDD/Fs.

Όλα τα HRMS παρέχουν τη δυνατότητα επιλεκτικής καταγραφής ιόντων (Selected Ion Monitoring, SIM)¹⁸⁴, κατά την οποία λαμβάνει χώρα η χρονική σάρωση ενός επιλεγμένου ιόντος, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ευαισθησία του οργάνου, συγκριτικά με τη συλλογή του πλήρους φάσματος (Full Scan MS), κατά την οποία ο χρόνος μέτρησης της κάθε κορυφής είναι πολύ μικρότερος. Το όριο ανίχνευσης που επιτυγχάνεται με τη χρήση του HRMS για την 2,3,7,8 TCDD¹⁸⁴ είναι 10 fg/μl.

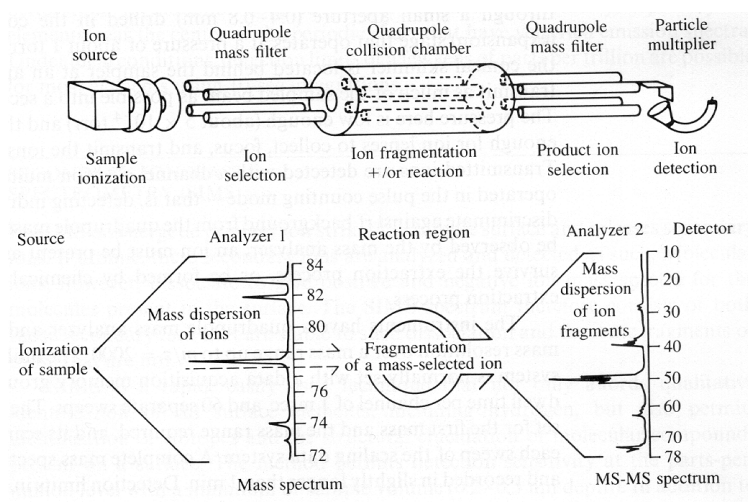
Ο φασματογράφος μαζών υψηλής διαχωριστικής ικανότητας χρησιμοποιήθηκε αρχικά για τον διαχωρισμό των PCDD/Fs από παρεμποδίζουσες ομάδες, όπως τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια και τα επισημασμένα μέλη των φουρανίων, οι κορυφές των οποίων υπερκάλυπταν τις αντίστοιχες των διοξινών φυσικής προέλευσης (native). Παρά το γεγονός ότι η χρήση του ήταν αναγκαία εξαιτίας της απαιτούμενης επιλεκτικότητας και ευαισθησίας, το υψηλό οργανολογικό κόστος αγοράς και συντήρησης κατέστησε επιβεβλημένη την αναζήτηση οικονομικότερων τεχνικών με συγκρίσιμες δυνατότητες. Μία τέτοια τεχνική είναι η δίδυμη φασματομετρία μαζών.

3.5.1.2.3 Δίδυμη Φασματομετρία Μάζας (Tandem Mass Spectrometry, MS/MS)

Η δίδυμη φασματομετρία μαζών¹⁸⁷ επιτρέπει την καταγραφή μαζών θραυσματοποιημένων ιόντων, που προέκυψαν από τη διάσπαση ενός πρόδρομου ιόντος κατά τη σύγκρουση του με ουδέτερα μόρια, τα οποία προηγουμένως έχουν διαχωριστεί από τα υπόλοιπα ιόντα. Η τεχνική, συνεπώς, είναι σε θέση να παρέχει καθαρά τη συσχέτιση των ιόντων σε ένα πολύπλοκο φάσμα. Η δυνατότητα αυτή επιτρέπει να καταστούν γνωστές οι δομές των ανεξάρτητων ιόντων και συνακόλουθα να προσδιοριστούν τα δομικά χαρακτηριστικά των μοριακών προδρόμων. Οι συνηθέστεροι τύποι δίδυμης φασματομετρίας μαζών¹⁸²⁻¹⁸⁴ για την ανάλυση των PCDD/Fs είναι η φασματομετρία που χρησιμοποιεί τρία τετραπολικά φίλτρα σε σειρά

(Triple Quadrupole Mass Spectrometry) και η φασματομετρία τετραπολικού φίλτρου με παγίδα ιόντων (Ion Trap Quadrupole Mass Spectrometry).

Το σύστημα τριών τετραπόλων σε σειρά παράγει ένα φάσμα μάζας από ιόντα που δημιουργούνται αρχικά, κατά τη συλλογή ενός πλήρους φάσματος μάζας. Τα ιόντα που σχηματίζονται από το δείγμα μέσα στο θάλαμο ιονισμού διαχωρίζονται στην πρώτη τετραπολική μονάδα, η οποία λειτουργεί σαν κλασικό φίλτρο μαζών, ανάλογα με τη διασπορά της μάζας τους. Στη συνέχεια επιλέγεται με τον πρώτο αναλυτή μαζών ένα συγκεκριμένο ιόν, που εμφανίζεται στο πλήρες φάσμα της ένωσης. Αυτό το ιόν θραυσματοποιείται περαιτέρω μέσω κρούσεων του με τα μόρια ενός αδρανούς αερίου στο θάλαμο αντίδρασης, ο οποίος είναι ένα τετράπολο που τροφοδοτείται μόνο με εναλλασσόμενη τάση (rf) και επικρατούν εντός αυτού συνθήκες ομογενούς πίεσης, ως συνέπεια της ύπαρξης του αδρανούς αερίου. Το τετράπολο αυτό χρησιμοποιείται επίσης και για την εστίαση των σκεδαζόμενων ιόντων. Το φάσμα μάζας των θυγατρικών ιόντων προκύπτει μέσω σάρωσης της κλίμακας των μαζών (m/z) με τη χρήση του τρίτου τετραπόλου. Με τη διαδικασία αυτή είναι δυνατόν να εξαχθεί ο πλήρης τρισδιάστατος 'χάρτης' θραυσματοποίησης των ιόντων με την καταγραφή του φάσματος μάζας κάθε θραυσματοποιημένου ιόντος της πατρικής κορυφής. Το όριο ανίχνευσης που επιτυγχάνεται με τη χρήση του φασματόμετρου αυτού για την 2,3,7,8 TCDD είναι¹⁸⁴ 150 fg/μl. Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνεται η διάταξη του συστήματος φασματομετρίας μαζών με τρία τετράπολα σε σειρά ([Σ-14]).

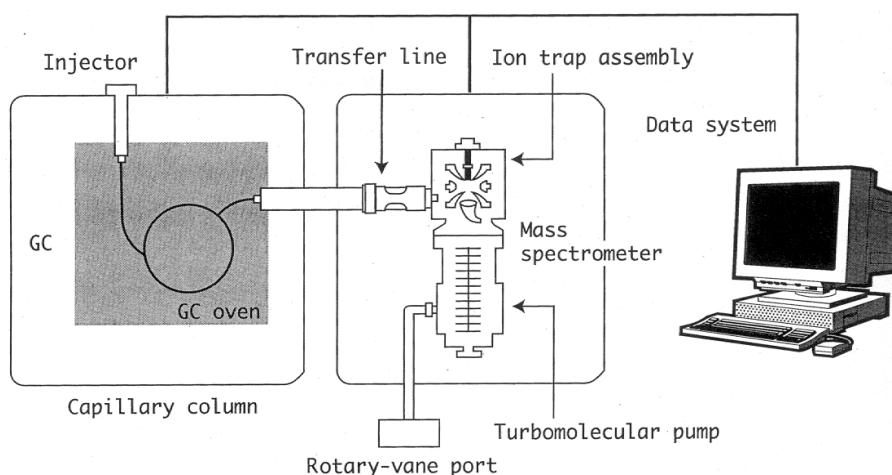


Σ-14 Σύστημα φασματομετρίας μαζών με τρία τετράπολα στη σειρά¹⁸⁶

Το φασματόμετρο μαζών τετραπολικής παγίδας ιόντων¹⁸⁰ βασίζεται στην ίδια αρχή λειτουργίας με ένα απλό φασματόμετρο μαζών. Τα ιόντα που παράγονται στο θάλαμο ιονισμού είναι δυνατόν να αναλυθούν στη τετραπολική παγίδα και να παραχθεί το πλήρες φάσμα της ουσίας (Full Scan) ή να επιλεγεί και να καταγραφεί επιλεκτικά ένα μόνο συγκεκριμένο ιόν (SIM)¹⁸⁵. Ο αναλυτής, όμως της συγκεκριμένης διάταξης συνίσταται από τρία ηλεκτρόδια, κατασκευασμένα από ανοξείδωτο ατσάλι: τα πλευρικά ηλεκτρόδια εισόδου και εξόδου και το κεντρικό ηλεκτρόδιο που έχει μορφή δακτυλίου. Η εσωτερική επιφάνεια που δημιουργούν τα ηλεκτρόδια είναι υπερβολική και έτσι σχηματίζεται μία κοιλότητα, μέσα στην οποία παγιδεύονται τα ιόντα και λαμβάνει χώρα η ανάλυση των μαζών τους. Εκεί μεταβάλλοντας κατάλληλα τα δυναμικά που εφαρμόζονται στο δακτύλιο και τα πλευρικά ηλεκτρόδια του αναλυτή μαζών, μέσω μίας πολύπλοκης χρονικής συνάρτησης, είναι δυνατόν να εξαχθούν της τετραπολικής παγίδας όλα τα ιόντα εκτός ενός επιλεγμένου. Τα επιλεγμένα πρόδρομα ιόντα συγκρουόμενα με τα μόρια ενός αδρανούς αερίου, που βρίσκεται εντός του αναλυτή μαζών, και κατόπιν πολλών κρούσεων αποκτούν ικανοποιητική εσωτερική ενέργεια, ώστε να θραυματοποιηθούν σε ένα ή περισσότερα θυγατρικά ιόντα. Επιπλέον επειδή τα πρόδρομα ιόντα αυξάνουν την εσωτερική τους ενέργεια αργά καθιστούν τη διαδικασία θραυματοποίησης ιδιαίτερα εξειδικευμένη και οδηγούν στην παραγωγή ιόντων με τη χαμηλότερη ενέργεια. Κατόπιν διαχωρισμού των θυγατρικών ιόντων στο τετραπολικό φίλτρο μαζών παράγεται το φάσμα μάζας του πρόδρομου ιόντος. Συνεπώς με τη τεχνική αυτή εξάγονται πληροφορίες σχετικά με τη δομή των πρόδρομων ιόντων. Αποσκοπώντας στην αύξηση της ευαισθησίας του QITMS είναι δυνατόν να καταγράφονται επιλεγμένες κορυφές ταυτόχρονα του πρόδρομου και επιλεγμένων θυγατρικών ιόντων, αυξάνοντας το χρόνο μέτρησης των συγκεκριμένων κορυφών (m/z) (Selected Reaction Monitoring, SRM). Το όριο ανίχνευσης που εξασφαλίζεται με τη χρήση του QITMS για την 2,3,7,8 TCDD είναι¹⁸⁴ 100 fg/μl. Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνεται η διάταξη ενός συστήματος GC/QITMS καθώς και η παγίδα ιόντων ([Σ-15]).

Η επιλεκτικότητα της δίδυμης φασματομετρίας μαζών έχει διαπιστωθεί σε αρκετές μελέτες των PCDD/Fs, όπως στην περίπτωση ανάλυσης των T₄CDD σε ατμοσφαιρικά δείγματα, όπου αποδείχθηκε ότι η MS/MS ήταν πιο επιλεκτική από την HRMS, ιδιαίτερα κατά την παρουσία μεγάλων συγκεντρώσεων πολυχλωριωμένων διφαινυλίων. Επίσης, με τη χρήση της επιτεύχθηκε η εξάλειψη των παρεμποδίσεων

που ήταν παρούσες σε φάσματα που είχαν ληφθεί με την HRMS, σε δείγματα στάχτης από καυστήρες δημοτικών αποβλήτων και σε δείγματα εκχυλισμάτων χαρτιού και πολτού. Παρά ταύτα η επιλεκτικότητα της δίδυμης φασματομετρίας μαζών δεν είναι σε όλες τις περιπτώσεις μεγαλύτερη της αντίστοιχης της φασματομετρίας μαζών υψηλής ανάλυσης. Επειδή ακριβώς και οι δύο τεχνικές εξαλείφουν διαφορετικού είδους παρεμποδίσεις, η χρήση τους καθίσταται συμπληρωματική.



Σ-15 Πειραματική Διάταξη Αέριας Χρωματογραφίας Συνδυασμένης με Δίδυμη Φασματομετρία Μάζας Τετραπολικού Αναλυτή με Παγίδα Ιόντων¹⁷⁹

Η σύγκριση των τεχνικών ανάλυσης, που δύνανται να χρησιμοποιηθούν για την ανίχνευση και την ποσοτική ανάλυση διοξινών, βάσει του ορίου ανίχνευσης τους συνοψίζεται στον πίνακα [Π-11].

Τεχνική Ανάλυσης	Όριο Ανίχνευσης	Δείγμα
HRGC/HRMS	10 fg/μl	Πρότυπο διάλυμα Διοξινών ¹⁸⁴
HRGC/QITMS	100 fg/μl	Πρότυπο διάλυμα Διοξινών ¹⁸⁴
HRGC/TSQ	150 fg/μl	Πρότυπο διάλυμα Διοξινών ¹⁸⁴

ΜΕΡΟΣ ΙΙ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

4.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΤΕΧΝΙΚΗ

Οι PCDD/Fs συναντώνται σε περιβαλλοντικά και σε βιολογικά δείγματα ως ιχνοποσότητες σε πολύπλοκα μείγματα. Ως εκ τούτου για την ανάλυση και ανίχνευση τους απαιτούνται ιδιαίτερα ευαίσθητες τεχνικές, υψηλής ευαισθησία και επιλεκτικότητας. Με το συνδυασμό της τεχνικής της αέριας χρωματογραφίας υψηλής ανάλυσης και της δίδυμης φασματομετρία μάζας επιτυγχάνεται η ανίχνευση διαφορετικών μελών των PCDD/Fs, σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (fg/μl). Η αξιόπιστη ταυτοποίηση εξασφαλίζεται παρακολουθώντας σήματα θραυσμάτων συγκεκριμένων συσχετιζόμενων ιόντων. Χαρακτηριστικό θραύσμα^{182-184,188} των PCDD/Fs αποτελεί το $[M-COCl]^+$, το οποίο προκύπτει ως προϊόν θραυσματοποίησης του απομονωμένου ιόντος $[M]^+$ που σχηματίζεται κατά τον πρωτογενή ιονισμό από το μόριο M.

Την τελευταία δεκαετία εντατικοποιήθηκε η τεχνική HRGC/MS/MS χρησιμοποιήθηκε εκτενώς από διάφορες ερευνητικές ομάδες εξαιτίας κυρίως της εισαγωγής οικονομικότερων τύπων φασματόμετρων, γνωστών ως φασματόμετρα με παγίδα ιόντων (Ion Trap mass spectrometers). Η τεχνολογία της παγίδας ιόντων διατέθηκε στο εμπόριο στις αρχές του 1980, από την εταιρεία Finigan. Έκτοτε το φασματόμετρο μάζας με παγίδα ιόντων χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση PCDD/Fs σε πολλές μελέτες περιβαλλοντικών δειγμάτων εξαιτίας του απλού τρόπου χειρισμού της, της μεγάλης ευαισθησίας και επιλεκτικότητας και του σχετικά χαμηλού κόστους.

4.2 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση PCDD/Fs ένα πλήρες αναλυτικό όργανο (GCQ)¹⁸⁵, της εταιρείας Finigan, το οποίο απαρτίζεται από έναν αέριο χρωματογράφο, μία γραμμή μεταβίβασης (transfer line),

ένα φασματόμετρο μαζών, και ένα σύστημα λήψης και ανάλυσης δεδομένων (data system). Ο ανιχνευτής GCQ MS συνίστανται από το θάλαμο ιονισμού, τον αναλυτή μαζών και το σύστημα ανίχνευσης ιόντων και τα τρία αυτά τμήματα βρίσκονται υπό συνθήκες υψηλού κενού.

4.2.1 ΑΕΡΙΟΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΟΣ

Ο βασικός ρόλος του αέριου χρωματογράφου είναι να διαχωρίσει ένα μείγμα στα συστατικά του και η αρχή λειτουργίας του βασίζεται στους διαφορετικούς χρόνους κατακράτησης των διαφόρων ενώσεων που διέρχονται της τριχοειδούς στήλης. Για την ανάλυση των PCDD/Fs χρησιμοποιήθηκε τριχοειδής στήλη RTX[®]-5MS (cross bond 5% diphenyl – 95% dimethyl polysiloxane), μήκους 30 m και διαμέτρου 0.25 mm.

Το GCQ σύστημα είναι εξοπλισμένο με έναν αέριο χρωματογράφο υψηλής απόδοσης, Finigan MAT GCQ GC, με τα ακόλουθα τεχνικά χαρακτηριστικά:

- ⊕ Επιλογή τρόπου εισαγωγής του δείγματος στη τριχοειδή στήλη μέσω ηλεκτρονικής ρύθμισης των πιέσεων. Το δείγμα μπορεί να εισαχθεί σε κατάσταση split ή splitless
- ⊕ Πολλαπλή επιλογή προγραμματισμού της θερμοκρασίας του φούρνου σε πέντε διαφορετικά επίπεδα θερμοκρασίας και τέσσερις διαβαθμίσεις της με ρυθμό μεταβολής από 0.1°C–50°C.
- ⊕ Ανεξάρτητες θερμοκρασιακές ζώνες για ξεχωριστή ρύθμιση της θερμοκρασίας εισαγωγής του δείγματος και των βοηθητικών μεσεπιφανειών
- ⊕ Μέγιστη θερμοκρασία του φούρνου της στήλης ίση με 450 °C
- ⊕ Ταχεία ελάττωση της θερμοκρασίας για αποτελεσματικότερη εξαγωγή του δείγματος.

Το σύστημα GC μπορεί να χειριστεί είτε από το σύστημα λήψης δεδομένων, είτε το ταμπλό του οργάνου που είναι τοποθετημένο στο μπροστινό του μέρος.

4.2.2 ΓΡΑΜΜΗ ΜΕΤΑΒΙΒΑΣΗΣ

Η γραμμή μεταβίβασης είναι ένας θερμαινόμενος σωλήνας, κατασκευασμένος από ανοξείδωτο ατσάλι, ο οποίος συνδέει τον αέριο χρωματογράφο με το

φασματομέτρο μαζών. Ο σωλήνας διέρχεται μέσω οπής στο GC και το ένα άκρο του φτάνει στο φούρνο, ενώ το άλλο εισέρχεται στο MS μέσω φλάντζας εισόδου. Το μήκος του είναι 21cm και η διάμετρος του 25mm, ενώ από το κέντρο του διέρχεται ένας σωληνίσκος, κατασκευασμένος από ανοξείδωτο ατσάλι με διατομή 3.2mm. Στο εσωτερικό του σωληνίσκου αυτού βρίσκεται η τριχοειδής στήλη του GC, η οποία καταλήγει στο θάλαμο ιονισμού του MS. Ο σωληνίσκος μεταβίβασης περιβάλλεται από έναν αγωγό θέρμανσης διαμέτρου 6.4 mm, κατασκευασμένο από χαλκό, από μία θερμαντική στήλη, από μία πλατινένια αντίσταση 100-Ω, και από ένα κεραμικό υλικό διαμέτρου 13mm. Μια μονωτική περιοχή διαχωρίζει το κεραμικό υλικό από τον εξωτερικό σωλήνα, ο οποίος είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο ατσάλι. Η θερμαντική στήλη θερμαίνει τον χάλκινο σωλήνα, ο οποίος διανέμει τη θέρμανση, ομοιόμορφα, σε όλα τα σημεία του σωληνίσκου μεταβίβασης, ενώ ένας θερμοκρασιακός αισθητήρας μετράει τη θερμοκρασία του .

Η μέγιστη θερμοκρασία, που μπορεί να αναπτυχθεί στη γραμμή μεταβίβασης είναι 350 °C, ενώ η θερμοκρασία της παρούσας γραμμής εξαρτάται από την αντίστοιχη του φούρνου του GC και του χώρου εκκένωσης του MS και πρέπει να σημειωθεί ότι δεν μπορεί να είναι κατά πολύ μικρότερη από τις θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στους δύο αυτούς χώρους.

4.2.3 ΦΑΣΜΑΤΟΓΡΑΦΟΣ ΜΑΖΑΣ

Ο φασματογράφος μάζας αποτελεί τον ανιχνευτή της GCQ διάταξης. Για την ανάλυση του δείγματος αφού δημιουργηθούν ιόντα στο θάλαμο ιονισμού, ακολούθως διαχωρίζονται, με τη χρήση μίας τετραπολικής παγίδας ιόντων, βάσει του λόγου τους m/z .

Το GCQ MS εμφανίζει μία σωρεία δυνατοτήτων που τα χαρακτηρίζουν ως καλό ανιχνευτή:

- ↳ Παγκόσμιος, επιλεκτικός, ειδικός ανιχνευτής
- ↳ Υψηλή ευαισθησία
- ↳ Κλίμακα μαζών ανάλυσης από 10–1000 a.m.u. με γρήγορο ρυθμό σάρωσης, (10000a.m.u. s⁻¹)
- ↳ Δύο τρόποι ιονισμού (χημικός ιονισμός και πρόσκρουση ηλεκτρονίων). Στην παρούσα μελέτη ο ιονισμός γίνεται μέσω πρόσκρουσης ηλεκτρονίων

↳ Δυνατότητα σχηματισμού θετικών ή αρνητικών ιόντων, ανάλογα με την πολικότητα των εφαρμοζόμενων δυναμικών. Στην παρούσα μελέτη σχηματίζονται θετικά ιόντα.

↳ Λήψη πλήρους φάσματος (Full scan MS), παρακολούθηση ενός προεπιλεγμένου ιόντος (Selected Ion Monitoring, SIM), λήψη πλήρους φάσματος δίδυμης φασματογραφίας (Full Scan MS/MS) και παρακολούθηση επιλεγμένου ζεύγους ιόντων (Selected Reaction Monitoring, SRM).

α) Full Scan MS

Κατά τη σάρωση Full Scan παρέχεται ένα πλήρες φάσμα σε όλη την κλίμακα των μαζών μίας ένωσης, εφόσον ο αναλυτής σαρώνει όλες τις μάζες χωρίς καμία διακοπή. Ο τρόπος αυτός σάρωσης χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση αγνώστων ενώσεων ή των συστατικών ενός μείγματος, καθώς και για τον προσδιορισμό των μοριακών τους βαρών. Η Full Scan σάρωση παρέχει περισσότερες πληροφορίες για το δείγμα συγκριτικά με τη SIM, ωστόσο δεν χαρακτηρίζεται από υψηλή ευαισθησία, διότι αφιερώνει λιγότερο χρόνο για την μέτρηση του σήματος κάθε ιόντος.

β) Selected Ion Monitoring, SIM

Η SIM αποτελεί μία μέθοδο, όπου κατά την εφαρμογή της παρακολουθείται είτε ένα συγκεκριμένο ιόν είτε ένα ζευγάρι ιόντων. Η τεχνική αυτή είναι χρήσιμη στην περίπτωση ανίχνευσης μικρών ποσοτήτων ενώσεων σε σύνθετα μείγματα, όταν το φάσμα μάζας αυτών είναι γνωστό. Εάν οι ενώσεις του μείγματος είναι άγνωστες, θα πρέπει να ληφθεί αρχικά το πλήρες φάσμα τους, με σκοπό την ταυτοποίηση τους και στη συνέχεια να εφαρμοστεί η SIM τεχνική για την ανάλυση ιχνοποσοτήτων. Με τη SIM εξασφαλίζονται αφενός χαμηλότερα όρια ανίχνευσης, εφόσον ο χρόνος μέτρησης των ιόντων, που επιλέγονται από το φάσμα μάζας της προς ανάλυσης ένωσης μεγαλύτερος και αφετέρου ταχύτερη ανάλυση, εφόσον παρακολουθούνται λιγότερα ιόντα συγκριτικά με τη Full Scan. Οι περιοχές του φάσματος που περιέχουν ιόντα, εκτός των επιλεγμένων δεν παρακολουθούνται. Ένα μειονέκτημα της τεχνικής SIM είναι η σχετικά ελαττωμένη εξειδίκευση της, η οποία έγκειται στο γεγονός ότι ενώσεις, οι οποίες κατά τη θραυσματοποίηση τους αποδίδουν ιόντα με ταυτόσημους λόγους m/z με τα είδη επιλεγμένα δημιουργούν πρόβλημα στο χαρακτηρισμό των επιθυμητών ενώσεων.

γ) *Full Scan MS/MS*

Τα ιόντα που παράγονται στο θάλαμο ιονισμού, συχνά αναφερόμενα ως πρόδρομα ιόντα, μπορούν να αναλυθούν αποδίδοντας ένα πλήρες φάσμα, ή να επιλεγεί και να παρακολουθηθεί ένα από αυτά, με τη τεχνική SIM. Εναλλακτικά εφαρμόζοντας δυναμικά, τα οποία μεταβάλλονται με το χρόνο, είναι δυνατόν να εξαχθούν όλα τα ιόντα από τον αναλυτή, εκτός ενός, το οποίο στη συνέχεια συγκρούεται με κάποιο αδρανές αέριο το οποίο βρίσκεται εντός του αναλυτή μαζών. Μετά από πολλές συγκρούσεις, το πρόδρομο ιόν αποκτά εσωτερική ενέργεια, ικανή ώστε να προκληθεί η θραυσματοποίηση του σε ένα ή περισσότερα θυγατρικά ιόντα. Επιπλέον, επειδή τα πρόδρομα ιόντα αυξάνουν την εσωτερική τους ενέργεια αργά, καθιστούν τη διαδικασία θραυσματοποίησης ιδιαίτερα εξειδικευμένη και οδηγούν στην παραγωγή ιόντων με τη χαμηλότερη ενέργεια.

Στην περίπτωση όπου εφαρμόζεται η τεχνική Full Scan MS/MS, ένα πρόδρομο ιόν επιλέγεται και αποθηκεύεται εντός του αναλυτή μαζών. Κατόπιν το πρόδρομο ιόν διασπάται προς σχηματισμό θυγατρικών ιόντων και λαμβάνεται το πλήρες φάσμα αυτών. Ένα τέτοιο φάσμα περιέχει σημαντικές πληροφορίες που σχετίζονται με το πρόδρομο ιόν. Ωστόσο με την εφαρμογή της τεχνικής αυτής δεν επιτυγχάνονται ταχείες αναλύσεις, αφού ο χρόνος που αφιερώνεται στην παρακολούθηση των θυγατρικών ιόντων είναι μεγάλος, συγκριτικά με τον αντίστοιχο της τεχνικής SRM.

δ) *Selected Reaction Monitoring SRM*

Κατά την SRM ανάλυση παρακολουθείται το ζευγάρι του πρόδρομου και ενός επιλεγμένου θυγατρικού ιόντος. Βασική προϋπόθεση για τη χρήση της τεχνικής είναι η γνώση του ζευγαριού ιόντων που πρόκειται να παρακολουθηθούν, και συνεπώς προϋποτίθεται η εφαρμογή της Full Scan MS/MS τεχνικής, προκειμένου να καθοριστεί το φάσμα μάζας του προδρόμου ιόντος και των θυγατρικών. Η SRM, όπως και η SIM, επιτρέπει ταχείες αναλύσεις σύνθετων μειγμάτων, των οποίων τα συστατικά βρίσκονται σε ιχνοποσότητες, ενώ επιτυγχάνει μεγαλύτερη εξειδίκευση, συγκριτικά με τη SIM, διότι κατά την εφαρμογή της παρακολουθείται συσχετιζόμενο ζεύγος ιόντων. Συνεπώς η πιθανότητα εμφάνισης θετικού σφάλματος στα αποτελέσματα είναι μικρή διότι θα πρέπει η παρεμποδίζουσα ένωση να σχηματίζει τόσο πρόδρομα όσο και θυγατρικά ιόντα με λόγους m/z , ίδιους με τους αντίστοιχους των προεπιλεγμένων χαρακτηριστικών ιόντων της προς ανάλυση ένωσης.

Τα βασικότερα τμήματα του φασματογράφου μάζας είναι:

- ↳ Θάλαμος ιονισμού EI/CI
- ↳ Αναλυτής μαζών
- ↳ Σύστημα ανίχνευσης
- ↳ Σύστημα εκκένωσης

4.2.3.1 Θάλαμος Ιονισμού

Ο θάλαμος ιονισμού αποτελεί περιοχή όπου ιονίζονται τα μόρια του δείγματος. Για το σκοπό αυτό αφού δημιουργηθεί μία δέσμη ηλεκτρονίων, αλληλεπιδρά με τα μόρια του δείγματος με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ιόντων. Αυτά ακολούθως εστιάζονται και κατευθύνονται προς τον αναλυτή μαζών.

Η πηγή των ηλεκτρονίων είναι ένα νήμα ρηνίου, το οποίο θερμαινόμενο παράγει ηλεκτρόνια μέσω θερμιονικής εκπομπής. Τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από το νήμα, απωθούνται με την επίδραση ενός απωθητή και ευθυγραμμίζονται σε μία δέσμη με τη βοήθεια δύο μόνιμων μαγνητών. Οι ίδιοι μαγνήτες είναι υπεύθυνοι για τον βέλτιστο ιονισμό του δείγματος θέτοντας τη δέσμη σε σπειροειδή κίνηση γύρω από το χώρο όπου σχηματίζονται τα ιόντα (ion volume). Στη συνέχεια τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται προς το χώρο σχηματισμού ιόντων με κινητική ενέργεια, ίση με τη διαφορά δυναμικού μεταξύ του νήματος και του χώρου των ιόντων. Μεταξύ των δύο αυτών τμημάτων βρίσκεται ένας φακός εστίασης ηλεκτρονίων, ο οποίος εμποδίζει θετικά ιόντα να εισέλθουν στη δέσμη ηλεκτρονίων. Το δυναμικό που εφαρμόζεται στο φακό ηλεκτρονίων επηρεάζει τη ροή τους στο χώρο των ιόντων, με συνέπεια να μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον τερματισμό του ιονισμού και τον έλεγχο της αποτελεσματικότητας του.

Στην περιοχή των ιόντων (ion volume), η οποία βρίσκεται στο κέντρο του θαλάμου ιονισμού, λαμβάνει χώρα η αλληλεπίδραση των μορίων του δείγματος ή του αντιδρώντος αερίου με τα δραστικά ηλεκτρόνια, η οποία έχει ως συνέπεια το σχηματισμό των ιόντων. Η διάταξη της περιοχής ιονισμού αποτελείται από τέσσερις οπές: δύο πλευρικές, μέσω των οποίων εισέρχεται το έκλουσμα από το GC και το αντιδρών αέριο ή η ένωση βαθμονόμησης, μία στο κάτω μέρος (οπή εισόδου ηλεκτρονίων), μέσω της οποίας εισέρχεται η δέσμη ηλεκτρονίων και μία προς την πλευρά του αναλυτή μαζών (οπή εξόδου ιόντων), μέσω της οποίας εξέρχονται τα

σχηματιζόμενα ιόντα. Στην περίπτωση που ο ιονισμός του δείγματος πραγματοποιείται μέσω πρόσκρουσης ηλεκτρονίων (EI), οι οπές εισόδου και εξόδου του χώρου των ιόντων είναι μεγάλες αποσκοπώντας στον ποσοτικότερο ιονισμό και στην εξαγωγή των ιόντων.

Τα ιόντα ακολούθως διαβιβάζονται στον αναλυτή μαζών με τη βοήθεια τριών φακών εστίασης, L_1 , L_2 , L_3 , οι οποίοι συνίστανται από πλάκες και σωληνίσκους, κατασκευασμένους από ανοξείδωτο ατσάλι. Κατά την εφαρμογή κατάλληλων δυναμικών στους φακούς, τα οποία ρυθμίζονται στη διάρκεια της διαδικασίας αυτόματης βαθμονόμησης, διαβιβάζονται θετικά ή αρνητικά φορτισμένα ιόντα από το θάλαμο ιονισμού στον αναλυτή μαζών. Όσον αφορά την περίπτωση μεταφοράς θετικών ιόντων, στον πρώτο και στον τρίτο φακό εφαρμόζονται παρόμοια δυναμικά, περίπου των -25 V, ενώ στον δεύτερο φακό πολύ μεγαλύτερα, περίπου των -100 V. Για να τερματιστεί η διαδικασία μεταφοράς εφαρμόζεται στον δεύτερο φακό δυναμικό ίσο με $+100$ V. Στην περίπτωση μεταφοράς αρνητικών ιόντων εφαρμόζονται δυναμικά αντίστροφης πολικότητας.

Ο θάλαμος ιονισμού θερμαίνεται με τη βοήθεια τριών στηλών θέρμανσης, οι οποίες είναι επίσης υπεύθυνες για τη θέρμανση, την ευθυγράμμιση και γενικότερα την υποβοήθηση των τριών φακών του θαλάμου ιονισμού. Η θέρμανση του θαλάμου αποσκοπεί στην ελάττωση κάθε μορφής εναπόθεσης και η θερμοκρασία του βάσει των προδιαγραφών κυμαίνεται από $150-225^{\circ}\text{C}$.

Ο σχηματισμός θετικών ιόντων, που αποτέλεσε τον τρόπο ιονισμού στη παρούσα μελέτη, πραγματοποιείται κατά την αλληλεπίδραση ενεργοποιημένων ηλεκτρονίων με τα μόρια του δείγματος, μέσω τη ακόλουθης αντίδρασης:



Κατά τη διάρκεια της συγκεκριμένης διαδικασίας τα μόρια του δείγματος αποθηκεύουν περισσότερη ενέργεια από την απαιτούμενη για να ιονισθούν, με συνέπεια το μοριακό ιόν που προκύπτει, συχνά, να διασπάται μέσω μίας σειράς μονομοριακών αντιδράσεων, και να σχηματίζει ιονικά και ουδέτερα θραύσματα. Ο ανιχνευτής ακολούθως προσδιορίζει τις μάζες και τις αφθονίες των διαφόρων θραυσματοποιημένων ιόντων, και το τελικό αποτέλεσμα είναι το φάσμα μαζών των θετικών ιόντων, το οποίο αποτελεί το 'δακτυλικό αποτύπωμα' κάθε ένωσης και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ταυτοποίηση της. Για το σκοπό αυτό υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα σε βιβλιοθήκες φασμάτων EI, όπως είναι η NIST. Μολονότι η

εκτεταμένη θραυσματοποίηση, που συχνά προκύπτει από τον ηλεκτρονικό ιονισμό σε δυναμικό 70 eV, είναι χρήσιμη γιατί προκύπτει το αποτύπωμα της ένωσης, ωστόσο ο θόρυβος, που εισάγεται στο φάσμα εξαιτίας του γεγονότος ότι τα περισσότερα ιόντα που σχηματίζονται βρίσκονται σε μικρή αφθονία καθιστά δυσχερή τόσο την ποιοτική, όσο και την ποσοτική ανάλυση μειγμάτων. Επίσης το μοριακό ιόν, το οποίο είναι χρήσιμο για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους της ένωσης, ενδέχεται να απουσιάζει εντελώς από το φάσμα μάζας.

4.2.3.2 Αναλυτής Μαζών

Ο αναλυτής μαζών είναι μία τετραπολική παγίδα ιόντων μέσα στην οποία αποθηκεύονται και αναλύονται τα ιόντα ανάλογα με το λόγο m/z . Συνίσταται από τρία ηλεκτρόδια, κατασκευασμένα από ανοξείδωτο ατσάλι. Τα πλευρικά ηλεκτρόδια εισόδου και εξόδου και το κεντρικό ηλεκτρόδιο που έχει μορφή δακτυλίου. Η εσωτερική επιφάνεια που δημιουργούν τα ηλεκτρόδια είναι υπερβολική και έτσι σχηματίζεται μία κοιλότητα, μέσα στην οποία παγιδεύονται τα ιόντα και ακολούθως λαμβάνει χώρα η ανάλυση των μαζών τους.

Το πλευρικό ηλεκτρόδιο εισόδου (entrance endcap electrode) βρίσκεται πλησιέστερα στο θάλαμο ιονισμού, ενώ το πλευρικό ηλεκτρόδιο εξόδου (exit endcap electrode) βρίσκεται πιο κοντά στο σύστημα ανάλυσης. Και τα δύο πλευρικά ηλεκτρόδια έχουν στο κέντρο τους μία οπή, ώστε να διέρχονται τα ιόντα διαμέσου της κοιλότητας. Το κεντρικό ηλεκτρόδιο δακτυλίου (ring electrode) είναι τοποθετημένο μεταξύ των δυο πλευρικών. Τα ιόντα που σχηματίζονται στο θάλαμο ιονισμού εισάγονται στην κοιλότητα του αναλυτή μέσω του πλευρικού ηλεκτροδίου εισόδου και μπορούν να εξέλθουν της κοιλότητας διαμέσου και των δύο πλευρικών ηλεκτροδίων. Αυτά που εξέρχονται μέσω του ηλεκτροδίου εξόδου εστιάζονται από έναν φακό εξόδου, ο οποίος βρίσκεται σε μηδενικό δυναμικό, προς το σύστημα ανάλυσης.

Στην κοιλότητα του αναλυτή μαζών εισάγεται επίσης, αέριο He μέσω του πλευρικού ηλεκτροδίου εισόδου. Η ροή του προς το εσωτερικό της κοιλότητας ελέγχεται από έναν ρυθμιστή πίεσεων και έναν τριχοειδή, ενώ η ροή του προς το εξωτερικό αυτής περιορίζεται καθώς το αέριο περνάει διαμέσου μικρής διαμέτρου οπών των πλευρικών ηλεκτροδίων. Οι ροές αυτές έχουν παρεμφερείς τιμές με

αποτέλεσμα να διατηρείται σταθερή η μερική πίεση του He εσωτερικά της κοιλότητας και ίση με 0.1 Pa. Η παρουσία του He στο εσωτερικό της κοιλότητας του αναλυτή συνεισφέρει σημαντικά στην αύξηση της ευαισθησίας και τη διαχωριστικής ικανότητας του οργάνου. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό σχετίζεται με γεγονός ότι τα ιόντα του δείγματος πριν εξέλθουν από την παγίδα του αναλυτή συγκρούονται με τα μόρια του He. Αποτέλεσμα της κρούσης είναι η μείωση της κινητικής τους ενέργειας, η οποία συντελεί στην απόσβεση του πλάτους ταλάντωσης των ιόντων και προκαλεί την εστίαση τους στο κέντρο της κοιλότητας αποτρέποντας το διασκορπισμό τους σε κάθε σημείο αυτής. Το He συμπεριφέρεται επίσης, ως αέριο σύγκρουσης κατά τη διάρκεια του σταδίου διάσπασης των προδρόμων ιόντων λόγω συγκρούσεων με τα μόρια αερίου, στις τεχνικές MS/MS full scan και SRM.

Για τη μεταφορά των ιόντων από το θάλαμο ιονισμού στον αναλυτή μαζών εφαρμόζεται ένα δυναμικό εκτοπίσεως (dc offset voltage), συνεχής τάσης, το οποίο συμβάλλει στην έλξη των ιόντων από το θάλαμο ιονισμού και έχει τιμή -10 V . Για την παγίδευση και την έξοδο των ιόντων από τον αναλυτή σύμφωνα με το λόγο m/z τους, εφαρμόζονται στα πλευρικά και το κεντρικό ηλεκτρόδιο διάφορα δυναμικά εναλλασσόμενης τάσης (ac), με τις ακόλουθες ονομασίες:

- ⌘ Βασικό Δυναμικό Ραδιοσυχνοτήτων (Main RF voltage)
- ⌘ Δυναμικό Κυματικής μορφής (Waveform Voltage)
- ⌘ Δυναμικό Διέγερσης μέσω Συντονισμού Ραδιοσυχνοτήτων (Resonance Excitation RF Voltage)
- ⌘ Δυναμικό Εξόδου μέσω Συντονισμού Ραδιοσυχνοτήτων (Resonance Ejection RF Voltage)

α) Βασικό Δυναμικό Ραδιοσυχνοτήτων (Main RF voltage)

Πρόκειται για ένα δυναμικό εναλλασσόμενης τάσης, σταθερής συχνότητας (1.03 MHz) στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων και μεταβλητού πλάτους (0–8500V), το οποίο εφαρμόζεται στο κεντρικό ηλεκτρόδιο δημιουργώντας ένα τρισδιάστατο τετραπολικό πεδίο στο εσωτερικό της κοιλότητας του αναλυτή. Το χρονικά εξαρτώμενο πεδίο καθορίζει την ιοντική κίνηση προς την αξονική (πλευρικά ηλεκτρόδια) και την ακτινική διεύθυνση (κεντρικό ηλεκτρόδιο). Για να παραμείνει παγιδευμένο ένα ιόν πρέπει η ιοντική κίνηση να διατηρείται σταθερή και ως προς τις δύο κατευθύνσεις, προϋπόθεση που επιτυγχάνεται με τη διατήρηση ταλαντωτικής τροχιάς των ιόντων μέσα στην παγίδα. Στη διάρκεια της ανάλυσης των μαζών

προκαλείται από το σύστημα εξαρτώμενη από τη μάζα αστάθεια, που συντελεί στην έξοδο των ιόντων από τον αναλυτή, κατά την αξονική κατεύθυνση.

Όταν το πλάτος του βασικού δυναμικού ραδιοσυχνοτήτων είναι χαμηλό, όλα τα ιόντα που έχουν μάζα μεγαλύτερη από μία ελάχιστη τιμή παγιδεύονται στη κοιλότητα του αναλυτή. Το δυναμικό αυτό αναφέρεται ως δυναμικό αποθήκευσης, ενώ ως ελάχιστη τιμή μάζας επιλέγεται αυτή που είναι μεγαλύτερη από τις αντίστοιχες που σχετίζονται με τον αέρα, το νερό και το αντιδρών αέριο του χημικού ιονισμού. Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης των μαζών, το βασικό δυναμικό ραδιοσυχνοτήτων αυξάνει με σταθερό ρυθμό, περίπου 10000 u s^{-1} και τα ιόντα αυξανόμενης μάζας καθίσταται ασταθή κατά την αξονική κατεύθυνση και συνεπώς εξέρχονται από τον αναλυτή. Το δυναμικό, κατά την εφαρμογή του οποίου, εξάγονται τα ιόντα ονομάζεται δυναμικό συντονισμού. Η διαδικασία εξόδου των ιόντων με τον κατάλληλο λόγο m/z , κάθε φορά, είναι μικρής διάρκειας και ορισμένα από τα ιόντα αυτά ανιχνεύονται από το σύστημα ανίχνευσης.

β) Δυναμικό Κυματικής Μορφής (Waveform Voltage)

Το δυναμικό κυματικής μορφής εφαρμόζεται στα πλευρικά ηλεκτρόδια και χαρακτηρίζεται από εύρος συχνοτήτων μεταξύ των 10 και 500 kHz. Στην περιοχή αυτή συμπεριλαμβάνονται όλες οι συχνότητες συντονισμού, εκτός αυτών που αντιστοιχούν στα παγιδευμένα ιόντα. Υπάρχουν δύο τύποι δυναμικού κυματικής φύσης, το δυναμικό ιονισμού και το δυναμικό απομόνωσης.

Το πρώτο ενεργεί κατά τη διάρκεια ιονισμού και αποθήκευσης των ιόντων με σκοπό την έξοδο όσων χαρακτηρίζονται από μάζα μικρότερη ή μεγαλύτερη από τις αντίστοιχες που ανήκουν στο εύρος μαζών που αναλύονται. Η έξοδος των ιόντων με μικρές μάζες είναι απαραίτητη στην περίπτωση που τα ιόντα του αέρα και του νερού δημιουργούν πρόβλημα στην ανάλυση, ενώ η αντίστοιχη των ιόντων με μεγάλες μάζες, προϋποτίθεται στην περίπτωση που το προς ανάλυση δείγμα έχει μολυνθεί από ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους. Το δυναμικό ιονισμού είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί σε όλες τις τεχνικές σάρωσης, αλλά κατά τις αρχικές ρυθμίσεις του οργάνου έχει προκαθοριστεί να παραμένει κλειστό.

Το δυναμικό απομόνωσης δρα κατά τη διάρκεια του σταδίου απομόνωσης του ιόντος και στις τρεις τεχνικές σάρωσης (SIM, MS/MS full scan, SRM). Σε συνδυασμό με το βασικό δυναμικό ραδιοσυχνοτήτων, το δυναμικό απομόνωσης συντελεί στην έξοδο όλων των ιόντων, εκτός αυτών με την επιλεγμένη μάζα. Ο υπολογισμός του

γίνεται από το σύστημα δεδομένων, το οποίο είναι υπεύθυνο και για την εφαρμογή του την κατάλληλη χρονική στιγμή.

γ) Δυναμικό Διέγερσης μέσω Συντονισμού Ραδιοσυχνοτήτων (Resonance Excitation RF Voltage)

Το δυναμικό διέγερσης εφαρμόζεται στα πλευρικά ηλεκτρόδια κατά τη διάρκεια του σταδίου διάσπασης μέσω συγκρούσεων με μόρια He, στις τεχνικές σάρωσης MS/MS full scan και SRM. Σκοπός του συγκεκριμένου δυναμικού είναι η θραυσματοποίηση του πρόδρομου ιόντος σε θυγατρικά, ενώ γενικά δεν είναι ιδιαίτερα ισχυρό, ώστε να εξάγει ένα ιόν από την παγίδα. Ωστόσο ενισχύει την ιοντική κίνηση κατά την αξονική διεύθυνση, με αποτέλεσμα τα ιόντα να κερδίζουν κινητική ενέργεια. Μετά από πολλές συγκρούσεις με το αντιδρών αέριο, τα πρόδρομα ιόντα αποκτούν ικανοποιητική εσωτερική ενέργεια ώστε να θραυσματοποιηθούν σε ένα ή περισσότερα θυγατρικά ιόντα. Αυτά με τη σειρά τους αποθηκεύονται και αναλύονται ανάλογα με το λόγο m/z.

δ) Δυναμικό Εξόδου μέσω Συντονισμού Ραδιοσυχνοτήτων (Resonance Ejection RF Voltage)

Το δυναμικό εξόδου εφαρμόζεται στα πλευρικά ηλεκτρόδια, ταυτόχρονα με την αύξηση του βασικού δυναμικού ραδιοσυχνοτήτων, που εφαρμόζεται στο κεντρικό ηλεκτρόδιο, διατηρώντας τη συχνότητα του σταθερή και αυξάνοντας το πλάτος του. Ένα ιόν συντονίζεται με τη συχνότητα του δυναμικού εξόδου, μόνο όταν πρόκειται να εξέλθει από την κοιλότητα του αναλυτή. Στην περίπτωση αυτή το ιόν μεταφέρεται από το κέντρο της παγίδας, όπου το πεδίο που δημιουργείται από το βασικό δυναμικό (RF) είναι μηδενικό, σε μία περιοχή με ισχυρό πεδίο. Με αυτόν τον τρόπο διευκολύνεται η έξοδος των ιόντων από τον αναλυτή μαζών και βελτιώνεται η διαχωριστική ικανότητα τους.

Συνοψίζοντας, η χρονική ακολουθία των διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα στον αναλυτή μαζών είναι η ακόλουθη:

- ↳ Αποθήκευση ιόντων
- ↳ Απομόνωση ιόντων (SIM, MS/MS full scan, SRM)
- ↳ Διάσπαση προδρόμων ιόντων μέσω σύγκρουσης με αέριο He (MS/MS full scan, SRM)
- ↳ Ανάλυση μαζών (έξοδος ιόντων και ανίχνευση)

Η αποθήκευση των ιόντων προϋποθέτει να έχουν αποκατασταθεί οι ακόλουθες συνθήκες:

↳ Η μερική πίεση του He στο εσωτερικό της κοιλότητας του αναλυτή είναι περίπου 0.1 Pa

↳ Το βασικό δυναμικό (RF) του κεντρικού ηλεκτροδίου ρυθμίζεται στο δυναμικό αποθήκευσης.

↳ Το δυναμικό ιονισμού κυματικής μορφής έχει τεθεί σε κατάσταση λειτουργίας στην περίπτωση που έχει επιλεγθεί

↳ Τα δυναμικά απομόνωσης, διέγερσης και εξόδου των πλευρικών ηλεκτροδίων είναι κλειστά.

Υπό την τήρηση των προαναφερόμενων συνθηκών τα ιόντα που έχουν σχηματιστεί στο θάλαμο ιονισμού παγιδεύονται στον αναλυτή μαζών μόνο αν τηρούνται οι ακόλουθες προϋποθέσεις:

↳ Τα ιόντα έχουν λόγο m/z μεγαλύτερο από τον ελάχιστο της αποθηκευμένης μάζας.

↳ Τα ιόντα δεν εξέρχονται κατά την εφαρμογή του δυναμικού ιονισμού κυματικής μορφής

Αφού παγιδευτεί ένας ικανοποιητικός αριθμός ιόντων, το δυναμικό ιονισμού κλείνει, ενώ το βασικό δυναμικό (RF) παραμένει ανοιχτό. Ακολούθως, στην περίπτωση των τεχνικών SIM, MS/MS full scan και SRM, εφαρμόζεται στα πλευρικά ηλεκτρόδια το δυναμικό απομόνωσης, το οποίο σε συνδυασμό με την αύξηση του βασικού δυναμικού (RF) σε ένα νέο δυναμικό αποθήκευσης, εξάγει όλα τα ιόντα, εκτός αυτών με επιλεγμένη μάζα. Στη συνέχεια, στην περίπτωση των τεχνικών MS/MS full scan και SRM, εφαρμόζεται στα πλευρικά ηλεκτρόδια το δυναμικό διέγερσης συντονισμού (RF), όπου προάγεται η διαδικασία διάσπασης μέσω συγκρούσεων. Τελικά, τα θυγατρικά ιόντα, με μάζες μεγαλύτερες από την ελάχιστη αποθηκευμένη, παγιδεύονται.

Καταληκτικά, τα ιόντα του δείγματος ή τα θυγατρικά ιόντα, ανάλογα με την τεχνική σάρωσης που εφαρμόζεται, διαχωρίζονται βάσει του λόγου m/z . Το βασικό δυναμικό (RF) που εφαρμόζεται στο κεντρικό ηλεκτρόδιο αναβαθμίζεται από χαμηλά σε υψηλά δυναμικά και το δυναμικό εξόδου μέσω συντονισμού εφαρμόζεται στα πλευρικά ηλεκτρόδια, για την διευκόλυνση της εξόδου των ιόντων. Καθώς αυξάνει το βασικό δυναμικό, ιόντα με μεγαλύτερους λόγους m/z καθίστανται ασταθή και εξάγονται από τον αναλυτή μαζών. Τα εξερχόμενα ιόντα εστιάζονται από τον

φακό εξόδου προς το σύστημα ανίχνευσης, όπου και αντιστοιχίζεται αριθμός τους με την ένταση της κορυφής τους.

4.2.3.3 Σύστημα Ανίχνευσης

Το φασματόμετρο μαζών GCQ είναι εξοπλισμένο με ένα σύστημα ανίχνευσης υψηλής ευαισθησίας, το οποίο παράγει μεγάλους λόγους σήματος προς θόρυβο (S/N) και μπορεί να ανιχνεύει θετικά ή αρνητικά ιόντα, μεταβάλλοντας ταχέως τις πολικότητες των δυναμικών. Το σύστημα ανίχνευσης περιλαμβάνει μία δύνοδο μετατροπής με δυναμικό $-15V$ και έναν δευτερογενή ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή, ο οποίος αποτελείται από μία σειρά διαδοχικών δυνόδων.

Η δύνodos μετατροπής είναι μία μεταλλική κοίλη επιφάνεια στην οποία, κατά την ανίχνευση θετικών ιόντων, εφαρμόζεται δυναμικό $-15V$. Όταν ένα θετικό ιόν προσκρούσει στην αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια της δυνόδου, παράγονται ένα ή περισσότερα δευτερογενή σωματίδια, τα οποία μπορεί να είναι είτε αρνητικά ιόντα, είτε ηλεκτρόνια. Τα δευτερογενή σωματίδια εστιάζονται από την κυρτή επιφάνεια της δυνόδου και επιταχύνονται λόγω ύπαρξης διαφοράς δυναμικού προς τον ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή.

Ο ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής συμπεριλαμβάνει μία κάθοδο και μία άνοδο. Η κάθοδος είναι μία αντίσταση σε σχήμα χοάνης, κατασκευασμένη από οξειδίο του μολύβδου, επί της οποίας εφαρμόζεται δυναμικό μέχρι $-3V$ από ένα δακτύλιο υψηλού δυναμικού. Η άνοδος, η οποία είναι τοποθετημένη στο άκρο εξόδου της καθόδου, συλλέγει τα ηλεκτρόνια που παράγονται στην κάθοδο και χαρακτηρίζεται από μηδενικό δυναμικό.

Τα δευτερογενή σωματίδια, που προέρχονται από τη δύνοδο μετατροπής, προσκρούουν στα εσωτερικά τοιχώματα της καθόδου με ικανή ενέργεια, ώστε να εξαχθούν ηλεκτρόνια. Τα εξερχόμενα ηλεκτρόνια επιταχύνονται επιπλέον στην κάθοδο και απωθούνται από την θετικά αυξανόμενη διαφορά δυναμικού. Εξαιτίας του σχήματος της δυνόδου δεν προλαβαίνουν να διανύσουν αρκετή απόσταση στο εσωτερικό της, διότι προσκρούουν ξανά στα τοιχώματα της, με αποτέλεσμα να εκπέμπονται περισσότερα ηλεκτρόνια. Οι διαδοχικές αυτές προσκρούσεις έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μετρήσιμου ρεύματος στην άκρη της καθόδου, όπου συλλέγονται τα ηλεκτρόνια από την άνοδο. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων που φτάνουν

στην άνοδο είναι ανάλογος του αριθμού των δευτερογενών σωματιδίων που προσκρούουν στη κάθοδο. Τυπικά ο ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής χαρακτηρίζεται από ενίσχυση σήματος περίπου 10^5 φορές. Δηλαδή εάν εισαχθεί σε αυτόν, από τη δύνοδο μετατροπής, ρεύμα ιόντων ή ηλεκτρονίων ίσο με 10^{-12} A, θα εξαχθεί μέσω της ανόδου ρεύμα ίσο με 10^{-7} A. Το ρεύμα αυτό μετατρέπεται σε δυναμικό, από έναν κύκλωμα μέτρησης ηλεκτρικού ρεύματος και καταγράφεται από το σύστημα συλλογής και ανάλυσης δεδομένων.

Το υψηλό δυναμικό που εφαρμόζεται στη δύνοδο μετατροπής συντελεί στην αύξηση του σήματος και της αποτελεσματικότητας μετατροπής. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό σχετίζεται με το γεγονός ότι κατά την πρόσκρουση κάθε ιόντος στη δύνοδο μετατροπής παράγονται πολλά δευτερογενή σωματίδια. Η αύξηση της αποτελεσματικότητας μετατροπής παρατηρείται κυρίως στην περίπτωση ανάλυσης ιόντων με μεγάλη μάζα και έχει ως συνέπεια τη μείωση του λόγου σήματος προς θόρυβο, ο οποίος είναι αυξημένος από τον ιονισμό του νερού ή του αέρα εφόσον τα ιόντα που σχηματίζονται χαρακτηρίζονται από μικρή μάζα. Επιπλέον επειδή τα ουδέτερα σωματίδια, κατά την ανάλυση ιόντων στη φασματομετρία μάζας, αποκλίνουν από τον νοητό άξονα που καταλήγει στον ανιχνευτή, δεν συνεισφέρουν στο συνολικό θόρυβο του μετρούμενου σήματος.

4.2.3.4 Σύστημα Εκκένωσης

Το σύστημα εκκένωσης που χρησιμοποιείται για την άντληση του χώρου (vacuum manifold) και περιλαμβάνει το θάλαμο ιονισμού, τον αναλυτή μαζών και το σύστημα ανίχνευσης συνίσταται από τα ακόλουθα τμήματα:

- ↳ Θάλαμο εκκένωσης (vacuum manifold)
- ↳ Αντλία διαχύσεως
- ↳ Περιστροφική αντλία
- ↳ Μετρητές πίεσης (convectron gauge, ion gauge)

Ο θάλαμος εκκένωσης είναι κατασκευασμένος από αλουμίνιο, με τοιχώματα μεγάλου πάχους, και στο εσωτερικό του βρίσκονται ο θάλαμος ιονισμού, ο αναλυτής μαζών και το σύστημα ανίχνευσης. Αντλείται από μία αερόψυκτη αντλία διαχύσεως (Edwards® SII100TM), η οποία είναι τοποθετημένη στο κάτω μέρος αυτού και χαρακτηρίζεται από ρυθμό άντλησης 100 L s^{-1} . Υπό κανονικές συνθήκες λειτουργίας

το κενό που επιτυγχάνει η αντλία είναι της τάξης των 10^{-3} Pa (10^{-5} Torr). Η αντλία διαχύσεως υποβοηθείται από μία περιστροφική αντλία (Edwards® RV5), η οποία δημιουργεί το απαιτούμενο κενό ώστε να επιτευχθεί η σωστή λειτουργία της αντλίας διαχύσεως. Με τη χρήση της διατηρείται μία ελάχιστη πίεση των 2×10^{-3} mbar και μπορεί να χρησιμοποιείται επίσης για την εκκένωση της βαλβίδας εισόδου. Ο μετρητής πίεσης convection gauge μετράει την πίεση στην περιοχή μεταξύ των δύο αντλιών (foreline), δηλαδή μετράει την πίεση που δημιουργεί η περιστροφική αντλία, ενώ ο μετρητής ion gauge μετράει το κενό στο θάλαμο εκκένωσης.

4.3 ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΦΑΣΜΑΤΟΓΡΑΦΟΥ ΜΑΖΑΣ

Η βαθμονόμηση του συστήματος GCQ MS λαμβάνει χώρα σε καθημερινή βάση πριν τη χρήση του, ώστε να εξασφαλιστεί η βέλτιστη λειτουργία του. Πρόκειται για μία αυτοματοποιημένη διαδικασία (autotune), κατά την οποία χρησιμοποιείται η πέρφλουρο-τριβούτυλο-αμίνη ($C_{12}F_{27}N$, PFTBA), ως αέριο βαθμονόμησης. Το αέριο αυτό βρίσκεται σε έναν μικρό θάλαμο κατασκευασμένο από γυαλί, ο οποίος είναι τοποθετημένος στην κορυφή του χώρου εκκένωσης. Με τη βαθμονόμηση επιτυγχάνεται η αυτόματη ρύθμιση των παραμέτρων του φασματομέτρου μαζών ώστε να ανταποκρίνονται στα προκαθορισμένα κριτήρια, που υπαγορεύονται κατά τη λειτουργία του οργάνου χρησιμοποιώντας ως μέθοδο ιονισμού την ηλεκτρονική πρόσκρουση. Κατόπιν υπολογίζονται με ακρίβεια οι μάζες όλων των κορυφών μέσω συσχέτισης του χρόνου σάρωσης των κορυφών των άγνωστων ενώσεων, με τον αντίστοιχο των κορυφών του αερίου βαθμονόμησης, του οποίου το φάσμα και οι ακριβείς μάζες των κορυφών είναι γνωστές εκ των προτέρων.

4.4 ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΑΝΑΛΥΣΗΣ PCDD/Fs

Για την ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των PCDD/Fs¹⁸⁸, που συναντώνται στο περιβάλλον σε ιχνοποσότητες χρησιμοποιούνται με ιδιαίτερη επιτυχία διάφορες αναλυτικές τεχνικές που συνδυάζουν αέρια χρωματογραφία υψηλού διαχωρισμού (HRGC) με φασματομετρία μάζας υψηλού διαχωρισμού

(HRMS). Παρά το γεγονός ότι τα όργανα αυτά εξασφαλίζουν μεγάλη επιλεκτικότητα και χαμηλά όρια ανίχνευσης, το υψηλό κόστος διάθεσης και συντήρησης τους έχει ως συνέπεια να καθιστά την απόκτηση τους απαγορευτική. Αναζητώντας, λοιπόν, οικονομικότερες λύσεις με συγκρίσιμα αποτελέσματα χρησιμοποιήθηκε μια μέθοδος, που συνδυάζει αέρια χρωματογραφία υψηλού διαχωρισμού και δίδυμη φασματομετρία μάζας με παγίδα ιόντων (ITMS).

Τα πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης μεθόδου, σε σχέση με τα απλά τετραπολικά όργανα, που συχνά χρησιμοποιούνται για την ανάλυση παρεμφερών ενώσεων, είναι η αυξημένη ευαισθησία και η μεγάλη επιλεκτικότητα της. Η επίτευξη των συγκεκριμένων συνθηκών βασίζεται στην τυπική διαδικασία των τεσσάρων σταδίων του MS/MS που περιλαμβάνει τον ιονισμό, την απομόνωση των πρόδρομων ιόντων, τη διάσπαση μέσω σύγκρουσης των πρόδρομων ιόντων με μόρια He και την ανάλυση των προκύπτουσων μαζών των θυγατρικών ιόντων. Η επιτυχία της μεθόδου, ωστόσο, εξαρτάται τόσο από τον αναλυτή, όσο και από μια σειρά οργανολογικών παραμέτρων που πρέπει να εφαρμοστούν, ώστε να εξασφαλιστεί η μεγαλύτερη ευαισθησία^{188,189}. Οι παράμετροι λοιπόν που ελέγχθηκαν και ρυθμίστηκαν κατάλληλα είναι ο χρόνος απομόνωσης (isolation time), η θερμοκρασία του θαλάμου ιονισμού (ion source temperature), η τιμή της παραμέτρου 'q', η οποία αναφέρεται στο βασικό δυναμικό σταθερής συχνότητας (main RF voltage), ο χρόνος διέγερσης (excitation time) και το δυναμικό (στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων) διέγερσης μέσω συντονισμού (resonance excitation RF voltage). Κατόπιν λοιπόν της εύρεσης και της εφαρμογής των βέλτιστων τιμών των οργανολογικών παραμέτρων στην τεχνική SRM, προσδιορίστηκε το όριο ανίχνευσης του οργάνου.

4.4.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

4.4.1.1 Υλικά

Κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν δύο πρότυπα διαλύματα, υψηλής καθαρότητας, τα οποία προμηθεύτηκαν από την εταιρεία Cambridge Isotope Laboratories. Το ένα διάλυμα περιείχε επτά μέλη διοξινών και δέκα μέλη φουρανίων, φυσικής προέλευσης, ενώ το άλλο έξι μέλη επισημασμένων

διοξινών και εννέα μέλη επισημασμένων φουρανίων. Τα συγκεκριμένα μέλη PCDD/Fs, τα μοριακά τους βάρη, οι συγκεντρώσεις τους στα διαλύματα και η καθαρότητα τους παρατίθενται στον πίνακα [Π-12]. Πρέπει να σημειωθεί ότι όλοι οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στα διάφορα στάδια της πειραματικής διαδικασίας ήταν ιδιαίτερα υψηλής καθαρότητας.

1° ΠΡΟΤΥΠΟ ΔΙΑΛΥΜΑ				2° ΠΡΟΤΥΠΟ ΔΙΑΛΥΜΑ			
Ένωση	MB	X.K	Συγ/ση (ng/mL)	Ένωση	MB	X.K	Συγ/ση (ng/mL)
2,3,7,8-TCDD	321.97	99%	40±3.28	2,3,7,8-TCDD- ¹³ C ₁₂	333.84	98%	100
1,2,3,7,8-PeCDD	356.42	99%	200±16.4	1,2,3,7,8-PeCDD- ¹³ C ₁₂	368.29	98%	100
1,2,3,4,7,8-HxCDD	390.86	99%	200±16.4	1,2,3,4,7,8-HxCDD- ¹³ C ₁₂	402.73	96%	100
1,2,3,6,7,8-HxCDD	390.86	99%	200±16.4	1,2,3,6,7,8-HxCDD- ¹³ C ₁₂	402.73	97%	100
1,2,3,7,8,9-HxCDD	390.86	98%	200±16.4	-	-	-	-
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	425.31	99%	200±16.4	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD- ¹³ C ₁₂	437.31	99%	100
OCDD	459.75	99%	400±32.8	OCDD- ¹³ C ₁₂	471.62	98%	200
2,3,7,8-TCDF	305.97	99%	40±3.28	2,3,7,8-TCDF- ¹³ C ₁₂	317.96	99%	100
1,2,3,7,8-PeCDF	340.42	99%	200±16.4	1,2,3,7,8-PeCDF- ¹³ C ₁₂	352.29	99%	100
2,3,4,7,8-PeCDF	340.42	99%	200±16.4	2,3,4,7,8-PeCDF- ¹³ C ₁₂	352.29	98%	100
1,2,3,4,7,8-HxCDF	374.86	99%	200±16.4	1,2,3,4,7,8-HxCDF- ¹³ C ₁₂	386.73	99%	100
1,2,3,6,7,8-HxCDF	374.86	99%	200±16.4	1,2,3,6,7,8-HxCDF- ¹³ C ₁₂	386.73	99%	100
1,2,3,7,8,9-HxCDF	374.86	98%	200±16.4	1,2,3,7,8,9-HxCDF- ¹³ C ₁₂	386.73	95%	100
2,3,4,6,7,8-HxCDF	374.86	98%	200±16.4	2,3,4,6,7,8-HxCDF- ¹³ C ₁₂	386.73	98%	100
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	409.31	98%	200±16.4	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF- ¹³ C ₁₂	421.18	99%	100
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	409.31	99%	200±16.4	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF- ¹³ C ₁₂	421.18	97%	100
OCDF	443.75	99%	400±32.8	-	-	-	-

Π-12 Μοριακά βάρη, καθαρότητα και συγκεντρώσεις των μελών φυσικής προέλευσης και των επισημασμένων μελών PCDD/Fs που περιέχονται στα πρότυπα διαλύματα

4.4.1.2 GC-ITMS

Η ανάλυση των PCDD/Fs διεξήχθη με έναν αέριο χρωματογράφο GCQ, ο οποίος χρησιμοποιεί ως ανιχνευτής, ένα φασματόμετρο μαζών με παγίδα ιόντων (GCQ MS). Ο αέριος χρωματογράφος είναι εξοπλισμένος με τριχοειδή στήλη HP[®]-5MS (5% diphenyl – 95% dimethyl polysiloxane), μήκους 30 m, διαμέτρου 0.25 mm και πυκνότητας φάσης 0.25 μm, η οποία στη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας αντικαταστάθηκε από μία τριχοειδή στήλη RTX[®]-5MS (cross bond 5% diphenyl – 95% dimethyl polysiloxane) ίδιων διαστάσεων. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε Ήλιο (He) με σταθερή ταχύτητα 35 cm/s. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που εφαρμόστηκε κατά τις μετρήσεις ξεκίνησε αρχικά με τη θερμοκρασία να παραμένει στους 120°C για ένα λεπτό, στη συνέχεια αυξήθηκε στους 180 °C με ρυθμό 30 °C

/min και τελικά έφτασε στην θερμοκρασία των 280 °C, με ρυθμό 3 °C /min. Η τελευταία θερμοκρασία διατηρήθηκε για δέκα λεπτά. Ο συνολικός χρόνος ανάλυσης κάθε ένεσης δείγματος είναι 46.33 λεπτά, ενώ οι θερμοκρασίες που επικρατούν στον υποδοχέα ένεσης, στο θάλαμο ιονισμού και στη γραμμή σύνδεσης GC-ITMS είναι 250 °C, 210 °C και 290 °C, αντίστοιχα. Για την εξασφάλιση των συγκεκριμένων συνθηκών, χρησιμοποιείται ένα πρόγραμμα (start program), στη διάρκεια του οποίου απομακρύνονται επίσης οι ακαθαρσίες από τη στήλη του αέριου χρωματογράφου. Όλες οι ενέσεις πραγματοποιήθηκαν με την τεχνική της θερμής βελόνας και σε κατάσταση splitless.

Η δημιουργία ιόντων στο θάλαμο ιονισμού του φασματόμετρου μάζας προκαθορίζεται να συμβαίνει μέσω πρόσκρουσης ηλεκτρονίων. Στις ρυθμίσεις του οργάνου επιλέγεται επίσης τα ιόντα που φτάνουν στον ανιχνευτή να είναι θετικά. Το εύρος των μαζών που αναλύονται είναι 50–600 amu και ο ρυθμός σάρωσης 0.6 δευτερόλεπτα ανά σάρωση. Η αυξημένη ευαισθησία στην κλίμακα μαζών επιτυγχάνεται με την αυτόματη βαθμονόμηση του φασματόμετρου χρησιμοποιώντας τη περφλούρο-τριβούτυλο-αμίνη ως πρότυπο αέριο βαθμονόμησης (PFTBA m/z 69, 131, 264, 414, 502, 614). Πριν την έναρξη λειτουργίας του συστήματος GCQ MS είναι απαραίτητος ο έλεγχος της πίεσης στη γραμμή σύνδεσης της αντλίας διάχυσης με την περιστροφική αντλία (foreline pressure), η οποία βάσει των προδιαγραφών κυμαίνεται μεταξύ 30 – 40 mTorr. Στη συνέχεια ελέγχεται το κενό στο θάλαμο εκκένωσης, η τιμή του οποίου δεν πρέπει να είναι υψηλότερη από 7×10^{-5} Torr. Οι συγκεκριμένες συνθήκες είναι απαραίτητες για την ασφαλή λειτουργία του οργάνου και η εξασφάλιση τους επιτρέπει την έναρξη των αναλύσεων.

4.4.1.3 Ταυτοποίηση PCDD/Fs – Προσδιορισμός πρόδρομων και θυγατρικών ιόντων

Αποσκοπώντας στην ταυτοποίηση των PCDD/Fs και στον προσδιορισμό του χρόνου κατακράτησης κάθε μέλους τους, χρησιμοποιήθηκε κατάλληλη μέθοδος του οργάνου εφαρμόζοντας το θερμοκρασιακό πρόγραμμα με τη σειρά που περιγράφεται στην παράγραφο {4.4.1.2}. Η τεχνική σάρωσης του συστήματος GCQ, που χρησιμοποιήθηκε ήταν η Full Scan MS, ενώ το εύρος σάρωσης κυμάνθηκε από 50–

600. Για την ταυτοποίηση των PCDD/Fs έγιναν δύο ενέσεις, των 2μl, στο σύστημα GC/ITMS. Μία από το πρότυπο διάλυμα μελών PCDD/Fs φυσικής προέλευσης και μία από το πρότυπο διάλυμα των αντίστοιχων επισημασμένων μελών. Μετά την ταυτοποίηση των PCDD/Fs επιλέχθηκε από το πλήρες φάσμα μαζών, που λήφθηκε για κάθε μέλος PCDD/Fs, ένα πρόδρομο ιόν, με σκοπό τη χρήση του στην επακόλουθη εφαρμογή της δίδυμης φασματομετρίας μαζών (MS/MS).

Ακολούθως, χρησιμοποιώντας το ίδιο θερμοκρασιακό πρόγραμμα του αέριου χρωματογράφου και μεταβάλλοντας την τεχνική σάρωσης στο GCQ MS, σε Full scan MS/MS, συνεχίστηκε η ανάλυση βάσει του επιλεγμένου πρόδρομου ιόντος. Κατά την τεχνική MS/MS προκαθορίζεται ως πρόδρομο ιόν το αφθονότερο του φάσματος πλήρους σάρωσης, το οποίο αφού απομονωθεί στην παγίδα, ιονίζεται περαιτέρω και καταγράφεται το φάσμα μάζας των αντίστοιχων θυγατρικών του (MS/MS). Το εύρος σάρωσης ρυθμίζεται από 50–500 a.m.u., ενώ τις ανάγκες των πειραμάτων κρίθηκε απαραίτητη η ανεξάρτητη μέτρηση των PCDD, PCDD-¹³C₁₂, PCDF και PCDF-¹³C₁₂. Οι συγκεκριμένες αναλύσεις διεξήχθησαν, προεπιλέγοντας το χαρακτηριστικό πρόδρομο ιόν, κάθε μέλους, της προς ανάλυση κατηγορίας και καθορίζοντας ως χρονική διάρκεια απομόνωσης του, το χρονικό διάστημα έκλουσης του αντίστοιχου μέλους από τη στήλη. Κατά τα αναφερόμενα, έγιναν τέσσερις ενέσεις στο σύστημα GCQ, εκ των οποίων οι δύο ήταν 1μl από το πρότυπο διάλυμα PCDD/Fs, φυσικής προέλευσης, και στόχευαν στη λήψη φασμάτων μάζας των θυγατρικών ιόντων που αντιστοιχούν στις PCDD και στα PCDF και δύο ενέσεις 1μl από το πρότυπο διάλυμα επισημασμένων PCDD/Fs, προκειμένου να ληφθούν τα φάσματα μάζας των θυγατρικών ιόντων που αντιστοιχούν στα επισημασμένα μέλη PCDDs και PCDFs. Στη συνέχεια επιλέχθηκαν το αφθονότερο ιόν και τα δύο δορυφορικά του, ως τα χαρακτηριστικά θυγατρικά ιόντα του κάθε ισομερούς. Τα επιλεγμένα αυτά ιόντα χρησιμοποιήθηκαν κατά την εφαρμογή της τεχνικής σάρωσης SRM, με σκοπό την επακόλουθη βελτιστοποίηση των οργανολογικών παραμέτρων.

4.4.1.4 Προσδιορισμός βέλτιστης τιμής θερμοκρασίας του θαλάμου ιονισμού (ion source temperature)

Κατά τη βελτιστοποίηση της θερμοκρασίας του θαλάμου ιονισμού, αρχικά παρασκευάστηκε διάλυμα που περιείχε 40μl προτύπου διαλύματος PCDD/Fs

(TCDD/F, PeCDD/F, HxCDD/F, HpCDD/F, OCDD/F) φυσικής προέλευσης, 15μl από το πρότυπο διάλυμα επισημασμένων $^{13}\text{C}_{12}$ PCDD/Fs και 95μl τολουολίου (Merck, Suprasolve). Οι συγκεντρώσεις των PCDD/Fs, φυσικής προέλευσης και επισημασμένων, κυμαίνονται από 10.67–106.7pg/μl και 10–20pg/μl, αντίστοιχα.

Στη συνέχεια ακολούθησαν δέκα ενέσεις, των 2μl, στο σύστημα GCQ, διατηρώντας το θερμοκρασιακό πρόγραμμα του GC, και μεταβάλλοντας την τεχνική σάρωσης του GCQ MS, σε SRM παρατηρώντας τα επιλεγμένα θυγατρικά ιόντα των PCDDs και PCDDs- $^{13}\text{C}_{12}$, κατά τις πέντε πρώτες ενέσεις και των αντίστοιχων φουρανίων στις πέντε επόμενες. Κατά την τεχνική SRM επιλέγεται για απομόνωση το αφθονότερο ιόν του φάσματος πλήρους σάρωσης MS, το οποίο στη συνέχεια θραυματοποιείται επιπλέον προς το σχηματισμό θυγατρικών ιόντων (MS/MS). Κατά την εφαρμογή της SRM καταγράφεται το αφθονότερο και τα αντίστοιχα δορυφορικά του ιόντα, με λόγο m/z, ο οποίος διαφοροποιείται κατά 2 a.u. (± 2). Όπως ακριβώς συνέβη στην περίπτωση της Full scan MS/MS, η απομόνωση του πρόδρομου ιόντος έλαβε χώρα κατά τη διάρκεια έκλυσης των αντίστοιχων μελών PCDD/Fs και PCDD/Fs- $^{13}\text{C}_{12}$. Όλοι οι οργανολογικοί παράγοντες διατηρήθηκαν σταθεροί, εκτός από τη θερμοκρασία του θαλάμου ιονισμού, που σε κάθε ένεση μεταβαλλόταν, λαμβάνοντας διαδοχικά τις ακόλουθες τιμές: 210 °C, 190 °C, 170 °C, 150 °C, 120°C.

4.4.1.5 Προσδιορισμός της βέλτιστης τιμής q

Για τον προσδιορισμό της βέλτιστης τιμής 'q' πραγματοποιήθηκαν έξι ενέσεις των 2μl, στο GCQ σύστημα, από το ίδιο διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της βέλτιστης θερμοκρασίας στο θάλαμο ιονισμού. Εφαρμόστηκε ακριβώς η ίδια μέθοδος με την προαναφερόμενη διαδικασία και η θερμοκρασία του θαλάμου ιονισμού ρυθμίστηκε στους 210°C. Στις τρεις πρώτες ενέσεις αναλύθηκαν διοξίνες, ενώ στις επόμενες τρεις φουράνια. Κατά τη διάρκεια των ενέσεων ο παράγοντας q διατηρήθηκε, για τα επισημασμένα μέλη PCDD/Fs, στην τιμή των 0.45, ενώ στην περίπτωση των μελών φυσικής προέλευσης μεταβαλλόταν σε καθεμία από τις τρεις ενέσεις λαμβάνοντας τις ακόλουθες τιμές: 0.45, 0.30, 0.225.

4.4.1.6 Προσδιορισμός βέλτιστης τιμής δυναμικού διέγερσης, μέσω συντονισμού (resonance excitation RF voltage)

Για τον προσδιορισμό της βέλτιστης τιμής του δυναμικού διέγερσης πραγματοποιήθηκαν δεκατέσσερις ενέσεις των 2μl στο σύστημα GCQ. Οι επτά έγιναν αποσκοπώντας στην ανάλυση διοξινών και οι άλλες επτά στην ανάλυση φουρανίων. Για την πραγματοποίηση τους χρησιμοποιήθηκε το ίδιο πρότυπο διάλυμα PCDD/Fs, φυσικής προέλευσης και επισημασμένων $^{13}\text{C}_{12}$, σε συγκεντρώσεις 10.67-106.7pg/μl και 10-20pg/μl, αντίστοιχα και εφαρμόστηκε, όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις, η τεχνική σάρωσης SRM. Κατά τη διάρκεια των ενέσεων εφαρμόστηκαν οι βέλτιστες τιμές της θερμοκρασίας του θαλάμου ιονισμού και του παράγοντα q, όπως προσδιορίστηκαν στα προηγούμενα στάδια της μελέτης, ενώ για τα επισημασμένα μέλη των PCDD/Fs διατηρήθηκε σταθερή η τιμή του δυναμικού διέγερσης. Όπως και στην διαδικασία προσδιορισμού της βέλτιστης τιμής q, οι τιμές του δυναμικού διέγερσης, για τα μέλη διοξινών και φουρανίων φυσικής προέλευσης, μεταβαλλόταν σε κάθε μία από τις επτά ενέσεις λαμβάνοντας τις ακόλουθες τιμές: 0.5V, 1.0V, 2.0V, 4.0V, 6.0V, 8.0V, 10.0V. Πρέπει να αναφερθεί ότι πριν γίνουν οι ενέσεις που αφορούσαν την ανάλυση των φουρανίων αντικαταστάθηκε η στήλη, με συνέπεια να θεωρηθεί απαραίτητη η καταγραφή του πλήρους φάσματος του δείγματος χρησιμοποιώντας την τεχνική σάρωσης Full scan MS. Με τον τρόπο αυτό επαναπροσδιορίστηκαν οι χρόνοι κατακράτησης των μελών των PCDD/Fs. Υπό αυτές λοιπόν τις συνθήκες, έγινε μία ένεση του 1μl στο σύστημα GCQ από το πρότυπο διάλυμα που περιείχε μέλη των PCDD/Fs, φυσικής προέλευσης, την οποία ακολούθησαν επτά ενέσεις στοχεύοντας στον προσδιορισμό της βέλτιστης τιμής του δυναμικού διέγερσης των φουρανίων.

4.4.1.7 Προσδιορισμός βέλτιστης τιμής χρόνου απομόνωσης (isolation time)

Για τον προσδιορισμό της βέλτιστης τιμής του χρόνου απομόνωσης διεξήχθησαν έξι ενέσεις των 2μl για τις διοξίνες και έξι για τα φουράνια, στο σύστημα GCQ, από το πρότυπο διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε στις προηγούμενες διαδικασίες. Κατά την εφαρμογή της τεχνικής SRM χρησιμοποιήθηκαν στις ρυθμίσεις της μεθόδου οι βέλτιστες τιμές των παραμέτρων που είχαν μέχρι τότε

προσδιορισθεί. Ορίστηκε επίσης, σταθερή η τιμή του χρόνου απομόνωσης για τα επισημασμένα μέλη PCDD/Fs, ενώ για τα αντίστοιχα φυσικής προέλευσης χρησιμοποιήθηκαν διαδοχικά οι ακόλουθες τιμές: 2ms, 4ms, 6ms, 10ms, 12ms, 16ms.

4.4.1.8 Προσδιορισμός βέλτιστης τιμής χρόνου διέγερσης (*excitation time*)

Ο τελευταίος οργανολογικός παράγοντας που ελέγχθηκε στο συγκεκριμένο στάδιο μελέτης, ήταν ο χρόνος διέγερσης. Για τον προσδιορισμό της βέλτιστης τιμής του, έγιναν δεκατέσσερις ενέσεις των 2μl στο όργανο, από το ίδιο πρότυπο διάλυμα επισημασμένων και φυσικής προέλευσης μελών PCDD/Fs. Η τεχνική σάρωσης που ακολουθήθηκε ήταν η ίδια, ενώ εφαρμόστηκαν στη μέθοδο οι βέλτιστες προσδιοριζόμενες τιμές θερμοκρασίας (στην πηγή ιόντων), της παραμέτρου q , του χρόνου απομόνωσης και του δυναμικού διέγερσης. Διατηρήθηκε επίσης, σταθερή η τιμή του χρόνου διέγερσης για τα επισημασμένα μέλη, ενώ για τα μέλη φυσικής προέλευσης μεταβαλλόταν σε κάθε ένεση λαμβάνοντας διαδοχικά κατά τις επτά ενέσεις που έγιναν κατά την ανάλυση διοξινών, τις ακόλουθες τιμές: 1ms, 5ms, 10ms, 15ms, 20ms, 25ms και 30ms. Οι τιμές του χρόνου διέγερσης που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση των διοξινών ήταν ίδιες, με τις αντίστοιχες που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση των φουρανίων

4.4.1.9 Προσδιορισμός του Ορίου Ανίχνευσης του ITMS και της Αναπαραγωγιμότητας των μετρήσεων

Το όριο ανίχνευσης αντιπροσωπεύει την ελάχιστη δυνατή συγκέντρωση ή ποσότητα μετρούμενου συστατικού, που δύναται να προσδιοριστεί με αξιοπιστία. Για τις απαιτήσεις της συγκεκριμένης διαδικασίας, παρασκευάστηκε αρχικά διάλυμα που περιείχε 10μl πρότυπου διαλύματος PCDD/Fs (TCDD/F, PeCDD/F, HxCDD/F, HpCDD/F, OCDD/F) φυσικής προέλευσης και σε συγκεντρώσεις 40–200 pg/μl, 5μl πρότυπου διαλύματος επισημασμένων $^{13}\text{C}_{12}$ PCDD/Fs, σε συγκεντρώσεις 100–200 pg/μl και 85μl τολουολίου (Merck, Suprasolve). Στη συνέχεια με διαδοχικές αραιώσεις κατασκευάστηκαν οκτώ επιπλέον διαλύματα, στα οποία οι συγκεντρώσεις των μελών διοξινών και φουρανίων φυσικής προέλευσης κυμαίνονται από 40–0.06

pg/μl, ενώ των επισημασμένων μελών από 10–0.07 pg/μl. Για τον προσδιορισμό του ορίου ανίχνευσης πραγματοποιήθηκαν εννέα ενέσεις διοξίνες, των 2μl, και άλλες εννέα φουρανίων. Εφαρμόστηκε η ίδια μέθοδος του οργάνου, με τεχνική σάρωσης SRM, ενώ οι οργανολογικοί παράμετροι ρυθμίστηκαν στις βέλτιστες τιμές τους.

Στο επόμενο στάδιο, αποσκοπώντας στον έλεγχο της αναπαραγωγιμότητας (reproducibility)¹⁹¹ των μετρήσεων, πραγματοποιήθηκαν επαναλαμβανόμενες μετρήσεις για το ίδιο πρότυπο διάλυμα, κατά τη διάρκεια διαφορετικών ημερών. Συγκεκριμένα έγιναν έξι ενέσεις, έξι διαφορετικές ημέρες για τις διοξίνες και επαναλήφθηκε η διαδικασία για την περίπτωση των φουρανίων. Το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε περιείχε μέλη των PCDD/Fs, φυσικής προέλευσης, σε συγκεντρώσεις εύρους 4–40 pg/μl και επισημασμένα μέλη των PCDD/Fs, σε συγκεντρώσεις εύρους 6–12 pg/μl.

4.5 ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ– ΑΝΑΚΤΗΣΗ–ΤΥΦΛΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

Αποσκοπώντας στον καθαρισμό των δειγμάτων και στην απομόνωση των μελών των PCDD/Fs, για την περαιτέρω ανάλυση τους, εφαρμόστηκε η μέθοδος εμπλουτισμού TO–9A¹⁹², η οποία αναπτύχθηκε από την EPA. Μετά την εκπλήρωση των σταδίων της μεθόδου ελέγχθηκαν τα ποσοστά ανάκτησης της για τα μέλη των PCDD/Fs, με τη χρήση του συστήματος ανάλυσης GC/ITMS, ενώ στη συνέχεια διεξήχθησαν αναλύσεις τυφλών δειγμάτων οι οποίες αφενός στόχευαν στον έλεγχο εγκυρότητας της μεθόδου και αφετέρου στον έλεγχο ποιότητας των μετρήσεων.

Ο εμπλουτισμός των δειγμάτων PCDD/Fs, στο στάδιο της προετοιμασίας τους για την περαιτέρω ανάλυση, αποτελεί μία ιδιαίτερα σημαντική διαδικασία. Η πληθώρα των σταδίων που λαμβάνουν χώρα κατά τον εμπλουτισμό επιφέρουν απώλειες των PCDD/Fs, οι οποίες ενδέχεται να διαφοροποιούνται, τόσο μεταξύ διαφορετικών μελών στο ίδιο εκχύλισμα, όσο και μεταξύ διαφορετικών δειγμάτων. Ο προσδιορισμός των ανακτήσεων της μεθόδου εμπλουτισμού, εξασφαλίζει τον ποιοτικό έλεγχο της μεθόδου και αποτελεί κριτήριο για την εφαρμογή της. Για να θεωρηθεί μία μέθοδος εμπλουτισμού ικανοποιητική, οι ανακτήσεις των προς ανάλυση ενώσεων πρέπει να ξεπερνούν το 40%.

Όπως αναφέρθηκε η διαδικασία ανάλυσης τυφλών δειγμάτων αποσκοπεί αρχικά στον έλεγχο της εγκυρότητας της μεθόδου και ακολούθως στον έλεγχο της ποιότητας των μετρήσεων. Με τα τυφλά δείγματα εξασφαλίζεται τακτικός έλεγχος των αντιδραστηρίων και των διαλυτών, που χρησιμοποιούνται κατά τη διάρκεια του εμπλουτισμού των δειγμάτων PCDD/Fs, καθώς και της κατάστασης των συσκευών και των διατάξεων, που χρησιμοποιούνται σε κάθε στάδιο της ανάλυσης. Με την ανάλυση των τυφλών επίσης, αποτρέπονται συνεισφορές εναπομείνων ενώσεων, στα τοιχώματα κάποιας συσκευής, στα προς μελέτη δείγματα, οι οποίες μπορεί να μολύνουν κάποιο διαλύτη ή να εισαχθούν στο δείγμα, κατά την επαφή του με τον αέρα. Οι συνεισφορές αυτές εξαλείφονται λαμβάνοντας το χρωματογράφημα του τυφλού δείγματος ως υπόβαθρο για την ανάλυση της προς μελέτη ένωσης. Συνεπώς κατά την ανάλυση τυφλών δειγμάτων επιτάσσεται να χρησιμοποιούνται όλα τα υλικά και ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται κατά τη δειγματοληψία, τον εμπλουτισμό και την ανάλυση των δειγμάτων.

4.5.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ TO-9A – ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΝΑΚΤΗΣΕΩΝ

4.5.1.1 Εκχύλιση

Το πρώτο στάδιο εμπλουτισμού της μεθόδου TO-9A, αποτελεί η εκχύλιση των δειγμάτων. Για την πραγμάτωση της κατασκευάστηκαν δύο πρότυπα διαλύματα ίδιας συγκέντρωσης, το καθένα από τα οποία περιείχε 1000 μl τολουολίου και 10 μl πρότυπου διαλύματος PCDD/Fs φυσικής προέλευσης, με συγκεντρώσεις 40–400 ng/μl. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ένεση του ενός διαλύματος σε φίλτρο ιών γυαλιού (GFF, 8×10 inches), ενώ το άλλο διάλυμα χρησιμοποιήθηκε για ένεση σε ένα προσροφητικό υλικό (αφρός πολυουρεθάνης, PUF, διαμέτρου 7cm και μήκους 8 cm). Το φίλτρο και το PUF ήταν τοποθετημένα μέσα σε εκχυλιστήρες Soxhlet και εκχυλίστηκαν, μετά την προσθήκη των διαλυμάτων, για 16 ώρες, με 300–400ml τολουολίου (Merck, Suprasolve).

Το GFF καθαρίστηκε πριν τη χρήση του θερμαίνοντας το στους 400 °C επί τρεις ώρες, ενώ το PUF καθαρίστηκε με Soxhlet εκχύλιση για δύο ημέρες με κ-

εξάνιο και ακολούθως εισήχθη ξηραντήρα κενού, όπου παρέμεινε μία μέρα. Ο λόγος που τοποθετούνται τα πρότυπα διαλύματα στο φίλτρο και στο προσροφητικό υλικό, είναι γιατί και τα δύο χρησιμοποιούνται κατά τη δειγματοληψία αέρα. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι όμοια με την αντίστοιχη που πραγματοποιήθηκε στη συνέχεια κατά την ανάλυση των δειγμάτων.

Μετά την ολοκλήρωση των εκχυλίσεων, ακολούθησε συμπύκνωση των εκχυλισμάτων στα 25 ml με κλασματική απόσταξη, χρησιμοποιώντας στήλη 3-ball-Snyder. Στη συνέχεια προστέθηκαν σε καθένα από αυτά 100ml εξανίου και πραγματοποιήθηκε ξανά κλασματική απόσταξη μέχρι να συμπυκνωθούν στα 25 ml εξανίου. Το τελευταίο στάδιο επαναλήφθηκε άλλη μια φορά, ενώ μετά την ψύξη των διαλυμάτων προστέθηκαν άλλα 25 ml εξανίου. Έτσι τα δείγματα ήταν έτοιμα για το επόμενο στάδιο, που είναι ο καθαρισμός. Η διαδικασία που ακολούθησε, έλαβε χώρα για τα δύο εκχυλίσματα ξεχωριστά.

4.5.1.2 Καθαρισμός οξέος/βάσης

Το εκχύλισμα εξανίου ανακινήθηκε σε διαχωριστική χοάνη (250ml) με 30ml υδατικού διαλύματος KOH (2N). Μετά τον διαχωρισμό των δύο φάσεων, απομακρύνθηκε η υδατική και πραγματοποιήθηκε εκχύλιση της οργανικής φάσης με 50 ml υδατικού διαλύματος NaCl (5%). Στη συνέχεια προστέθηκαν, προσεχτικά, 50 ml συγκεντρωμένου διαλύματος H₂SO₄ (97%) στην οργανική στοιβάδα και μετά από ισχυρή ανακίνηση για ένα λεπτό διαχωρίστηκαν οι φάσεις. Ακολούθησε εκχύλιση της οργανικής φάσης με 50ml διαλύματος NaCl (5%)

Το εκχύλισμα εξανίου στη συνέχεια, μεταφέρθηκε, χρησιμοποιώντας χωνί διήθησης, σε μια διάταξη συμπύκνωσης Kuderna-Danish (KD) των 250 ml, όπου συμπυκνώθηκε στα 1-2 ml με τη βοήθεια αποστακτικής στήλης Snyder. Το χωνί διήθησης περιείχε ένα στρώμα υαλοβάμβακας και ένα στρώμα 3 cm Na₂SO₄ και ξεπλήθηκε δυο φορές με 25 ml εξανίου.

4.5.1.3 Προετοιμασία και καθαρισμός με στήλες *Silica* και *Αλουμίνας*

Για τη διεκπεραίωση του δεύτερου σταδίου της μεθόδου προετοιμάστηκαν δύο στήλες, εκ των οποίων η μία πακεταρίστηκε με πηκτή διοξειδίου του πυριτίου (*silica*) και η άλλη με ουδέτερο οξείδιο του αλουμινίου. Η στήλη με τη *silica* ήταν ευθυγραμμισμένη ακριβώς πάνω από τη στήλη Αλουμίνας προκειμένου το έκλουσμα της να περνάει κατευθείαν στη δεύτερη στήλη.

Για την κατασκευή της πρώτης στήλης χρησιμοποιήθηκε πιπέττα Pasteur (14cm), στο κάτω μέρος της οποίας τοποθετήθηκε στρώμα υαλοβάμβακα, ενώ ακολούθως προστέθηκε στρώμα 3 cm προκαθαρισμένης *Silica* (100-200 mesh) και στρώμα 0.5 cm άνυδρου Na_2SO_4 . Στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε φούρνο, στους 220 °C, και παρέμεινε εκεί μέχρι τη χρήση της (τουλάχιστον 24 ώρες). Η *silica* καθαρίστηκε, πριν τη χρήση της, με Soxhlet εκχύλιση, για 12 ώρες, με μείγμα ακετόνης / μεθανόλης (Merck, Lichrosolve), στη συνέχεια, για 24 ώρες, με διχλωρομεθάνιο (Merck, Suprasolve) και τελικά τοποθετήθηκε σε ξηραντήρα κενού για μία μέρα. Για την προετοιμασία στήλης του οξειδίου του αλουμινίου, χρησιμοποιήθηκε πιπέττα Pasteur (14cm), στο κάτω μέρος της οποίας τοποθετήθηκε στρώμα υαλοβάμβακα και προστέθηκε στρώμα 4.5 cm ουδέτερη Αλουμίνα και στρώμα 0.5 cm άνυδρου Na_2SO_4 . Η στήλη εκπλύθηκε με 3 ml CH_2Cl_2 , αφέθηκε να στραγγίξει και ο εναπομείνωντας διαλύτης απομακρύνθηκε με ρεύμα αζώτου. Τελικά, τοποθετήθηκε στο φούρνο στους 225 °C και παρέμεινε εκεί μέχρι τη χρήση της (τουλάχιστον 24 ώρες).

Το εκχύλισμα εξανίου, των 2 ml, τοποθετήθηκε στη κορυφή της πρώτης στήλης και οι PCDD/Fs εκλούσθηκαν από αυτήν με 5 ml εξανίου. Η στήλη με *Silica* απομακρύνθηκε, ενώ το έκλουσμα πέρασε στη στήλη της Αλουμίνας. Προστέθηκαν ακολούθως, στη στήλη 6 ml CCl_4 και κατόπιν 4 ml CH_2Cl_2 , ενώ το έκλουσμα της, μετά τη προσθήκη 3 μl τετραδεκανίου, συμπυκνώθηκε με κλασματική απόσταξη, χρησιμοποιώντας στήλη micro-Snyder, σε 1–2 ml. Ακολούθως προστέθηκαν 2 ml εξανίου και το έκλουσμα συμπυκνώθηκε ξανά στα 1–2 ml. Το τελευταίο στάδιο επαναλήφθηκε, μόνο που αυτή τη φορά το έκλουσμα συμπυκνώθηκε στα 0.5 ml.

4.5.1.4 Προετοιμασία και καθαρισμός με στήλη ενεργού Άνθρακα

Στο επόμενο στάδιο καθαρισμού, το έκλουσμα των PCDD/Fs τοποθετήθηκε στην κορυφή στήλης ενεργού άνθρακα. Το πληρωτικό υλικό της συγκεκριμένης στήλης είναι ένα μείγμα Carborack C/Celite 545, 18 % W/W, το οποίο τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 130 °C, για οκτώ ώρες, πριν τη χρήση του. Για την κατασκευή της στήλης χρησιμοποιήθηκε μικρή γυάλινη στήλη, ύψους 8cm και διαμέτρου 1.5 cm, στο κάτω μέρος της οποίας τοποθετήθηκε υαλοβάμβακας. Η στήλη πακεταρίστηκε καλά με 1 g μείγματος Carborack C/Celite 545 και φράχθηκε στο πάνω μέρος της με στρώμα υαλοβάμβακα. Ακολούθως εκπλύθηκε με 4ml τολουολίου, 2ml μείγματος μεθυλενοχλωριδίου / μεθανόλης / τολουολίου (75:20:5 V/V) και 4ml μείγματος κυκλοεξανίου / μεθυλενοχλωριδίου (50:50 v/v). Μετά την απομάκρυνση των εκπλυμάτων και ενώ η στήλη ήταν ακόμη υγρή μεταφέρθηκε σε αυτήν το έκλουσμα των PCDD/Fs. Ακολούθως προστέθηκαν 10ml μίγματος κυκλοεξανίου / μεθυλενοχλωριδίου (50:50 v/v) και στο τέλος 5ml μίγματος μεθυλενοχλωριδίου / μεθανόλης / τολουολίου (75:20:5 v/v). Μετά την έκλουση τους, η στήλη αναστράφηκε και προστέθηκαν 20ml τολουολίου για την έκλουση του κλάσματος των PCDD/Fs, το οποίο συμπυκνώθηκε στο 1ml, με τη χρήση διάταξης *Kuderna-Danish* (25ml) και αποστακτικής στήλης 3-ball micro-Snyder. Τέλος μεταφέρθηκε σε κωνικό φιαλίδιο και μετά την προσθήκη 50 μl εννιανίου, το κλάσμα των PCDD/Fs συμπυκνώθηκε μέχρι τελικού όγκου 20 μl, με τη διοχέτευση ήπιου ρεύματος αερίου αζώτου.

4.5.1.5 Προσδιορισμός ανακτήσεων της μεθόδου με τη χρήση GC/ITMS

Για τον προσδιορισμό της ανάκτησης της μεθόδου εμπλουτισμού TO-9A παρασκευάστηκε νέο πρότυπο διάλυμα, που περιείχε 25μl πρότυπου διαλύματος των PCDD/Fs φυσικής προέλευσης, με συγκεντρώσεις 40–400 pg/μl, 10μl εσωτερικού πρότυπου διαλύματος PCDD/Fs-¹³C₁₂, με συγκεντρώσεις 100–200 pg/μl και 665 μl εννιανίου. Το διάλυμα αυτό χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του παράγοντα σχετικής απόκρισης, ο οποίος προκύπτει από την εξίσωση [E-5.1.8.1]. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ένεση των 2μl στο σύστημα GC/ITMS, από το συγκεκριμένο διάλυμα, διατηρώντας το θερμοκρασιακό πρόγραμμα του αερίου χρωματογράφου

ίδιο με το αντίστοιχο που αναφέρθηκε στη παράγραφο {4.4.1.2}, εφαρμόζοντας στο φασματόμετρο μάζας την τεχνική σάρωσης SRM και ρυθμίζοντας τις οργανολογικές παραμέτρους στις βέλτιστες προσδιορισμένες τιμές τους. Κατά την εφαρμογή της SRM αναλύθηκαν μόνο τα μέλη των PCDD/ PCDD-¹³C₁₂.

Ακολούθως έγινε ένεση 2μl στο σύστημα GC/ITMS, εμπλουτισμένου εκχυλίσματος του PUF, αφού προηγουμένως προστέθηκαν σε αυτό 10μl εσωτερικού πρότυπου διαλύματος PCDD/Fs-¹³C₁₂, συγκέντρωσης 10–20 pg/μl (*Internal Sensitivity Standard, ISSs*). Το διάλυμα αυτό παρασκευάστηκε αραιώνοντας 30 μl του αρχικού πρότυπου διαλύματος επισημασμένων μελών PCDD/Fs, συγκεντρώσεων 100–200 pg/μl, με 270 μl εννιανίου. Η μέθοδος που εφαρμόστηκε ήταν ακριβώς ίδια με την αντίστοιχη που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του RRF.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ένεση των 2μl στο σύστημα GC/ITMS, από το εμπλουτισμένο εκχύλισμα του GFF, αφού προηγουμένως προστέθηκαν σε αυτό 10μl του πρότυπου διαλύματος PCDD/Fs-¹³C₁₂, συγκέντρωσης 10–20 pg/μl. Και σε αυτή την περίπτωση η μέθοδος ήταν ίδια, με συνέπεια την ανάλυση μόνο των μελών PCDD/ PCDD-¹³C₁₂.

Τέλος πραγματοποιήθηκε άλλη μία ένεση των 2μl από το διάλυμα των PCDD/Fs και PCDD/Fs -¹³C₁₂, συγκεντρώσεων 1.43–14.29 pg/μl και 1.43–2.86 pg/μl, αντίστοιχα, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του RRF.

Η διαδικασία των τεσσάρων ενέσεων επαναλήφθηκε, με μοναδική διαφορά, κατά την εφαρμογή της τεχνικής σάρωσης SRM, τη ρύθμιση του MS να καταγράφει τα ιόντα που αντιστοιχούν στα μέλη των PCDF/ PCDF-¹³C₁₂.

4.5.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΤΥΦΛΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Κατά την έναρξη της ανάλυσης ακολουθήθηκαν ακριβώς τα ίδια στάδια εμπλουτισμού, με τα αντίστοιχα του προσδιορισμού ανάκτησης της μεθόδου. Η μόνη διαφορά στη διαδικασία εντοπίζεται στο γεγονός ότι το διάλυμα που προστέθηκε αρχικά στο φίλτρο και στο προσροφητικό υλικό, στη δεύτερη περίπτωση προέκυψε από αραιώση 10μl πρότυπου διαλύματος των PCDD/Fs-¹³C₁₂, συγκεντρώσεων 100–200pg/μl, με 1000μl τολουολίου (Merck, Suprasolve).

Κατά την ανάλυση των τυφλών δειγμάτων στο σύστημα GC/ITMS, πραγματοποιήθηκε μία σειρά τεσσάρων ενέσεων, εφαρμόζοντας το θερμοκρασιακό

πρόγραμμα που αναφέρθηκε στην παράγραφο {4.4.1.2}, καθώς και την τεχνική σάρωσης SRM για την ανάλυση των PCDD/ PCDD-¹³C₁₂. Η πρώτη ένεση που έγινε ήταν από διαλύτη τολουολίου (Merck, Lichrosolve), ώστε να διαπιστωθεί εάν ο συγκεκριμένος τύπος τολουολίου είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί για την εκχύλιση δειγμάτων PCDD/Fs. Για το σκοπό αυτό συμπυκνώθηκαν 100ml τολουολίου σε περιστροφικό αποστακτήρα (ρότορα) σε 5 ml, από τα οποία 2μl εισήχθησαν στο GC/ITMS.

Οι επόμενες δύο ενέσεις έγιναν από το τυφλό δείγμα του PUF και το τυφλό δείγμα του GFF, αντίστοιχα. Η τέταρτη ένεση έγινε από πρότυπο διάλυμα των PCDD/Fs και PCDD/Fs-¹³C₁₂, συγκεντρώσεων 1.43–14.29 pg/μl και 1.43–2.86 pg/μl, αντίστοιχα, και αποσκοπούσαν στον προσδιορισμό του παράγοντα RRF.

Η διαδικασία των τεσσάρων ενέσεων επαναλήφθηκε εφαρμόζοντας ακριβώς την ίδια μέθοδο και ρυθμίζοντας το MS να καταγράφει τα ιόντα που αντιστοιχούν στα μέλη των PCDF/PCDF-¹³C₁₂.

4.6 ΑΝΑΛΥΣΗ PCDD/Fs ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΕΡΑ

Το επόμενο βήμα, μετά τη βελτιστοποίηση των οργανολογικών παραμέτρων, που αφορούσε την αύξηση της ευαισθησίας του οργάνου, μετά την εφαρμογή της μεθόδου εμπλουτισμού TO-9A σε πρότυπα διαλύματα PCDD/Fs, καθώς και τον προσδιορισμό ανάκτησης της, ήταν η ανάλυση των PCDD/Fs σε δείγματα αέρα. Η ανάλυση αυτή έγινε επικουρικά, στοχεύοντας στην εφαρμογή της βελτιστοποιημένης μεθόδου ανάλυσης και της μεθόδου εμπλουτισμού σε πραγματικά δείγματα αέρα, καθώς και σε μία πρώτη εκτίμηση των συγκεντρώσεων συγκεκριμένων μελών PCDD/Fs, σε διάφορες περιοχές της Αθήνας και του Ηρακλείου της Κρήτης, κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού και του φθινοπώρου ([Π-13]).

Δείγμα	Τοποθεσία	Ημερομηνία
1 ^ο	Σταθμός Πυροσβεστικής Υπηρεσίας, Ηράκλειο, ΚΡΗΤΗ	7/07/2000
2 ^ο	Αστεροσκοπείο, Θησείο, ΑΘΗΝΑ	18/07/2000
3 ^ο	Πεντέλη, ΑΤΤΙΚΗ	21/07/2000
4 ^ο	Υμηττός, ΑΘΗΝΑ	21/07/2000
5 ^ο	Πυλώνας, Πανεπιστήμιο, Κτίρια Κνωσού, Ηράκλειο, ΚΡΗΤΗ	3/09/2000
6 ^ο	Σταθμός Φινοκαλιάς, Ν. Λασιθίου, ΚΡΗΤΗ	3/09/2000
7 ^ο	Σταθμός Φινοκαλιάς, Ν. Λασιθίου, ΚΡΗΤΗ	18/09/2000

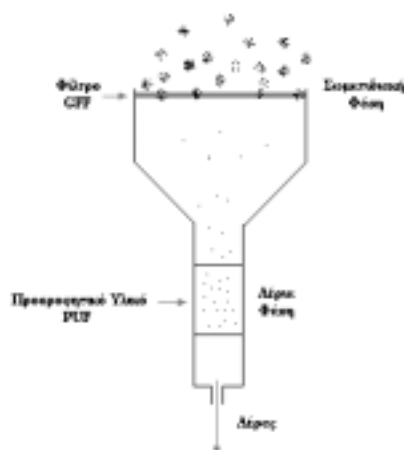
Δείγμα	Τοποθεσία	Ημερομηνία
8 ^ο	Σταθμός Πυροσβεστικής Υπηρεσίας, Ηράκλειο, ΚΡΗΤΗ	28/09/00
9 ^ο	Χωματερή, Μάλια, Ν. Ηρακλείου, ΚΡΗΤΗ	9/10/2000
10 ^ο	Θερμαντήριο, ΠΕΠΑΓΝΗ, Ηράκλειο, ΚΡΗΤΗ	20/10/2000

Π-13 Περιοχές και ημερομηνίες συλλογής δειγμάτων αέρα για την ανάλυση PCDD/Fs

Κριτήριο επιλογής των περιοχών δειγματοληψίας αποτέλεσε η συλλογή δειγμάτων από αντιπροσωπευτικές περιοχές της χώρας μας, όπως είναι τα αστικά κέντρα, τα προάστια τους και οι απομακρυσμένες περιοχές. Για την πρώτη κατηγορία επιλέχθηκε λοιπόν η περιοχή του Θησείου, που βρίσκεται στο κέντρο της Αθήνας, καθώς και το κτίριο της πυροσβεστικής υπηρεσίας του Ηρακλείου, της Κρήτης, που βρίσκεται στο κέντρο της πόλης. Στη δεύτερη κατηγορία συμπεριλαμβάνονται ο λόφος του Υμηττού, στην Αθήνα και ο πυλώνας του Πανεπιστημίου στο Ηράκλειο. Στις απομακρυσμένες περιοχές συγκαταλέγονται η Πεντέλη του νομού Αττικής και η Φινοκαλιά του νομού Λασιθίου. Τέλος, έγινε μία δειγματοληψία στη χωματερή των Μαλίων, η οποία μπορεί να θεωρηθεί πηγή PCDD/Fs, καθώς επίσης και μία στη ταράτσα του κτιρίου, όπου βρίσκεται το θερμαντήριο στο ΠΕΠΑΓΝΗ, Ηρακλείου, και υπάρχει ενδεχόμενο καύσης χλωροφαινολών.

4.6.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Τα δείγματα αέρας και σωματιδιακής φάσης συλλέχθηκαν από την ατμόσφαιρα με τη βοήθεια ενός δειγματολήπτη υψηλού όγκου (General Metal Works GMWL-2000H high volume sampler). Ο συγκεκριμένος δειγματολήπτης αποτελούταν από ένα δικτυωτό πλαίσιο, πάνω στο οποίο τοποθετήθηκε το φίλτρο ινών γυαλιού (GFF, 8×10 inches), έναν υποδοχέα, εντός του οποίου τοποθετήθηκε το προσροφητικό υλικό, που ήταν αφρός πολυουρεθάνης (PUF), διαμέτρου 7 cm και μήκους 8 cm και από μία αντλία, η οποία αντλούσε αέρα μέσω του φίλτρου και του προσροφητικού υλικού (Σχ-6).



Σχ-6 Σχηματική απεικόνιση δειγματολήπτη υψηλού όγκου

Το φίλτρο χρησιμοποιήθηκε για τη συλλογή του σωματιδιακού υλικού, ενώ ο αφρός πολουρεθάνης, για τη συλλογή της αέριας φάσης. Το φίλτρο, όπως προαναφέρθηκε, καθαρίστηκε πριν τη δειγματοληψία με θέρμανση του, στους 400 °C για τρεις ώρες και ζυγίστηκε, αποσκοπώντας στον προσδιορισμό της συνολικής συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων μετά τη συλλογή (TSP). Το PUF καθαρίστηκε με Soxhlet εκχύλιση για δύο ημέρες με κ-εξάνιο. Στη συνέχεια εισήχθη σε ξηραντήρα κενού, όπου παρέμεινε για μία μέρα.

Η ογκομετρική ροή του αέρα, που περνά μέσα από το δειγματολήπτη υπολογίστηκε καταγράφοντας την πτώση πίεσης στην έξοδο της αντλίας και με τη βοήθεια καμπύλης αναφοράς. Η καμπύλη αναφοράς μεταξύ της πτώσης πίεσης και της ροής κατασκευάστηκε πριν τη δειγματοληψία με τη βοήθεια ειδικού συστήματος βαθμονόμησης. Η ροή του αέρα κυμαινόταν μεταξύ 0.4–0.6 m³/min, ενώ ο συνολικός όγκος αέρα, που συλλεγόταν ανά δείγμα, μεταξύ 855–1120 m³. Ο δειγματολήπτης τοποθετούταν κατακόρυφα, στο σημείο που γινόταν η δειγματοληψία.

Η κάθε δειγματοληψία διήρκεσε 24 ώρες, χρόνος που απαιτείται για τη συλλογή ικανοποιητικού όγκου αέρα, που να επαρκεί, ώστε να ανιχνευθούν οι PCDD/Fs, που συναντώνται στην ατμόσφαιρα σε ιχνοποσότητες. Μοναδική εξαίρεση αποτέλεσε η δειγματοληψία που έλαβε χώρα στη χωματερή των Μαλίων και είχε διάρκεια 2 ωρών.

Μετά την ολοκλήρωση της δειγματοληψίας ακολούθησε η ζύγιση των φίλτρων προκειμένου να προσδιοριστεί, από τη διαφορά μάζας, η συνολική συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων (TSP). Στη συνέχεια τα φίλτρα και τα

PUF σφραγίστηκαν σε σακούλες, χωριστά, και τοποθετήθηκαν στην κατάψυξη (-20°C), μέχρι την ανάλυση τους.

4.6.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Τα δέκα δείγματα αέρα, που συλλέχθηκαν από τις περιοχές που προαναφέρθηκαν, αναλύθηκαν με τον ίδιο ακριβώς τρόπο. Πρώτο στάδιο της ανάλυσης αποτέλεσε η εκχύλιση τους από τα φίλτρα και τα προσροφητικά υλικά.

Έτσι το GFF και το PUF τοποθετήθηκαν σε εκχυλιστήρες Soxhlet, προκειμένου να εκχυλιστούν, χωριστά. Για τη συγκεκριμένη διεργασία χρησιμοποιήθηκαν 300–400 ml τολουολίου (Merck, Licrosolve) και η διάρκεια της ήταν 16 ώρες. Πριν την προσθήκη του διαλύτη και την έναρξη της διαδικασίας, προστέθηκαν μέσω ένεσης, στο PUF και στο GFF, 30 μl πρότυπου διαλύματος επισημασμένων μελών PCDD/Fs, με συγκεντρώσεις 10–20 pg/μl.

Τα εκχυλίσματα, που τελικά προέκυψαν, συμπυκνώθηκαν στα 25 ml με κλασματική απόσταξη, χρησιμοποιώντας στήλη 3-ball-Snyder. Στη συνέχεια προστέθηκαν, σε καθένα από αυτά, 100ml εξανίου και πραγματοποιήθηκε ξανά κλασματική απόσταξη μέχρι συμπύκνωση τους σε 25 ml εξανίου. Το τελευταίο στάδιο επαναλήφθηκε άλλη μια φορά και μετά την ψύξη των διαλυμάτων προστέθηκαν άλλα 25 ml εξανίου, προετοιμάζοντας τα για το επόμενο στάδιο, το οποίο είναι ο καθαρισμός. Η διαδικασία που ακολούθησε περιγράφεται λεπτομερώς στην δεύτερη ενότητα του πειραματικού μέρους και έλαβε χώρα για τα δύο εκχυλίσματα ξεχωριστά. Η μόνη διαφορά εντοπίστηκε κατά το στάδιο του καθαρισμού μέσω εκχυλίσεων οξέος/βάσης, όπου οι εκχυλίσεις του οργανικού εκχυλίσματος με το υδατικό διάλυμα KOH και το υδατικό διάλυμα θειικού οξέος επαναλήφθηκαν μέχρι να αποχρωματιστεί η οργανική φάση. Ο αποχρωματισμός επιτεύχθηκε μετά την πραγματοποίηση δύο εκχυλίσεων της οργανικής φάσης, με καθένα από τα δύο διαλύματα, εκτός από την περίπτωση εμπλουτισμού των PCDD/Fs στο δείγμα που συλλέχθηκε στα Μάλια, όπου χρειάστηκαν τρεις εκχυλίσεις με τα υδατικά διαλύματα καυστικού καλίου και θειικού οξέος.

Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας εμπλουτισμού των PCDD/Fs και τη συμπύκνωση των τελικών εκλουσμάτων του PUF και του GFF, από τη στήλη ενεργού άνθρακα, στα 20 μl, με τον τρόπο που περιγράφηκε στην παράγραφο

{4.5.1.4}, κάθε δείγμα αναλύθηκε με τη χρήση του συστήματος GC/ITMS. Για την ανάλυση των PCDD/Fs σε κάθε δείγμα, έγιναν τέσσερις ενέσεις, των 2 μl, στο σύστημα GCQ. Το ένα ζευγάρι ενέσεων από τα τελικά εκλούσματα του PUF και του GFF αποσκοπούσε στην ανάλυση των διοξινών, ενώ το άλλο στην ανάλυση των φουρανίων. Επιπλέον πρέπει να αναφερθεί ότι χρησιμοποιήθηκε κατάλληλη μέθοδος του οργάνου, εφαρμόζοντας το θερμοκρασιακό πρόγραμμα με τη σειρά που περιγράφεται στην παράγραφο {4.4.1.2} και την τεχνική σάρωσης SRM. Κατά τη διάρκεια των ενέσεων οι οργανολογικοί παράμετροι ρυθμίστηκαν στις βέλτιστες τιμές τους, οι οποίες και προσδιορίστηκαν στην πρώτη ενότητα του πειραματικού μέρους. Εφόσον για τον ποσοτικό προσδιορισμό των PCDD/Fs, στα δείγματα, ήταν απαραίτητος ο υπολογισμός του παράγοντα σχετικής απόκρισης, RRF, εκτός από τις ενέσεις των εκλουσμάτων έγιναν επίσης, ενέσεις από πρότυπο διάλυμα μελών PCDD/Fs και PCDD/Fs-¹³C₁₂, που βρίσκονταν σε συγκεντρώσεις των 4–40 pg/μl και 6–12 pg/μl, αντίστοιχα.

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ–ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

5.1 ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΑΝΑΛΥΣΗΣ PCDD/Fs

5.1.1 Χρόνοι Κατακράτησης των PCDD/Fs –Πρόδρομα και θυγατρικά ιόντα

Από την πειραματική διαδικασία που περιγράφηκε στη παράγραφο {4.4.1.3} προέκυψαν δύο χρωματογραφήματα, εκ των οποίων το ένα αντιστοιχεί σε ένεση πρότυπου διαλύματος που περιείχε μέλη PCDD/Fs φυσικής προέλευσης και το άλλο σε ένεση πρότυπου διαλύματος με τα αντίστοιχα επισημασμένα μέλη. Συνεπώς ορισμένες από τις κορυφές κάθε χρωματογραφήματος οφείλονται σε μέλη PCDD/F ή PCDD/Fs-¹³C₁₂, αντίστοιχα, ενώ οι υπόλοιπες μπορούν να αποδοθούν σε ακαθαρσίες και σε συστατικά της στήλης. Πιο συγκεκριμένα, καθεμία από τις κορυφές ενδιαφέροντος αντιστοιχεί σε ένα μέλος PCDD/Fs και PCDD/Fs-¹³C₁₂ αντίστοιχα και για κάθε μέλος αυτών λήφθηκε επίσης, το πλήρες φάσμα μάζας των ιόντων του. Στο σχήμα [Σ-7] παρατίθεται το ένα από τα δύο χρωματογραφήματα που λήφθηκαν κατά την εφαρμογή της τεχνικής πλήρους σάρωσης MS.

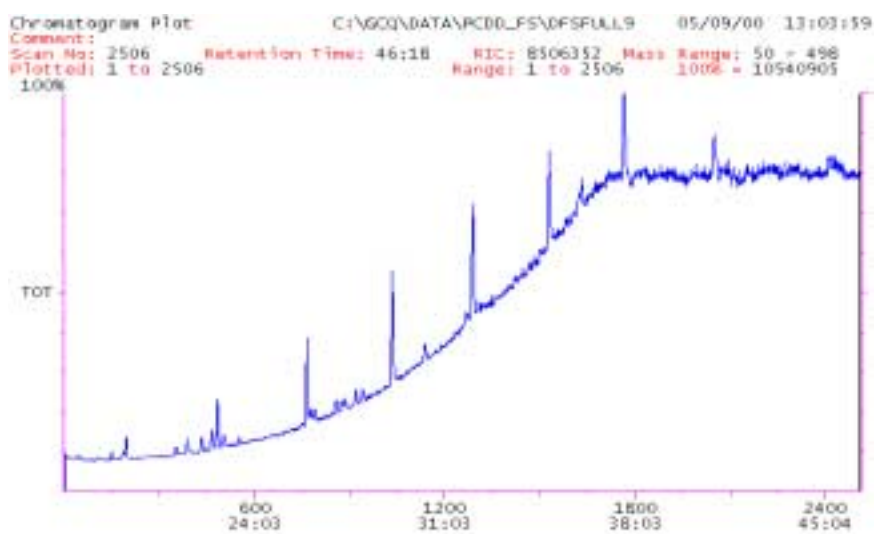
Η ταυτοποίηση των PCDD/Fs πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια των Σχετικών Χρόνων Κατακράτησης (Relative Retention Time, RRT), οι οποίοι έχουν αναφερθεί από τον Ryan και τους συνεργάτες του¹⁹⁰, σε συνδυασμό με τα φάσματα μάζας που υπάρχουν διαθέσιμα σε βιβλιοθήκες (NIST, AIST). Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε συσχέτιση των φασμάτων μάζας, που λήφθηκαν για τα μέλη PCDD/Fs και PCDD/Fs-¹³C₁₂, με τα αντίστοιχα που υπάρχουν καταχωρημένα στη βιβλιοθήκη, η οποία συμπεριλαμβάνεται στο σύστημα ανάλυσης των δεδομένων του GCQ (NIST). Με τον τρόπο αυτό κατέστη εφικτή η ταυτοποίηση των ομόλογων ομάδων των PCDD/Fs και των PCDD/Fs-¹³C₁₂, που περιέχονταν στα πρότυπα διαλύματα, αλλά δεν προέκυψαν πληροφορίες σχετικές με συγκεκριμένα ισομερή της κάθε ομάδας. Στο σημείο αυτό βάσει των, βιβλιογραφικά, διαθέσιμων σχετικών χρόνων κατακράτησης των μελών PCDD/Fs, από στήλη ίδιας πολικότητας με την αντίστοιχη που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, προσδιορίστηκε η σειρά με την οποία εκλούνται τα διάφορα ισομερή από τη στήλη. Συνεπώς με τον τρόπο αυτό αντιστοιχίστηκε κάθε κορυφή του λαμβανόμενου χρωματογραφήματος, σε ένα συγκεκριμένο ισομερές των ομόλογων ομάδων

PCDD/Fs, που περιέχεται στο πρότυπο διάλυμα φυσικής προέλευσης. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι παρά το γεγονός ότι στη βιβλιογραφία είναι διαθέσιμοι, μόνο οι σχετικοί χρόνοι κατακράτησης των PCDD/Fs φυσικής προέλευσης, είναι γνωστό ότι τα επισημασμένα μέλη εκλούνται πολύ κοντά στα αντίστοιχα φυσικής προέλευσης και συνεπώς μπορεί να προσδιοριστεί στην περίπτωση αυτή η σειρά με την οποία εκλούνται τα μέλη των PCDD/Fs-¹³C₁₂, από τη στήλη.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, για την εύρεση των βέλτιστων τιμών των οργανολογικών παραμέτρων, η τριχοειδής στήλη HP[®]-5MS αντικαταστάθηκε από τριχοειδή στήλη ίδιας πολικότητας (RTX[®]-5MS) {Παράγραφος 4.4.1.7} και από το χρωματογράφημα που λήφθηκε (Σχ-17), εφαρμόζοντας την τεχνική σάρωσης Full scan MS, διαπιστώθηκε ότι τα μέλη των PCDD/Fs εκλούνται νωρίτερα από την δεύτερη στήλη σε σύγκριση με την πρώτη. Ακολούθως προσδιορίστηκαν οι νέοι χρόνοι κατακράτησης των PCDD/Fs, φυσικής προέλευσης και υπολογίστηκαν οι αντίστοιχοι χρόνοι των επισημασμένων μελών στη δεύτερη στήλη, από τη διαφορά των χρόνων κατακράτησης των μελών φυσικής προέλευσης από τις δύο στήλες. Η διαφορά στη διάρκεια της κατακράτησης ήταν, κατά μέσο όρο, ενάμιση λεπτό, γεγονός που σημαίνει ότι οι PCDD/F εκλούνταν από τη δεύτερη στήλη νωρίτερα, σχεδόν κατά ενάμιση λεπτό. Οι τιμές των χρόνων κατακράτησης των PCDD/Fs και των PCDD/Fs-¹³C₁₂ από τις τριχοειδείς στήλες HP[®]-5MS και RTX[®]-5MS παρατίθενται στον πίνακα [Π-14].



Σχ-16 Χρωματογράφημα που προέκυψε από ένεση πρότυπου διαλύματος με PCDD/Fs, φυσικής προέλευσης, στο σύστημα GCQ, το οποίο ήταν εφοδιασμένο με στήλη HP[®]-5MS, κατά την εφαρμογή της μεθόδου Full Scan MS

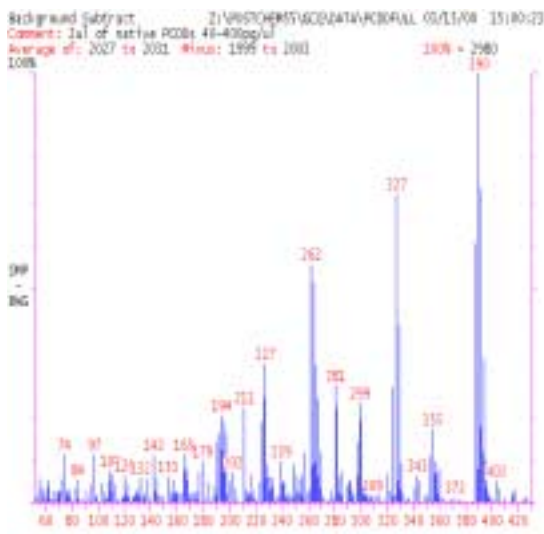


Σχ-17 Χρωματογράφημα που προέκυψε από ένεση πρότυπου διαλύματος με PCDD/Fs, φυσικής προέλευσης, στο σύστημα GCQ, το οποίο ήταν εφοδιασμένο με στήλη RTX[®]-5MS, κατά την εφαρμογή της μεθόδου Full Scan MS

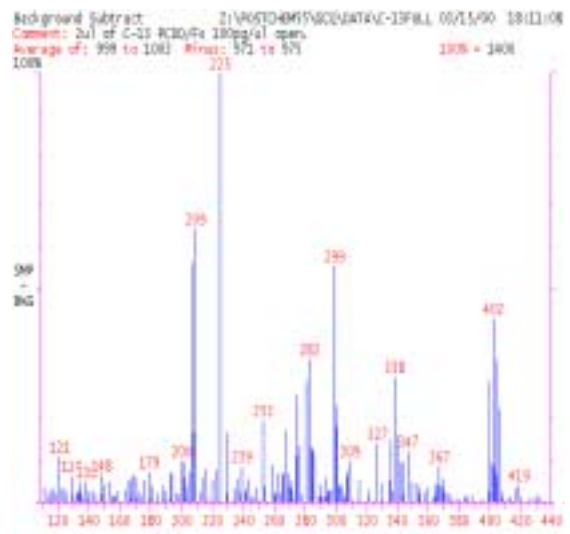
Ένωση	X.K (min) HP®-5MS	X.K (min) RTX®-5MS	Ένωση	X.K (min) HP®-5MS	X.K (min) RTX®-5MS
2,3,7,8-TCDD	19:34	18:17	2,3,7,8-TCDD- ¹³ C ₁₂	19:36	18:16
1,2,3,7,8-PeCDD	24:19	22:57	1,2,3,7,8-PeCDD- ¹³ C ₁₂	24:21	22:55
1,2,3,4,7,8-HxCDD	28:45	27:17	1,2,3,4,7,8-HxCDD- ¹³ C ₁₂	28:45	27:15
1,2,3,6,7,8-HxCDD	28:53	27:25	1,2,3,6,7,8-HxCDD- ¹³ C ₁₂	28:52	27:24
1,2,3,7,8,9-HxCDD	29:16	27:49	-		
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	33:25	31:52	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD- ¹³ C ₁₂	33:21	31:50
OCDD	37:40	36:00	OCDD- ¹³ C ₁₂	37:37	35:59
2,3,7,8-TCDF	18:53	17:39	2,3,7,8-TCDF- ¹³ C ₁₂	18:55	17:38
1,2,3,7,8-PeCDF	22:56	21:38	1,2,3,7,8-PeCDF- ¹³ C ₁₂	22:57	21:36
2,3,4,7,8-PeCDF	23:51	22:32	2,3,4,7,8-PeCDF- ¹³ C ₁₂	23:54	22:31
1,2,3,4,7,8-HxCDF	27:34	26:10	1,2,3,4,7,8-HxCDF- ¹³ C ₁₂	27:34	26:09
1,2,3,6,7,8-HxCDF	27:44	26:19	1,2,3,6,7,8-HxCDF- ¹³ C ₁₂	27:42	06:18
1,2,3,7,8,9-HxCDF	28:31	27:06	1,2,3,7,8,9-HxCDF- ¹³ C ₁₂	28:30	27:05
2,3,4,6,7,8-HxCDF	29:32	28:04	2,3,4,6,7,8-HxCDF- ¹³ C ₁₂	29:29	28:03
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	31:52	30:23	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF- ¹³ C ₁₂	31:54	30:22
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	33:54	32:22	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF- ¹³ C ₁₂	33:53	32:21
OCDF	37:49	36:07	-		

Π-14 Χρόνοι κατακράτησης των PCDD/Fs και των PCDD/Fs-¹³C₁₂ από τις τριχοειδείς στήλες HP®-5MS και RTX®-5MS

Μετά την ταυτοποίηση κάθε μέλους PCDD/Fs και PCDD/Fs-¹³C₁₂, επιλέχθηκε από το πλήρες φάσμα μάζας καθενός το αφθονότερο ιόν, ως πρόδρομο για την επακόλουθη εφαρμογή της τεχνικής σάρωσης Full scan MS/MS. Ο κύριος λόγος για τον οποίο κρίνεται απαραίτητη η επιλογή του βασικού ιόντος (αφθονότερου) είναι η απαιτούμενη αυξημένη ευαισθησία των αναλύσεων, η οποία παρατηρείται ως αύξηση της επιφάνειας των κορυφών του αέριου χρωματογραφήματος. Η παρατηρούμενη αυτή συμπεριφορά μπορεί να γίνει αντιληπτή αν ληφθεί υπόψη ότι το φασματόμετρο μαζών είναι ανιχνευτής του αέριου χρωματογράφου και συνακόλουθα η ανίχνευση μεγαλύτερων ηλεκτρονιακών πυκνοτήτων (ιονικά ρεύματα) θα είχε ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μεγαλύτερων και ευκρινέστερων κορυφών. Διαπιστώθηκε επίσης, ότι όλα τα ισομερή, δηλαδή τα μέλη με τον ίδιο βαθμό χλωρίωσης, έχουν όμοιο φάσμα μάζας και συνεπώς επιλέχθηκε το ίδιο πρόδρομο ιόν για τα μέλη της ίδιας ομόλογης ομάδας των PCDD/Fs και PCDD/Fs-¹³C₁₂. Ακολούθως παρατίθενται τα πλήρη φάσματα μάζας ενός από τα ισομερή της ομόλογης ομάδας των HxCDD/F και των HxCDD/F-¹³C₁₂, αντίστοιχα (Φ.Μ-1 και Φ.Μ-2). Παρόμοια, πλήρη φάσματα μάζας, ελήφθησαν για όλα τα μέλη PCDD/Fs και PCDD/Fs-¹³C₁₂, τα οποία παρατίθενται στο παράρτημα 1.

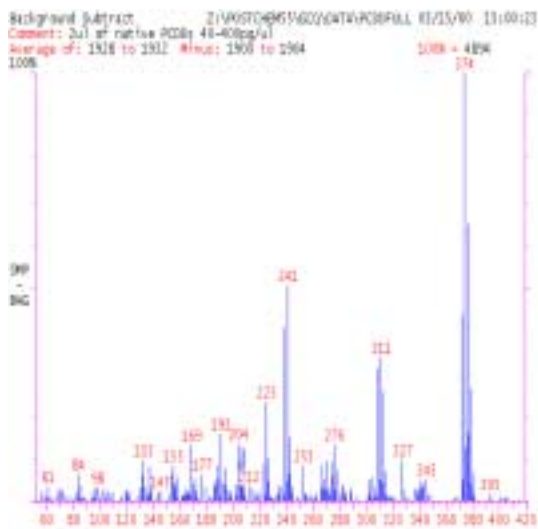


(α)

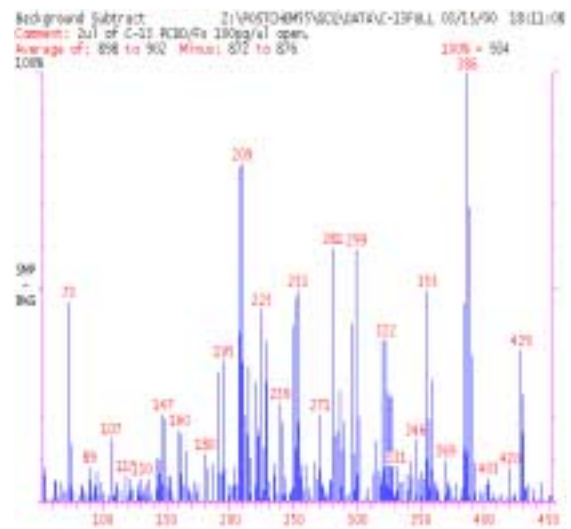


(β)

Φ.Μ-1 Πλήρη φάσματα μαζών των πρόδρομων ιόντων του 1,2,3,4,7,8-HxCDD (α) και του 1,2,3,4,7,8-HxCDD-¹³C₁₂ (β), τα οποία λήφθηκαν κατά την εφαρμογή της τεχνικής σάρωσης Full Scan MS



(γ)

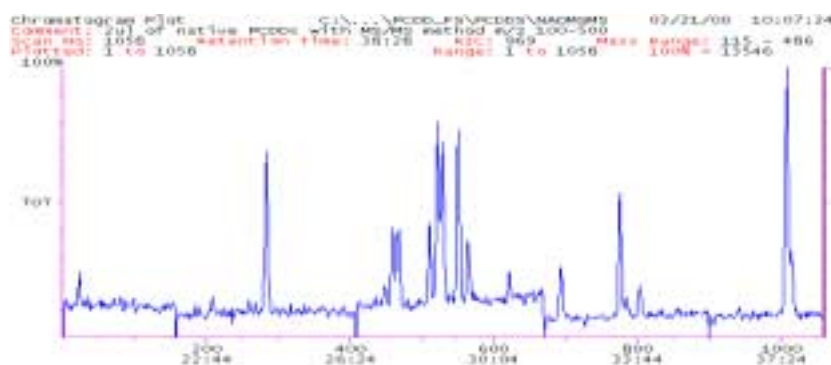


(δ)

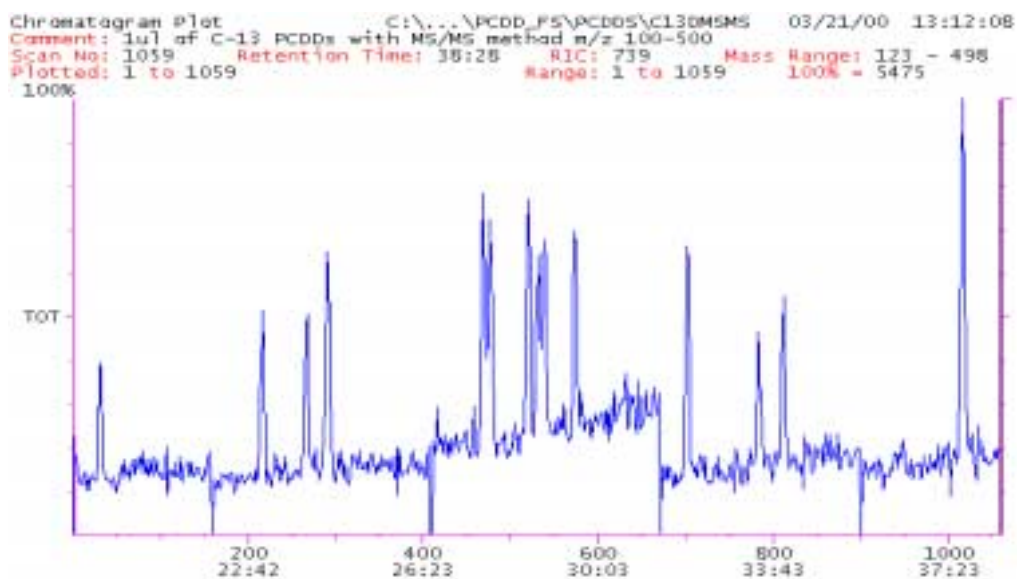
Φ.Μ-2 Πλήρη φάσματα μαζών των πρόδρομων ιόντων του 1,2,3,4,7,8-HxCDF και του 1,2,3,4,7,8-HxCDF-¹³C₁₂, τα οποία λήφθηκαν κατά την εφαρμογή της τεχνικής σάρωσης Full Scan MS

Ακολουθως, κατά την εφαρμογή της δίδυμης φασματομετρίας μάζας, προέκυψαν τέσσερα χρωματογραφήματα, από τα οποία το πρώτο αντιστοιχούσε στα

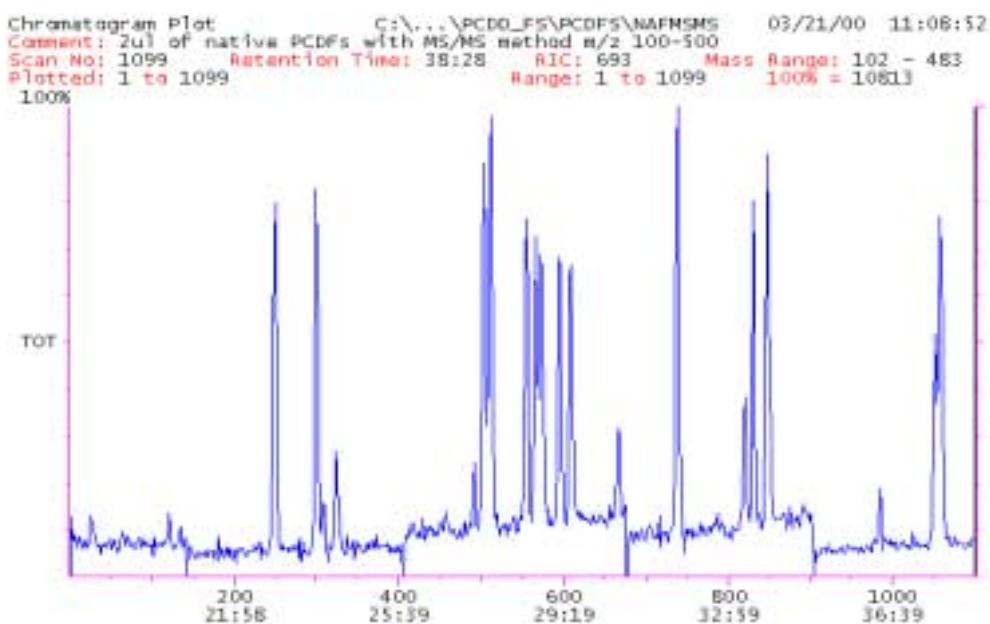
μέλη διοξινών φυσικής προέλευσης, το δεύτερο στα μέλη φουρανίων της ίδιας κατηγορίας, το τρίτο στα επισημασμένα μέλη διοξινών και το τέταρτο στα επισημασμένα μέλη φουρανίων. Για τον προσδιορισμό των θυγατρικών ιόντων των μελών PCDD/F και PCDD/Fs-¹³C₁₂ κρίθηκε αναγκαία η ανεξάρτητη ανάλυση των μελών φυσικής προέλευσης και των επισημασμένων, ως συνέπεια του γεγονότος ότι τα αντίστοιχα μέλη τους χαρακτηρίζονται από παραπλήσιους χρόνους κατακράτησης με αποτέλεσμα να μη διαχωρίζονται ικανοποιητικά οι κορυφές τους και συνακόλουθα να μην είναι εφικτή η λήψη φάσματος μάζας του καθενός. Για την πραγματοποίηση ξεχωριστής ανάλυσης των διοξινών και των φουρανίων χρησιμοποιήθηκε η τεχνική πλήρους σάρωσης MS/MS προσδιορίζοντας τα επιλεγμένα πρόδρομα ιόντα, για κάθε περίπτωση. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή τα επιλεγμένα πρόδρομα ιόντα απομονώνονται στην παγίδα του αναλυτή μαζών και κατόπιν πολλών συγκρούσεων με μόρια αερίου He, τα οποία συνυπάρχουν στην παγίδα, προκαλείται η διάσπαση τους προς σχηματισμό θυγατρικών ιόντων. Συνεπώς, το χρωματογράφημα που λαμβάνεται περιέχει αποκλειστικά μέλη διοξινών ή φουρανίων και για κάθε ένα από αυτά λαμβάνεται το πλήρες φάσμα μάζας των θυγατρικών ιόντων του. Αξίζει να σημειωθεί, ότι η διάρκεια μέτρησης των διαφόρων προδρόμων ιόντων εντοπίζεται στο χρονικό παράθυρο όπου εμφανίζονται τα αντίστοιχα μέλη PCDD/Fs και PCDD/Fs-¹³C₁₂. Τα χρωματογραφήματα των PCDDs, PCDDs-¹³C₁₂, PCDFs, και PCDFs-¹³C₁₂ παρατίθενται στα σχήματα 18–21.



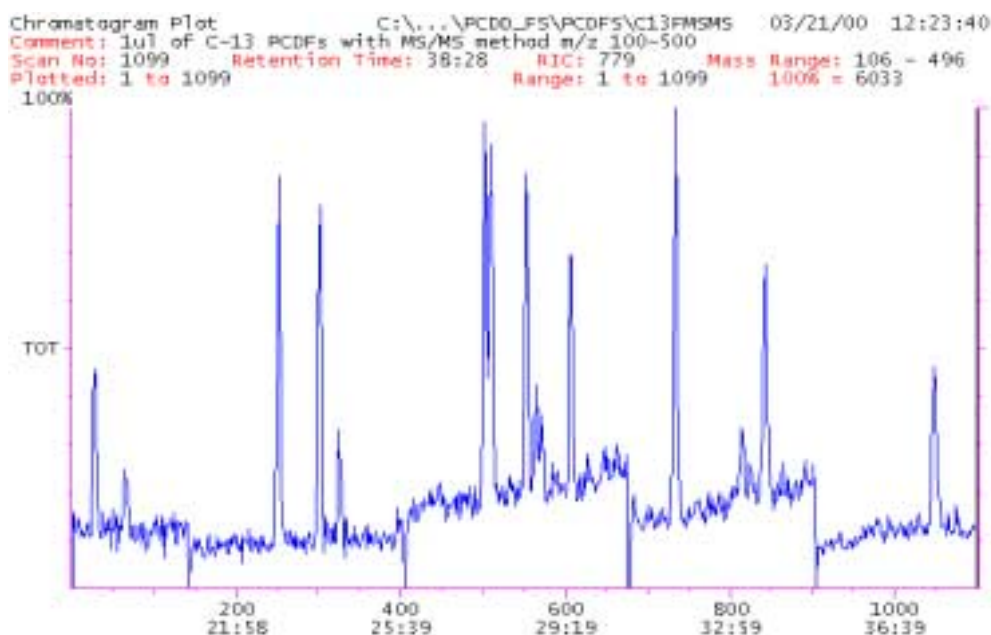
Σχ-18 Χρωματογράφημα που προέκυψε από ένεση πρότυπου διαλύματος με PCDD/Fs, φυσικής προέλευσης, στο σύστημα GCQ, κατά την εφαρμογή της μεθόδου Full Scan MS/MS για την ανάλυση διοξινών



Σ-19 Χρωματογράφημα που προέκυψε από ένεση πρότυπου διαλύματος με PCDD/Fs-¹³C₁₂, στο σύστημα GCQ, κατά την εφαρμογή της μεθόδου Full Scan MS/MS για την ανάλυση διοξινών



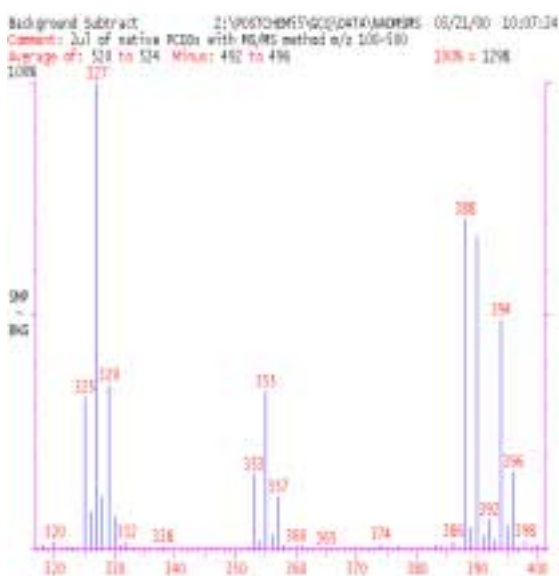
Σ-20 Χρωματογράφημα που προέκυψε από ένεση πρότυπου διαλύματος με PCDD/Fs, φυσικής προέλευσης, στο σύστημα GCQ, κατά την εφαρμογή της μεθόδου Full Scan MS/MS για την ανάλυση φουρανίων



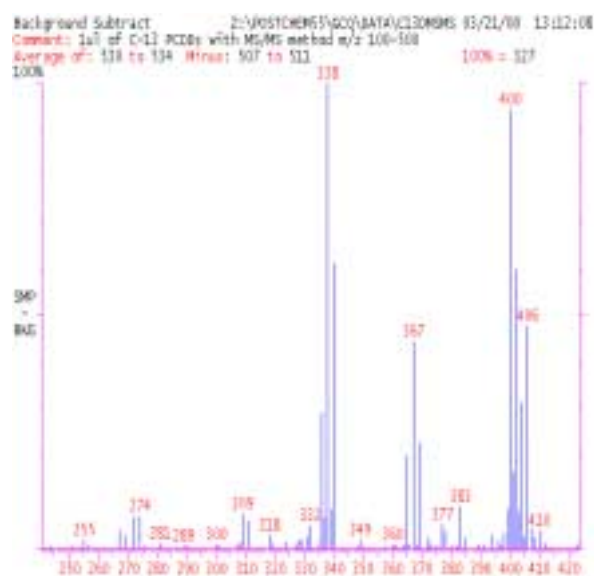
Σ-21 Χρωματογράφημα που προέκυψε από ένεση πρότυπου διαλύματος με PCDD/Fs-¹³C₁₂, στο σύστημα GCQ, κατά την εφαρμογή της μεθόδου Full Scan MS/MS για την ανάλυση φουρανίων

Τα χρωματογραφήματα που προέκυψαν από τη χρησιμοποιούμενη μέθοδο, κατά την οποία εφαρμόστηκε η τεχνική σάρωσης Full Scan MS/MS είναι εμφανώς ικανοποιητικότερα, από τα αντίστοιχα που προέκυψαν με την εφαρμογή της τεχνικής σάρωσης Full Scan MS. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο ανιχνευτής του GC δεν λειτουργεί επιλεκτικά αλλά ανιχνεύει όλες τις ενώσεις που εκλύονται από τη στήλη. Όπως παρατηρείται στα σχήματα (Σχ-16) και (Σχ-17), οι ακαθαρσίες και τα συστατικά που αποβάλλει η στήλη (bleed) αποτελούν τις μεγαλύτερες κορυφές του χρωματογραφήματος. Συνεπώς, επειδή η κλίμακα των εντάσεων των κορυφών του αέριου χρωματογραφήματος είναι κανονικοποιημένη ως προς την τη μεγαλύτερη, οι κορυφές των PCDD/Fs, οι οποίες βρίσκονται σε ιχνοποσότητες, είναι δυσδιάκριτες και πολλές φορές στα όρια του θορύβου του οργάνου. Αντίθετα, όταν ο ανιχνευτής (MS) λειτουργεί εφαρμόζοντας την τεχνική πλήρους σάρωσης MS/MS, αυξάνεται η επιλεκτικότητα και ανιχνεύονται, αποκλειστικά, οι ενώσεις που εμφανίζουν στα φάσματα μάζας τους τα επιλεγμένα πρόδρομα ιόντα. Κατά τη σύγκριση των δύο διαφορετικών λειτουργιών του ανιχνευτή (Full scan MS, Full scan MS/MS) διαπιστώνεται ότι κατά τη δεύτερη αυξάνεται η ευαισθησία του οργάνου και είναι δυνατή η ευκρινέστερη καταγραφή της λεπτής υφής του αέριου χρωματογραφήματος.

Εν συνεχεία από τα φάσματα μάζας των θυγατρικών ιόντων, που προέκυψαν για κάθε μέλος PCDD/Fs και PCDD/Fs-¹³C₁₂, επιλέχθηκαν το πιο άφθονο και τα δύο δορυφορικά του, των οποίων οι λόγοι, m/z, διαφέρουν από τον αντίστοιχο του επιλεγμένου θυγατρικού, κατά Δ(m/z) = ±2. Τα επιλεγμένα αυτά ιόντα αποτελούν τα χαρακτηριστικά θυγατρικά ιόντα για την επακόλουθη εφαρμογή της SRM τεχνικής σάρωσης. Εφόσον τα φάσματα μάζας (MS/MS) των ισομερών μελών, κάθε ομόλογης ομάδας των PCDD/Fs και των PCDD/Fs-¹³C₁₂, εμφανίζουν κορυφές με όμοιους λόγους m/z, αποδίδονται σε αυτά τα ίδια χαρακτηριστικά θυγατρικά ιόντα. Ακολούθως παρατίθενται τα πλήρη φάσματα μάζας των θυγατρικών ιόντων, ενός από τα ισομερή της ομόλογης ομάδας των HxCDD/F και των HxCDD/F-¹³C₁₂ (Φ.Μ-3, Φ.Μ-4). Παρόμοια πλήρη φάσματα μάζας ελήφθησαν για όλα τα μέλη PCDD/Fs και PCDD/Fs-¹³C₁₂, τα οποία παρατίθενται στο παράρτημα 2.

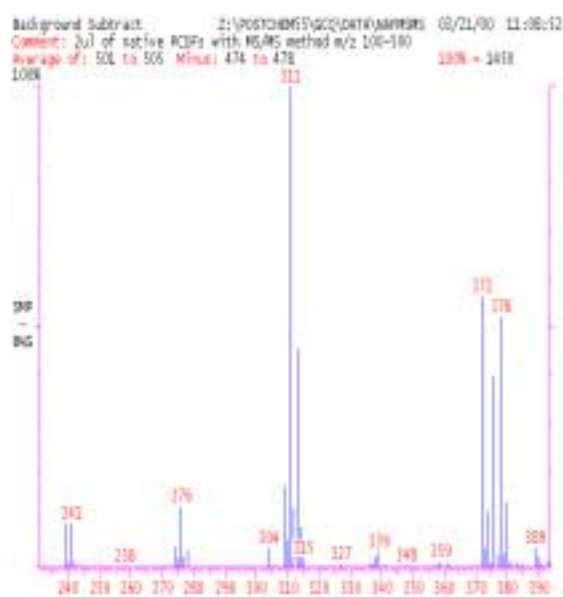


(α)

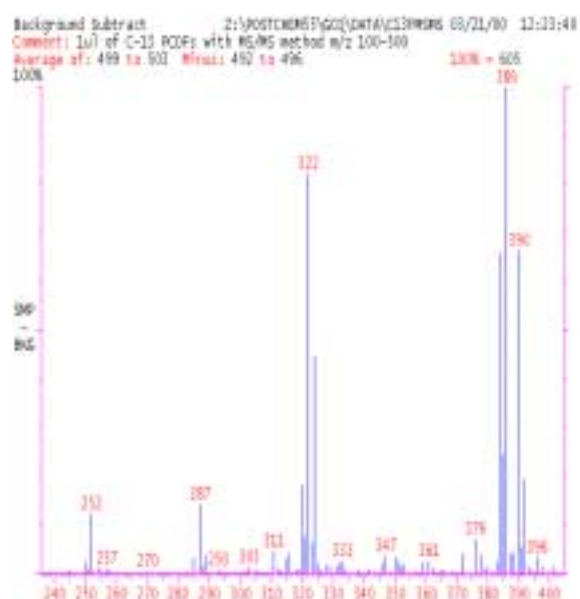


(β)

Φ.Μ-3 Πλήρη φάσματα μαζών των θυγατρικών ιόντων του 1,2,3,4,7,8-HxCDD (α) και του 1,2,3,4,7,8-HxCDD-¹³C₁₂ (β), τα οποία λήφθηκαν κατά την εφαρμογή της τεχνικής σάρωσης Full Scan MS/MS



(γ)



(δ)

Φ.Μ-4 Πλήρη φάσματα μαζών των θυγατρικών ιόντων του 1,2,3,4,7,8-HxCDF και του 1,2,3,4,7,8-HxCDF-¹³C₁₂, τα οποία λήφθηκαν κατά την εφαρμογή της τεχνικής σάρωσης Full Scan MS/MS

Τα επιλεγμένα πρόδρομα και θυγατρικά ιόντα κάθε μέλους παρατίθενται στον πίνακα [Π-15]. Από τις τιμές των μαζών τους διαπιστώνεται ότι το πρόδρομο ιόν κάθε μέλους αντιστοιχεί στο μοριακό του ιόν [M⁺], ενώ το αφθονότερο θυγατρικό, στο ιόν [M-COCl]⁺. Τα επιλεγμένα δορυφορικά του αφθονότερου θυγατρικού με M_θ ± 2, όπου M_θ η μάζα του θυγατρικού, οφείλονται στα ισότοπα του ατόμου χλωρίου (Cl₃₅/Cl₃₇= 3/1).

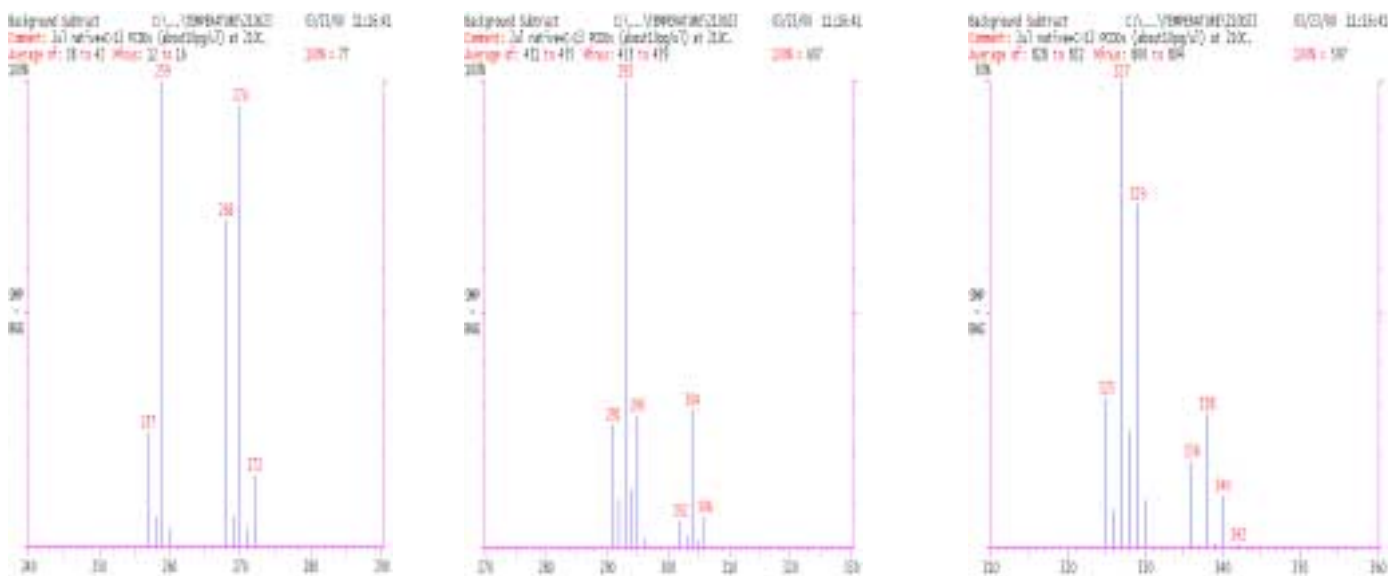
Ένωση	Πρόδρομα ιόντα	Θυγατρικά ιόντα	Ένωση	Πρόδρομα ιόντα	Θυγατρικά ιόντα
2,3,7,8-TCDD	322	259, 257, 261	2,3,7,8-TCDD- ¹³ C ₁₂	334	270, 268, 272
1,2,3,7,8-PeCDD	356	293, 295, 291	1,2,3,7,8-PeCDD- ¹³ C ₁₂	368	304, 302, 306
1,2,3,4,7,8-HxCDD	390	327, 329, 325	1,2,3,4,7,8-HxCDD- ¹³ C ₁₂	402	338, 340, 336
1,2,3,6,7,8-HxCDD	390	327, 329, 325	1,2,3,6,7,8-HxCDD- ¹³ C ₁₂	402	338, 340, 336
1,2,3,7,8,9-HxCDD	390	327, 329, 325	-	-	-
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	426	363, 361, 365	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD- ¹³ C ₁₂	438	374, 372, 376
OCDD	458	395, 397, 393	OCDD- ¹³ C ₁₂	472	408, 406, 410
2,3,7,8-TCDF	306	243, 241, 245	2,3,7,8-TCDF- ¹³ C ₁₂	318	254, 252, 256
1,2,3,7,8-PeCDF	340	277, 279, 275	1,2,3,7,8-PeCDF- ¹³ C ₁₂	352	288, 290, 286
2,3,4,7,8-PeCDF	340	277, 279, 275	2,3,4,7,8-PeCDF- ¹³ C ₁₂	352	288, 290, 286
1,2,3,4,7,8-HxCDF	374	311, 313, 309	1,2,3,4,7,8-HxCDF- ¹³ C ₁₂	386	322, 324, 320
1,2,3,6,7,8-HxCDF	374	311, 313, 309	1,2,3,6,7,8-HxCDF- ¹³ C ₁₂	386	322, 324, 320
1,2,3,7,8,9-HxCDF	374	311, 313, 309	1,2,3,7,8,9-HxCDF- ¹³ C ₁₂	386	322, 324, 320
2,3,4,6,7,8-HxCDF	374	311, 313, 309	2,3,4,6,7,8-HxCDF- ¹³ C ₁₂	386	322, 324, 320
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	408	345, 347, 343	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF- ¹³ C ₁₂	420	356, 358, 354
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	408	345, 347, 343	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF- ¹³ C ₁₂	420	356, 358, 354
OCDF	444	381, 383, 343	-	-	-

Π-15 Επιλεγμένα πρόδρομα και θυγατρικά ιόντα των μελών PCDD/F και PCDD/F-¹³C₁₂

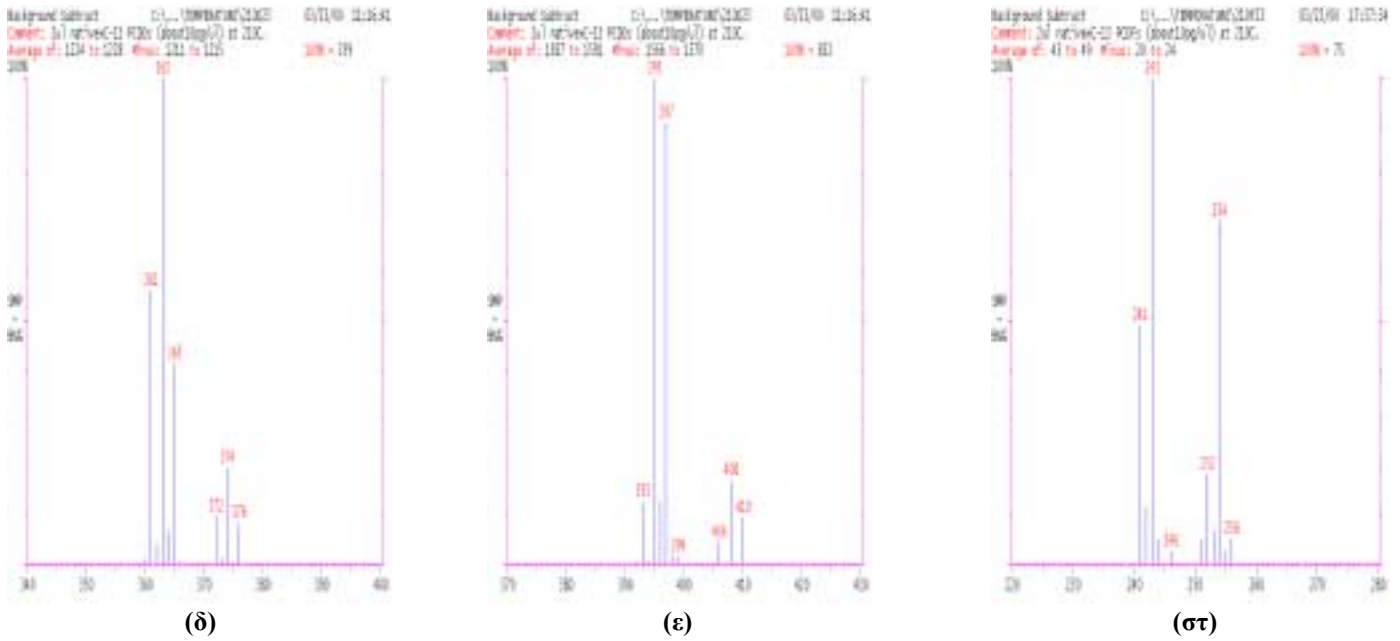
5.1.2 Προσδιορισμός βέλτιστης τιμής θερμοκρασίας του θαλάμου ιονισμού

Οι ικανότητες του οργάνου παρέχουν τη δυνατότητα ρύθμισης της θερμοκρασίας του θαλάμου ιονισμού μεταξύ 0–225 °C, ενώ το εύρος των τιμών θερμοκρασίας, βάσει των προδιαγραφών του, κυμαίνεται από 150–225 °C. Ο θάλαμος ιονισμού θερμαίνεται για δύο λόγους: Αφενός για να ελαττωθεί ο ρυθμός εναποθέσεων και αφετέρου για να ομογενοποιηθεί η θερμοκρασία στο χώρο των ιόντων (ion volume) και στα τοιχώματα του θαλάμου ιονισμού, ώστε να μην υπάρχουν διεγερμένα σωματίδια. Η βέλτιστη τιμή της θερμοκρασίας εξαρτάται από το μοριακό βάρος και τη μοριακή δομή της ένωσης. Κατά κανόνα, ενώσεις με μεγάλο μοριακό βάρος απαιτούν υψηλότερη θερμοκρασία σε σχέση με τις ελαφρύτερες. Αποσκοπώντας στον προσδιορισμό της βέλτιστης τιμής της, η οποία συντελεί στην αύξηση του σήματος του συστήματος GCQ MS, κατά την ανάλυση των PCDD/Fs, εφαρμόστηκαν οι ακόλουθες τιμές: 120 °C, 150 °C, 170 °C, 190 °C, 210 °C.

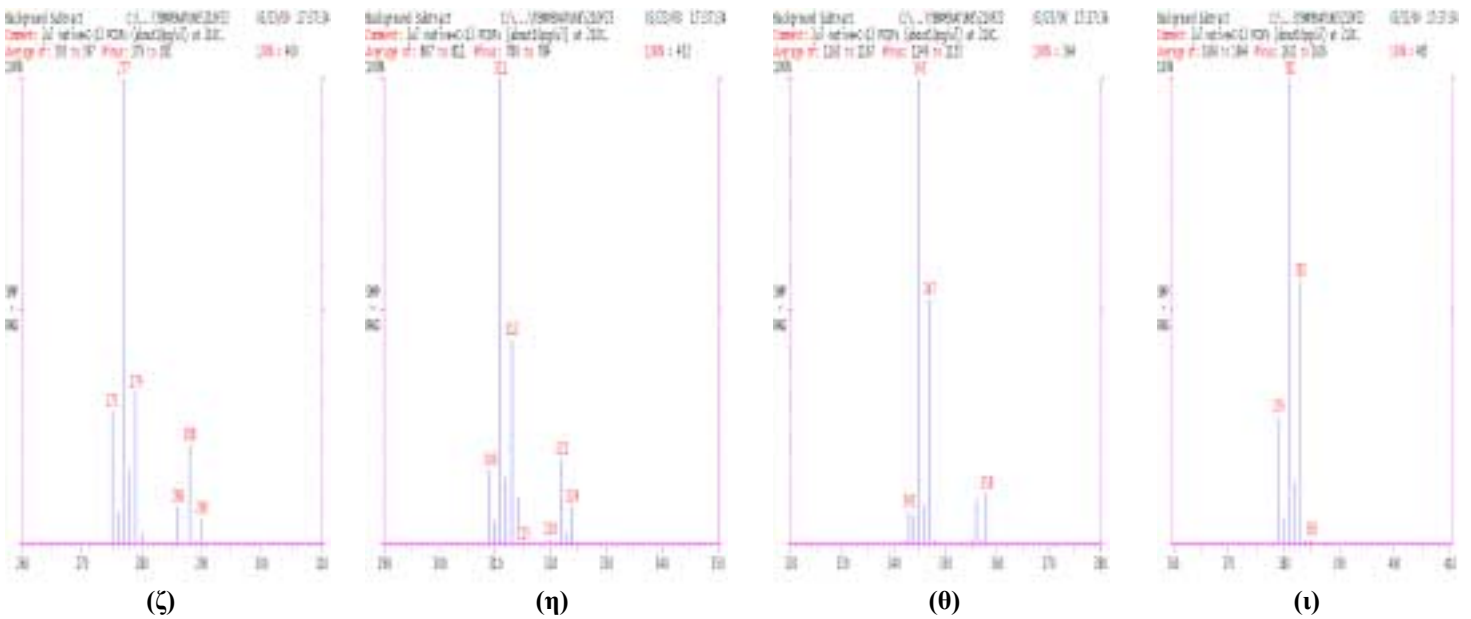
Από την πειραματική διαδικασία που περιγράφηκε στην παράγραφο {4.4.1.4} προέκυψαν πέντε χρωματογραφήματα διοξινών και πέντε φουρανίων, τα οποία ελήφθησαν κατά την εφαρμογή των πέντε διαφορετικών τιμών θερμοκρασίας του θαλάμου ιονισμού. Συγκεκριμένα, οι κορυφές των πέντε πρώτων, αντιστοιχούν στα μέλη των PCDD και των PCDD-¹³C₁₂, ενώ οι κορυφές των επόμενων πέντε, αντιστοιχούν στα μέλη των PCDF και των PCDF-¹³C₁₂. Τα χρωματογραφήματα αυτά ελήφθησαν, κατά την εφαρμογή της τεχνικής σάρωσης SRM και συνεπώς για κάθε μέλος διοξινών και φουρανίων λήφθηκε φάσμα μάζας, στο οποίο φαίνονται οι μάζες του πιο άφθονου θυγατρικού ιόντος και των δορυφορικών τους, για κάθε μέλος. Ακολούθως παρατίθενται τα φάσματα μάζας όλων των ομόλογων ομάδων των PCDD/Fs ([Φ.Μ–5], [Φ.Μ–6] και [Φ.Μ–7]).



Φ.Μ-5 Φάσματα μάζας των μελών TCDD και TCDD-¹³C₁₂ (α), PeCDD και PeCDD-¹³C₁₂ (β), HxCDD και HxCDD -¹³C₁₂ (γ) κατά την εφαρμογή τεχνικής σάρωσης SRM και θερμοκρασίας θαλάμου ιονισμού στους 210 °C

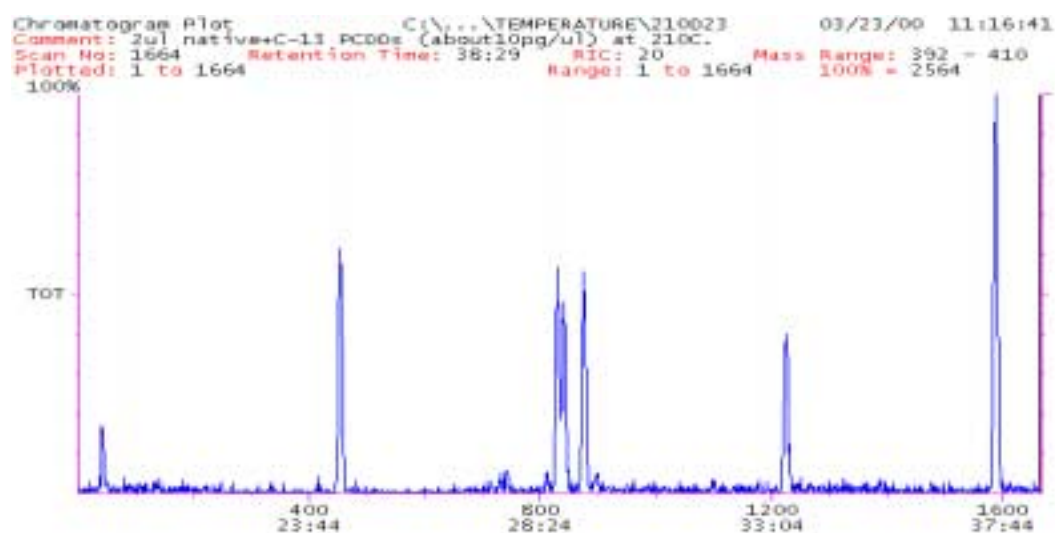


Φ.Μ-6 Φάσματα μάζας των μελών HpCDD και HpCDD-¹³C₁₂ (δ), OCDD και OCDD-¹³C₁₂ (ε), TCDF και TCDF -¹³C₁₂ (στ) κατά την εφαρμογή τεχνικής σάρωσης SRM και θερμοκρασίας θαλάμου ιονισμού στους 210 °C

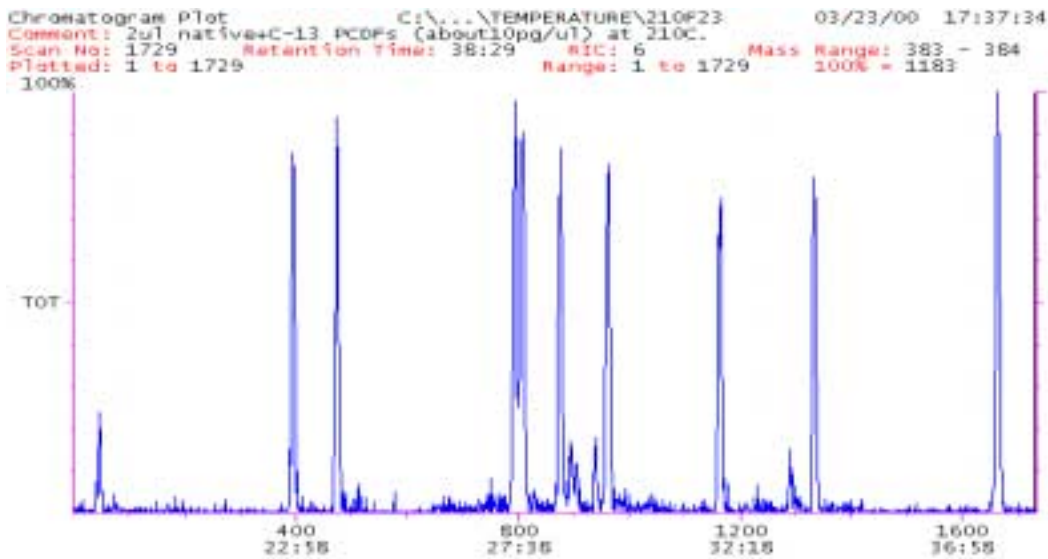


Φ.Μ-7 Φάσματα μάζας των μελών PeCDF και PeCDF-¹³C₁₂ (ζ), HxCDF και HxCDF-¹³C₁₂ (η), HpCDF και HpCDF -¹³C₁₂ (θ), OCDF (ι) κατά την εφαρμογή τεχνικής σάρωσης SRM και θερμοκρασίας θαλάμου ιονισμού στους 210 °C

Στη συνέχεια προσδιορίστηκαν, κατόπιν ολοκλήρωσης των κορυφών του χρωματογραφήματος, οι επιφάνειες τους και τελικά πραγματοποιήθηκε συσχέτιση μεταξύ των μέσων τιμών επιφάνειας των κορυφών, που προέκυψαν για κάθε ομόλογη ομάδα των PCDD/Fs και των θερμοκρασιών του θαλάμου ιονισμού, που εφαρμόστηκαν κατά τη λήψη των αντίστοιχων χρωματογραφήματων. Ως βέλτιστη τιμή χαρακτηρίζεται αυτή που κατά την εφαρμογή της προκύπτουν μεγαλύτερες απόλυτες επιφάνειες¹⁸⁹, για τα μέλη των PCDD/Fs. Από τη συσχέτιση αυτή προέκυψαν τα διαγράμματα ([Δ-1α], [Δ-1β]), στα οποία προβάλλεται ως βέλτιστη τιμή της θερμοκρασίας του θαλάμου ιονισμού, κατά την εφαρμογή της οποίας προκύπτει η μεγαλύτερη επιφάνεια κορυφής κάθε μέλους PCDD/Fs και συνακόλουθα, ικανοποιητικότερο σήμα, η μεγαλύτερη από αυτές που δοκιμάστηκαν και αντιστοιχεί στους 210°C. Παρατίθενται επίσης, τα χρωματογραφήματα, (Σχ-22) και (Σχ-23), που ελήφθησαν στην βέλτιστη θερμοκρασία, τα οποία είναι καλύτερα συγκρινόμενα με τα αντίστοιχα που ελήφθησαν κατά την εφαρμογή τεχνικής πλήρους σάρωσης MS/MS. Αιτία του φαινομένου αυτού είναι η καταγραφή λιγότερων ιόντων που επάγει την αύξηση της επιλεκτικότητας και της ευαισθησίας του οργάνου.

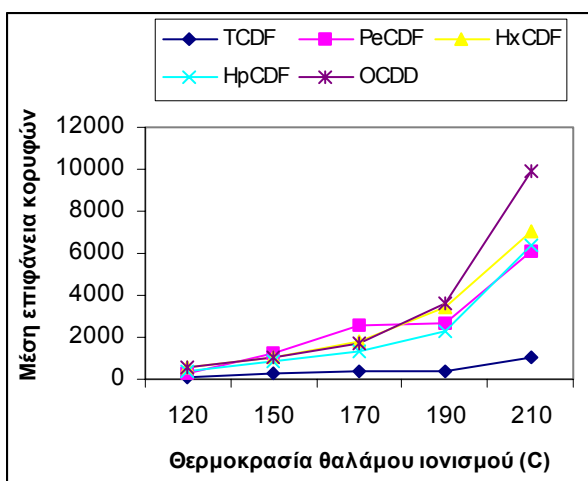


Σ-22 Χρωματογράφημα των μελών PCDD/ PCDD¹³C₁₂ κατά την εφαρμογή της τεχνικής σάρωσης SRM και τη ρύθμιση της θερμοκρασίας στους 210 °C

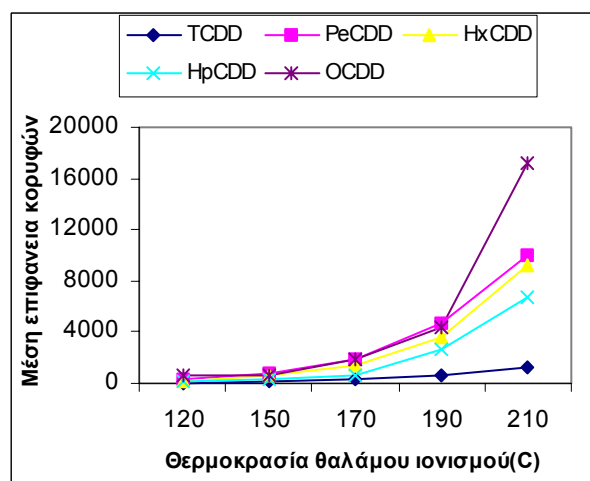


Σ-23 Χρωματογράφημα των μελών PCDF/PCDF¹³C₁₂ κατά την εφαρμογή της τεχνικής σάρωσης SRM και τη ρύθμιση της θερμοκρασίας στους 210 °C

Το γεγονός ότι η βέλτιστη τιμή της θερμοκρασίας αντιστοιχεί στη μεγαλύτερη από τις τιμές που εφαρμόστηκαν, είναι δυνατόν να ερμηνευτεί εάν ληφθεί υπόψη ότι η ελάττωση του ρυθμού εναπόθεσης, που προκαλείται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενδεχομένως επιφέρει εκτεταμένη θραυσματοποίηση του δείγματος ευνοώντας την παραγωγή μεγαλύτερου αριθμού ιόντων. Συνεπώς υπό αυτές τις συνθήκες αυξάνεται η ευαισθησία μέτρησης του οργάνου και λαμβάνονται κορυφές με μεγαλύτερη επιφάνεια.



(α)



(β)

Δ-1 Διαγράμματα συσχέτισης της επιφάνειας των κορυφών των διοξινών (α) και των φουρανίων (β) με τη θερμοκρασία του θαλάμου ιονισμού

5.1.3 Προσδιορισμός βέλτιστης τιμής της παραμέτρου 'q'

Η παράμετρος q χρησιμοποιείται κατά την εφαρμογή των τεχνικών σάρωσης Full scan MS/MS και SRM και αναφέρεται στο βασικό δυναμικό ραδιοσυχνοτήτων (main voltage RF). Το δυναμικό αυτό εφαρμόζεται στο κεντρικό ηλεκτρόδιο της παγίδας ιόντων του αναλυτή μαζών και προκαλεί την έξοδο όλων των προδρόμων ιόντων από την παγίδα, εκτός του επιλεγμένου, το οποίο και παγιδεύεται, για την επακόλουθη διάσπαση του μέσω συγκρούσεων (Collision Induced Dissociation, CID). Ο παράγοντας q ή αλλιώς παράγοντας σταθερότητας καθορίζει την ακτινική συνιστώσα των ιόντων, κατά την παγίδευσή τους, διατηρώντας τη σταθερή. Η σταθερότητα των ιόντων στη παγίδα εξαρτάται, τόσο από το βασικό δυναμικό, ανάλογα του οποίου μεταβάλλεται το q, όσο και από τη μάζα των ιόντων, με την οποία το q μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα. Η αύξηση του βασικού δυναμικού καθιστά, κάποια χρονική στιγμή, ασταθή την κίνηση των ιόντων και επιφέρει την έξοδο τους από την παγίδα. Όπως αναμένεται και από τον παράγοντα σταθερότητας q, ενώσεις με μικρό μοριακό βάρος προσεγγίζουν την κατάσταση αστάθειας σε μικρότερες τιμές δυναμικού, σε σύγκριση με βαρύτερες ενώσεις. Η προκαθορισμένη, σύμφωνα με τις προδιαγραφές, τιμή του παράγοντα σταθερότητας είναι 0.225, ενώ υπάρχει δυνατότητα ρύθμισης του συγκεκριμένου παράγοντα στις τιμές 0.30 και 0.45. Αναφερόμενοι σε ένα συγκεκριμένο ιόν με δεδομένη μάζα, αύξηση του παράγοντα q, σημαίνει ότι είναι πιο εύκολο για αυτό να φτάσει σε ασταθή κατάσταση. Έχει παρατηρηθεί ότι για τιμές του παράγοντα q μεγαλύτερες του 0.98 τα ιόντα δεν χαρακτηρίζονται από σταθερές τροχιές και εξέρχονται από την παγίδα ιόντων.

Αποσκοπώντας στον προσδιορισμό της μεταβολής του σήματος, κάθε μέλους PCDD/Fs, ανάλογα με τη μεταβολή της τιμής του παράγοντα q δοκιμάστηκαν και οι τρεις δυνατές τιμές του: 0.225, 0.30 και 0.45. Κατά την πειραματική διαδικασία, που περιγράφηκε στην παράγραφο {4.4.1.5}, ελήφθησαν τρία χρωματογραφήματα, οι κορυφές των οποίων αντιστοιχούν στα μέλη των PCDD και των PCDD-¹³C₁₂ και τρία χρωματογραφήματα που περιέχουν κορυφές των αντίστοιχων φουρανίων. Για να διαπιστωθεί ότι οι αποκλίσεις του σήματος οφείλονται αποκλειστικά στις μεταβολές της τιμής q και όχι σε τυχαίες μεταβολές του όγκου του δείγματος, κατά την ένεση

του, η παράμετρος q διατηρήθηκε σταθερή στην τιμή 0.45 για τα επισημασμένα μέλη και χρησιμοποιήθηκε ως μέτρο σύγκρισης η σχετική επιφάνεια της κορυφής (Relative Peak Area, RPA). Ο μαθηματικός ορισμός του RPA εκφράζεται μέσω της ακόλουθης σχέσης:

$$RPA = \frac{S(X)}{S(IS)} \quad [E-5.1.3.1]$$

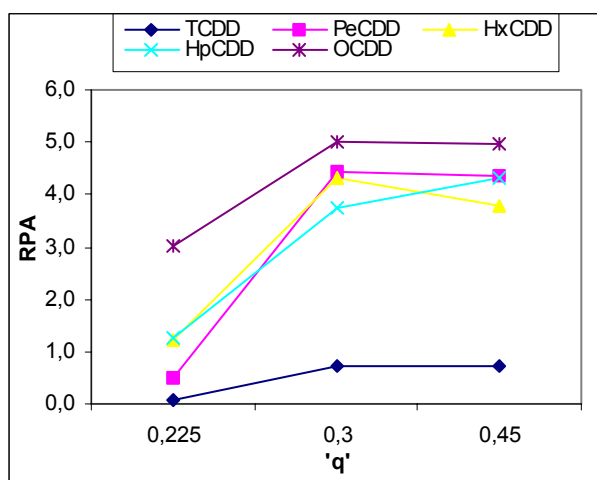
όπου $S(IS)$, η επιφάνεια της κορυφής κάθε μέλους PCDD/Fs- $^{13}C_{12}$ και $S(X)$, η επιφάνεια της κορυφής του αντίστοιχου μέλους PCDD/Fs.

Από τα τρία πρώτα χρωματογραφήματα προσδιορίστηκαν οι επιφάνειες των κορυφών που αντιστοιχούν στα μέλη PCDD και PCDD- $^{13}C_{12}$, ενώ από τα υπόλοιπα οι επιφάνειες των κορυφών των αντίστοιχων φουρανίων. Στη συνέχεια συσχετίστηκαν οι RPA με τις τρεις διαφορετικές τιμές της παραμέτρου q , που εφαρμόστηκαν κατά την λήψη των αντίστοιχων χρωματογραφημάτων. Στην περίπτωση των μελών PCDD/Fs με πέντε, έξι και επτά άτομα χλωρίου, εφόσον στα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν περιέχονταν περισσότερα του ενός ισομερή αυτών, υπολογίστηκε μία μέση τιμή της RPA, για κάθε ομόλογη ομάδα των αντίστοιχων ισομερών.

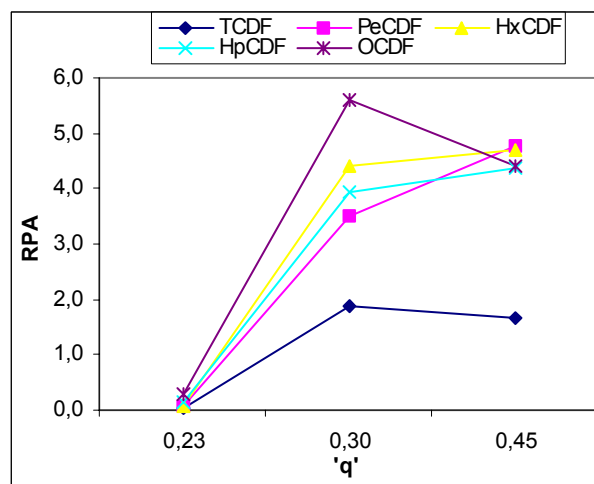
Ως βέλτιστη τιμή της παραμέτρου q χαρακτηρίζεται αυτή που επιφέρει μεγαλύτερες τιμές της RPA για τα μέλη των PCDD/Fs και συνεπώς κριτήριο βελτιστοποίησης της τεχνικής βάσει του q , αποτελεί η αύξηση της RPA. Το γεγονός αυτό οφείλεται, όπως φαίνεται από τη σχέση [E-5.1.3.1], στην ανάλογη εξάρτηση της RPA από την επιφάνεια της κορυφής που αντιστοιχεί στα μέλη διοξινών και φουρανίων φυσικής προέλευσης. Η αντίστοιχη επιφάνεια της κορυφής των επισημασμένων μελών δεν επηρεάζεται μεταβάλλοντας την τιμή του q και συνεπώς δεν έχει αντίκτυπο στο λόγο που εκφράζει της RPA. Μεγαλύτερη επιφάνεια κορυφής μελών φυσικής προέλευσης και συνακόλουθα μεγαλύτερη τιμή RPA, υποδεικνύει αυξημένη ευαισθησία του οργάνου.

Συσχετίζοντας τελικά τις τιμές της RPA κάθε μέλους PCDD/Fs, για καθένα από τα τρία χρωματογραφήματα, με τις αντίστοιχες τιμές q , κατασκευάστηκαν αντίστοιχα διαγράμματα ($[\Delta-2\alpha]$, $[\Delta-2\beta]$). Όπως φαίνεται και από τα δύο διαγράμματα, υπάρχουν δύο τιμές της παραμέτρου q , που προβάλλονται ως βέλτιστες και συγκεκριμένα η 0.30 και η 0.45. Συγκεκριμένα όσον αφορά την περίπτωση των διοξινών, στα περισσότερα μέλη, η τιμή $q=0.30$ φαίνεται να είναι καλύτερη με ελάχιστη διαφορά από την $q=0.45$. Εξαιρέση αποτελεί η περίπτωση της 1,2,3,4,6,7,8-

HrCDD, κατά την οποία η τιμή $q=0.45$ υπερτερεί ελαφρώς. Στην περίπτωση των φουρανίων παρατηρείται ότι η βέλτιστη τιμή του q για τα μέλη με τέσσερα και οκτώ άτομα χλωρίου είναι η 0.3, ενώ για τα υπόλοιπα μέλη η 0.45. Ωστόσο πρέπει να σημειωθεί ότι και σε αυτή την περίπτωση η διαφορά των RPA, που προκύπτουν κατά την εφαρμογή των τιμών 0.30 και 0.45 δεν είναι σημαντική. Αντίθετα παρατηρείται σημαντική διαφορά στο σήμα, τόσο για τις διοξίνες, όσο και για τα φουράνια μεταξύ των τιμών 0.225 και 0.30, καθώς προκύπτουν σημαντικά μεγαλύτερες τιμές της RPA κατά την εφαρμογή της τελευταίας. Η παρατηρούμενη αύξηση της RPA μπορεί να συσχετισθεί με την αύξηση της εσωτερικής ενέργειας του μορίου, που προκαλείται αυξάνοντας τον παράγοντα σταθερότητας q . Αυτό έχει ως συνέπεια να απαιτείται λιγότερη ενέργεια για τη διάσπαση του μορίου και η θραυσματοποίηση του στην παγίδα των ιόντων να είναι αποδοτικότερη. Συγκεκριμένα για τις περιπτώσεις των διοξινών και των φουρανίων, οι οποίες χαρακτηρίζονται από μία σχετική σταθερότητα, η βέλτιστη τιμή της παραμέτρου q αναμένεται να λαμβάνει τιμές μεγαλύτερες από την ελάχιστη τιμή 0.225, στην οποία μπορεί να ρυθμιστεί το όργανο. Η σχετική σταθερότητα που εμφανίζεται μεταξύ των τιμών 0.30 και 0.45, μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι για σχετικά μεγάλες τιμές του q ενδέχεται ένας αριθμός πρόδρομων ιόντων να εξέρχεται της παγίδας και να μη θραυσματοποιείται. Συνεπώς, παρά το γεγονός ότι τα υπάρχοντα πρόδρομα ιόντα θα είναι δραστηκότερα και θα οδηγούν σε αποδοτικότερη θραυσματοποίηση αυξανόμενης της παραμέτρου q , ο επακόλουθος μικρότερος αριθμός τους θα προκαλεί αντίθετα αποτελέσματα. Ωστόσο, η διαφορά των RPA, που προκύπτουν κατά την εφαρμογή των τιμών 0.30 και 0.45 δεν είναι σημαντική, με αποτέλεσμα να μπορεί να χρησιμοποιηθεί κατά βούληση οποιαδήποτε από τις δύο τιμές, για όλα τα μέλη των PCDD/Fs.



(α)



(β)

Δ-2 Διαγράμματα συσχέτισης της RPA των διοξινών (α) και των φουρανίων (β) με την παράμετρο σταθερότητας q

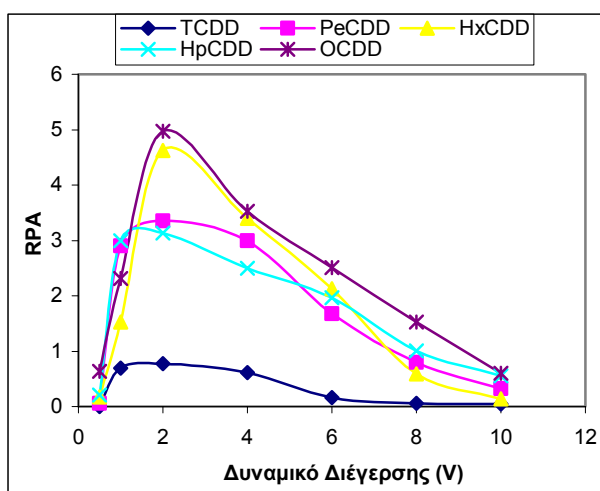
5.1.4 Προσδιορισμός βέλτιστης τιμής δυναμικού διέγερσης

Το δυναμικό διέγερσης (RF) μέσω συντονισμού εφαρμόζεται στα πλευρικά ηλεκτρόδια, κατά τη διάρκεια του σταδίου διάσπασης, μέσω συγκρούσεων, στις τεχνικές σάρωσης MS/MS full scan και SRM, με σκοπό τη θραυσματοποίηση του πρόδρομου ιόντος σε θυγατρικά. Το συγκεκριμένο δυναμικό δεν είναι ιδιαίτερα ισχυρό, ώστε να προκαλέσει την έξοδο ιόντων από την παγίδα, αλλά επαρκεί για την ενίσχυση της ιοντικής κίνησης κατά την αξονική διεύθυνση του τετραπόλου. Η δημιουργία του συμβαίνει εντός της παγίδας ιόντων, με αποτέλεσμα τα ιόντα που βρίσκονται στην περιοχή αυτή να κερδίζουν κινητική ενέργεια. Μετά από πληθώρα συγκρούσεων του αντιδρώντος αερίου με τα πρόδρομα ιόντα, τα τελευταία αποκτούν ικανοποιητική εσωτερική ενέργεια, ώστε να θραυσματοποιηθούν σε ένα ή περισσότερα θυγατρικά ιόντα.

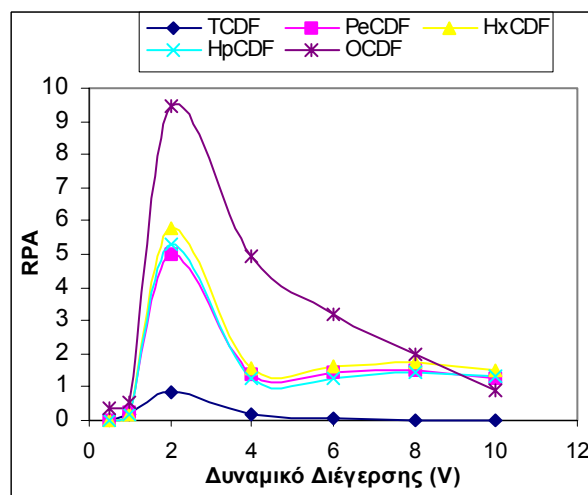
Κατά την πειραματική διαδικασία που περιγράφηκε στην παράγραφο {4.4.1.6} δοκιμάστηκαν οι ακόλουθες επτά τιμές δυναμικού διέγερσης: 0.5V, 1.0V, 2.0V, 4.0V, 6.0V, 8.0V, 10.0V. Ελήφθησαν επτά χρωματογραφήματα, οι κορυφές των οποίων αντιστοιχούν στα μέλη των PCDD και των PCDD-¹³C₁₂, και άλλα επτά, τα οποία περιέχουν τις κορυφές των αντίστοιχων φουρανίων. Για τον προσδιορισμό της βέλτιστης τιμής του δυναμικού διέγερσης χρησιμοποιήθηκε η τιμή της σχετικής επιφάνειας κορυφής RPA, η οποία υπολογίστηκε για κάθε ομόλογη ομάδα των

PCDD/Fs, στα αντίστοιχα επτά χρωματογραφήματα, όπως περιγράφηκε στη παράγραφο {5.1.4}. Στη συνέχεια συσχετίστηκαν οι τιμές της RPA με τις τιμές του δυναμικού διέγερσης, κατά την εφαρμογή των οποίων ελήφθησαν τα αντίστοιχα χρωματογραφήματα. Ως βέλτιστο δυναμικό διέγερσης χαρακτηρίζεται η τιμή που επιφέρει μεγαλύτερες τιμές RPA των μελών PCDD/Fs. Από τα διαγράμματα [$\Delta-3\alpha$] και [$\Delta-3\beta$]), που προέκυψαν κατά τη συσχέτιση της RPA με το δυναμικό διέγερσης φαίνεται ότι η βέλτιστη τιμή δυναμικού είναι στα 2V.

Η συμπεριφορά αυτή είναι δυνατόν να ερμηνευτεί, εάν ληφθεί υπόψη, ότι η τιμή του δυναμικού διέγερσης πρέπει να διατηρείται σε τέτοια επίπεδα ώστε να διεγείρει μεταφορικά τα ιόντα, χωρίς να τα ωθεί να εξέλθουν από τον αναλυτή μαζών. Συνεπώς αναμένεται η απόδοση της περαιτέρω διάσπασης των πρόδρομων ιόντων να αυξάνει μέχρι μία ορισμένη τιμή του δυναμικού διέγερσης, όπου δεν ευνοείται η έξοδος τους από τον αναλυτή (αύξηση RPA) και στη συνέχεια εξαιτίας του γεγονότος ότι η επιπλέον αύξηση του δυναμικού θα ευνοήσει την έξοδο των πρόδρομων ιόντων, τα διαθέσιμα ιόντα για διάσπαση θα είναι λιγότερα. Έτσι σε μεγαλύτερες τιμές δυναμικού από τη βέλτιστη επιλεγμένη, η απόδοση της διάσπασης των πρόδρομων ιόντων, αναφερόμενοι στον αριθμό των αρχικά παγιδευμένων ιόντων, θα μειωθεί (μείωση RPA). Ωστόσο σε μικρότερα, της βέλτιστης τιμής, δυναμικά, η RPA είναι μικρότερη, γεγονός που οφείλεται στην σχετικά μειωμένη διέγερση των ιόντων, η οποία δεν επαρκεί για την αποδοτική διάσπαση τους, κατά τις κρούσεις τους με τα μόρια του αερίου He.



(α)



(β)

$\Delta-3$ Διαγράμματα συσχέτισης της RPA των διοξινών (α) και των φουρανίων (β) με το δυναμικό διέγερσης μέσω συντονισμού

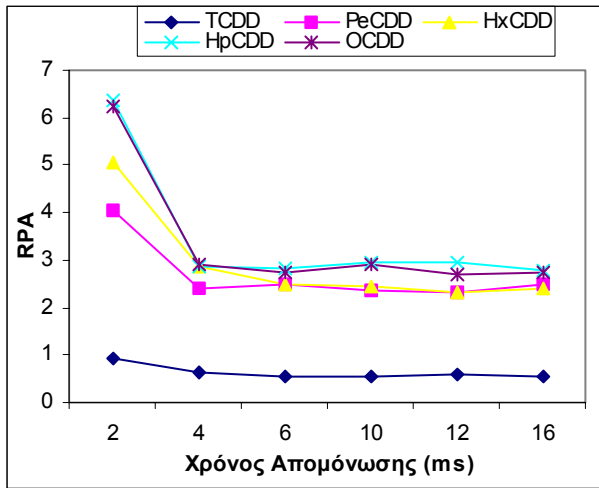
5.1.5 Προσδιορισμός βέλτιστης τιμής χρόνου απομόνωσης

Ο χρόνος απομόνωσης αναφέρεται στη διάρκεια εφαρμογής του δυναμικού απομόνωσης στα πλευρικά ηλεκτρόδια της παγίδας του αναλυτή μαζών. Το συγκεκριμένο δυναμικό δρα, κατά τη διάρκεια του σταδίου απομόνωσης του ιόντος και στις δύο τεχνικές σάρωσης (MS/MS full scan, SRM). Σε συνδυασμό με το βασικό δυναμικό ραδιοσυχνότητας, το δυναμικό απομόνωσης συντελεί στην έξοδο όλων των ιόντων από την παγίδα, εκτός αυτών με την επιλεγμένη μάζα. Ο υπολογισμός του και η εφαρμογή του την κατάλληλη στιγμή γίνονται αυτόματα από το σύστημα δεδομένων. Η προκαθορισμένη, σύμφωνα με τις προδιαγραφές, τιμή του χρόνου απομόνωσης είναι 8 ms, ενώ υπάρχει δυνατότητα ρύθμισης του στο εύρος των τιμών 2–16 ms. Στη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας χρησιμοποιήθηκαν διαδοχικά οι διακριτές τιμές των: 2ms, 4 ms, 6 ms, 10 ms, 12 ms, 16 ms.

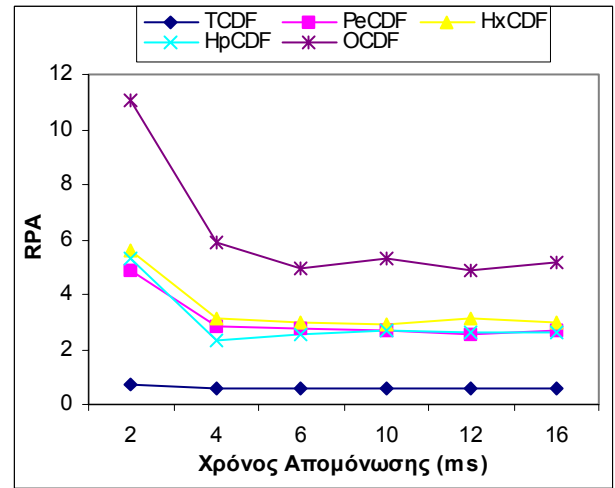
Ελήφθησαν λοιπόν έξι χρωματογραφήματα, οι κορυφές των οποίων αντιστοιχούν στα μέλη των PCDD και των PCDD-¹³C₁₂ και άλλα έξι, τα οποία περιέχουν κορυφές των αντίστοιχων φουρανίων. Για τον προσδιορισμό της βέλτιστης τιμής του χρόνου απομόνωσης υπολογίστηκαν οι τιμές της RPA των ομόλογων ομάδων των PCDD/Fs, σε κάθε χρωματογράφημα και στη συνέχεια συσχετίστηκαν με τις τιμές του χρόνου απομόνωσης, κατά την εφαρμογή των οποίων λήφθηκαν τα αντίστοιχα χρωματογραφήματα. Από τα διαγράμματα ([Δ-4α] και [Δ-4β]), που προέκυψαν φαίνεται ότι η βέλτιστη τιμή του χρόνου απομόνωσης είναι τα 2 ms, καθόσον κατά την εφαρμογή της προκύπτουν οι μεγαλύτερες τιμές της RPA, για όλα τα μέλη των PCDD/Fs. Πρέπει να σημειωθεί ότι στα διαγράμματα παρίστανται συγκεντρωτικά οι τιμές της RPA που υπολογίστηκαν και εξαιτίας της ενιαίας κλίμακας που χρησιμοποιείται, στην περίπτωση των TCDD/Fs, τα οποία βρίσκονται σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις στο πρότυπο διάλυμα, η διαφορά δεν είναι ευκρινής. Το ποσοστό, όμως διαφοροποίησης και για αυτή την περίπτωση είναι χαρακτηριστικό και παρεμφερές με τα αντίστοιχα των υπολοίπων μελών (~45%).

Για τιμές χρόνου μεγαλύτερες της βέλτιστης παρατηρείται αρχικά μείωση της RPA, ενώ στη συνέχεια σταθεροποιείται, ανεξάρτητα της τιμής του χρόνου απομόνωσης. Η παρατηρούμενη τάση ενδέχεται να οφείλεται στην απώλεια των επιλεγμένων πρόδρομων ιόντων στην παγίδα του αναλυτή, όταν το δυναμικό απομόνωσης εφαρμόζεται για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα από αυτό που επαρκεί

για την απομόνωση τους. Οι απώλειες αυτές μπορεί να οφείλονται είτε στην πιθανή έξοδο των ιόντων από τον αναλυτή, είτε στην απώλεια του φορτίου τους κατά τη σύγκρουση με τα τοιχώματα της παγίδας, λόγω της διέγερσης και της επακόλουθης αστάθειας που τους προκαλεί η εφαρμογή του δυναμικού απομόνωσης για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα από το απαιτούμενο για την απομόνωση τους στην παγίδα ιόντων.



(α)



(β)

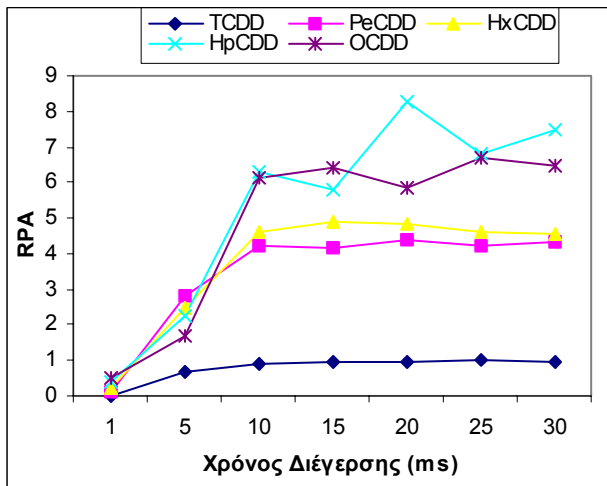
Δ-4 Διαγράμματα συσχέτισης της RPA των διοξινών (α) και των φουρανίων (β) με το χρόνο απομόνωσης

5.1.6 Προσδιορισμός βέλτιστης τιμής χρόνου διέγερσης

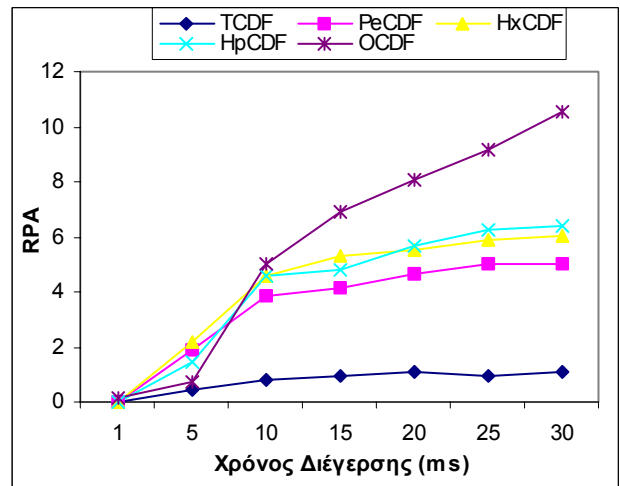
Ο χρόνος διέγερσης αναφέρεται στη χρονική διάρκεια εφαρμογής του δυναμικού (RF) διέγερσης μέσω συντονισμού στα πλευρικά ηλεκτρόδια της παγίδας ιόντων του αναλυτή μαζών. Η προκαθορισμένη, σύμφωνα με τις προδιαγραφές, τιμή του χρόνου διέγερσης είναι τα 15 ms, ενώ υπάρχει δυνατότητα ρύθμισης του, στο εύρος των τιμών 1–30 ms.

Στη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας χρησιμοποιήθηκαν διαδοχικά οι ακόλουθες τιμές του: 1ms, 5ms, 10ms, 15ms, 20ms, 25ms και 30ms. Ελήφθησαν επτά χρωματογραφήματα μελών PCDD και PCDD-¹³₁₂ και επτά αντίστοιχων φουρανίων. Για τον προσδιορισμό της βέλτιστης τιμής του χρόνου διέγερσης υπολογίστηκαν οι τιμές της RPA των ομόλογων ομάδων των PCDD/Fs, σε κάθε χρωματογράφημα και εν συνεχεία συσχετίστηκαν, με τις τιμές του χρόνου, κατά την εφαρμογή των οποίων λήφθηκαν τα αντίστοιχα χρωματογραφήματα. Από τα διαγράμματα [Δ-5α] και [Δ-5β], που προέκυψαν φαίνεται ότι η βέλτιστη τιμή του χρόνου διέγερσης διαφέρει για τις δύο κατηγορίες ενώσεων (PCDD, PCDF).

Στην περίπτωση των φουρανίων παρατηρείται ότι η αύξηση του χρόνου διέγερσης, για τις τιμές που δοκιμάστηκαν, προκαλεί αύξηση της RPA των αντίστοιχων μελών. Η τάση αυτή οφείλεται στην αυξημένη σταθερότητα των φουρανίων, η οποία έχει ως συνέπεια να απαιτείται, για την αποδοτικότερη διάσπαση τους, η εφαρμογή του δυναμικού διέγερσης, για μεγάλο χρονικό διάστημα. Όσον αφορά την περίπτωση των διοξινών, για τις πρώτες τιμές του χρόνου διέγερσης παρατηρείται παρεμφερής τάση με την αντίστοιχη των φουρανίων, αλλά στη συνέχεια για τιμές του χρόνου μεγαλύτερες των 15 ms παρατηρείται ότι η διάρκεια εφαρμογής του δυναμικού διέγερσης δεν επηρεάζει τις τιμές της RPA. Το φαινόμενο αυτό υποδεικνύει τη χαμηλότερη σταθερότητα των διοξινών, συγκρινόμενες με τα φουράνια και καθώς φαίνεται η διαδικασία διάσπασης τους ολοκληρώνεται πολύ νωρίτερα.



(α)



(β)

Δ-5 Διαγράμματα συσχέτισης της RPA των διοξινών (α) και των φουρανίων (β) με το χρόνο διέγερσης

Στη συνέχεια παρατίθενται οι βέλτιστες τιμές όλων των οργανολογικών παραμέτρων που εξετάστηκαν, για κάθε ομόλογη ομάδα των PCDD/Fs ([Π-16]).

Ένωση	q	Θ (°C)	Δ.Δ (V)	X.Α (ms)	X.Δ (ms)
TCDD	0.45	210	2.0	2.0	25.0
PeCDD	0.30	210	2.0	2.0	20.0
HxCDD	0.30	210	2.0	2.0	15.0
HpCDD	0.45	210	2.0	2.0	20.0
OCDD	0.30	210	2.0	2.0	25.0
TCDF	0.30	210	2.0	2.0	30.0
PeCDF	0.45	210	2.0	2.0	30.0
HxCDF	0.45	210	2.0	2.0	30.0
HpCDF	0.45	210	2.0	2.0	30.0
OCDF	0.30	210	2.0	2.0	30.0

Π-16 Βέλτιστες τιμές της παραμέτρου σταθερότητας q, της θερμοκρασία του θαλάμου ιονισμού, του δυναμικού (RF) διέγερσης μέσω συντονισμού, του χρόνου απομόνωσης και του χρόνου διέγερσης για ανάλυση των μελών PCDD/Fs

5.1.7 Προσδιορισμός Ορίου Ανίχνευσης, Γραμμικότητας του ITMS και Αναπαραγωγιμότητας των Μετρήσεων

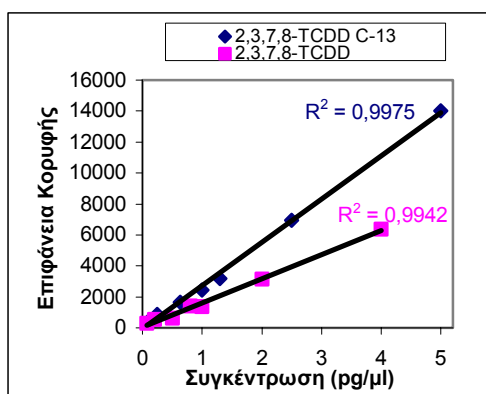
Το όριο ανίχνευσης αντιπροσωπεύει την ελάχιστη δυνατή συγκέντρωση ή ποσότητα μετρούμενου συστατικού, που δύναται να προσδιοριστεί με αξιοπιστία.

Ελήφθησαν δεκαοχτώ χρωματογραφήματα, από τα οποία οι κορυφές των πρώτων εννέα αντιστοιχούν στα μέλη PCDD και των PCDD-¹³C₁₂, ενώ οι κορυφές των υπόλοιπων εννέα αντιστοιχούν στα μέλη των PCDF και των PCDF-¹³C₁₂.

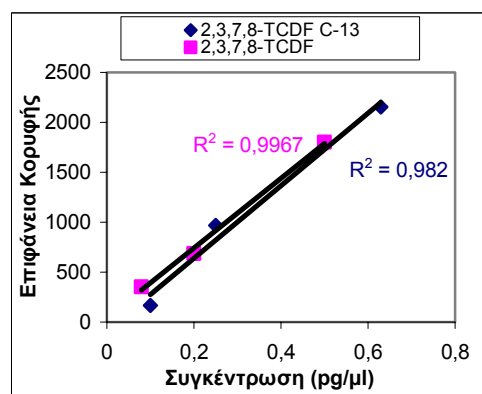
Κριτήριο προσδιορισμού του ορίου ανίχνευσης αποτέλεσε η τιμή του λόγου σήματος προς θόρυβο (S/N), η οποία δεν έπρεπε να υπολείπεται του 6, καθώς και η

ευκρίνεια της κορυφής του χρωματογραφήματος. Με βάση τα κριτήρια αυτά εξετάστηκαν οι κορυφές κάθε χρωματογραφήματος, προσδιορίστηκε ο λόγος (S/N) για κάθε μέλος PCDD/F και PCDD/F-¹³C₁₂, ο οποίος κυμαινόταν μεταξύ των τιμών 6-10 και ακολούθως βρέθηκε ότι το όριο ανίχνευσης του οργάνου για όλα τα μέλη των PCDD/Fs, ήταν 125 fg/μl.

Στη συνέχεια ελέγχθηκε η γραμμικότητα του οργάνου συσχετίζοντας την επιφάνεια της κορυφής συγκεκριμένου μέλους διοξινών ή φουρανίων με τη συγκέντρωση του στο αντίστοιχο διάλυμα. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε για όλα τα μέλη των PCDD/Fs και των PCDD/Fs-¹³C₁₂ και διαπιστώθηκε ότι η γραμμικότητα που παρουσίαζε η επιφάνεια με τη συγκέντρωση ήταν ικανοποιητική για όλα τα μέλη, για συγκεντρώσεις πρότυπων διαλυμάτων μεταξύ 40 pg/μl – 80 fg/μl. Συγκεκριμένα, από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων της γραφικής συσχέτισης προέκυψε συντελεστής συσχέτισης, ο οποίος κυμαινόταν στο εύρος των 0.97–0.99. Συνεπώς, διαπιστώθηκε ότι για μεγάλες συγκεντρώσεις των μελών των PCDD/Fs, ελήφθησαν κορυφές με μεγάλες επιφάνειες. Ακολούθως παρατίθενται διαγράμματα συσχέτισης των πτητικών 2,3,7,8-TCDD/F και 2,3,7,8-TCDD/F-¹³C₁₂ ([Δ-6]) και των μη πτητικών 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD/F, καθώς και των 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD/F-¹³C₁₂ ([Δ-7]).

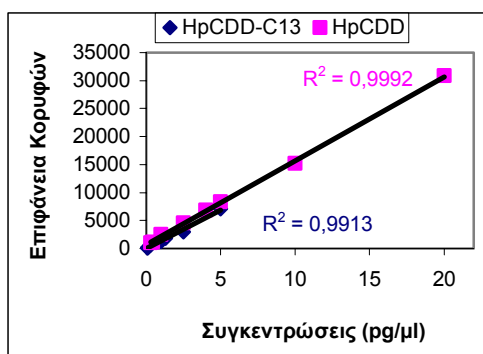


(α)

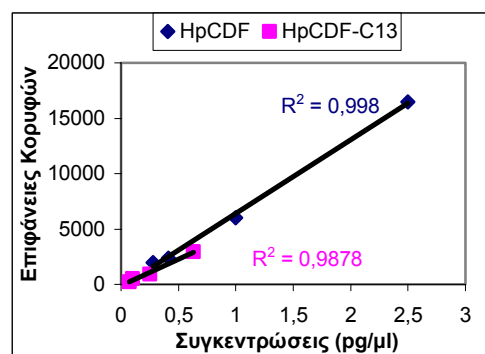


(β)

Δ-6 Διαγράμματα συσχέτισης της επιφάνειας κορυφής με τη συγκέντρωση για τα 2,3,7,8-TCDD/TCDD-¹³C₁₂ (α) και τα 2,3,7,8-TCDF/TCDF-¹³C₁₂ (β), για συγκεντρώσεις 40–0.08pg/μl και 0.5–0.08pg/μl, αντίστοιχα



(γ)



(δ)

Δ-7 Διαγράμματα συσχέτισης της επιφάνειας κορυφής με τη συγκέντρωση για τα 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD/HpCDD-¹³C₁₂ (γ) και τα 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF/HpCDF-¹³C₁₂, (δ) για συγκεντρώσεις 40-0.08pg/μl και 0.5-0.08pg/μl, αντίστοιχα

Όσον αφορά τον προσδιορισμό της αναπαραγωγιμότητας των μετρήσεων, από τα χρωματογραφήματα που ελήφθησαν, εφόσον οι ποσότητες κάθε μέλους ήταν γνωστές, κατόπιν προσδιορισμού της επιφάνειας των αντίστοιχων κορυφών, κατέστη δυνατός ο υπολογισμός των παραγόντων σχετικής απόκρισης RRF κάθε μέλους, για τις έξι διαφορετικές ημέρες. Ο παράγοντας RRF εκφράζεται μέσω της ακόλουθης σχέσης:

$$RRF = \frac{M(IS) \cdot S(X)}{M(X) \cdot S(IS)} \quad [E-5.1.8.1]$$

όπου $M(IS)$ και $S(IS)$, η ποσότητα και η επιφάνεια της κορυφής κάθε μέλους PCDD/Fs-¹³C₁₂, αντίστοιχα και

$M(X)$ και $S(X)$, η ποσότητα και η επιφάνεια της κορυφής κάθε μέλους PCDD/Fs, αντίστοιχα.

Στη συνέχεια υπολογίστηκαν οι σχετικές τυπικές αποκλίσεις (RSD), για τις έξι διαφορετικές τιμές RRF κάθε μέλους, η μέση τιμή των οποίων ήταν 17.4 %. Η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή τους, που αντιστοιχούσε στη 2,3,7,8-TCDD και την 1,2,3,7,8-PeCDD, ήταν 8.5% και 27 %, αντίστοιχα, ενώ στην περίπτωση των φουρανίων η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή του RSD αντιστοιχούσε στο 1,2,3,6,7,8-HxCDF και 2,3,7,8-TCDF και ήταν 4% και 35%, αντίστοιχα.

5.2 ΑΝΑΚΤΗΣΗ–ΤΥΦΛΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

5.2.1 Προσδιορισμός Ανάκτησης Μεθόδου TO-9A – Υπολογισμός Ορίου Ανίχνευσης της Μεθόδου

Για τον υπολογισμό της ανάκτησης της μεθόδου εμπλουτισμού προστέθηκε πρότυπο διάλυμα μελών PCDD/Fs φυσικής προέλευσης, γνωστής συγκέντρωσης, σε φίλτρο και σε προσροφητικό υλικό, τα οποία αποτελούν τμήματα της δειγματοληπτικής διάταξης για την συλλογή του αέρα. Στη συνέχεια ακολουθήθηκαν τα ίδια στάδια εμπλουτισμού, που πρόκειται να εφαρμοστούν κατά την επεξεργασία πραγματικών αέριων δειγμάτων PCDD/Fs. Μετά την ολοκλήρωση του καθαρισμού των εκχυλισμάτων και πριν την ανάλυση τους με το GC/ITMS προστέθηκε σε αυτά εσωτερικό πρότυπο διάλυμα PCDD/Fs-¹³C₁₂, γνωστής συγκέντρωσης, το οποίο αφενός ελέγχει την ευαισθησία του φασματομέτρου μάζας, ενώ αφετέρου χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των τελικών ποσοτήτων PCDD/Fs, φυσικής προέλευσης, που έχουν απομείνει σε κάθε εκχύλισμα μετά την ολοκλήρωση της εκτεταμένης διαδικασίας εμπλουτισμού.

Συγκεκριμένα, σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία που περιγράφηκε στην παράγραφο {4.5.1.5}, από την πρώτη ένεση του πρότυπου διαλύματος που περιείχε μέλη των PCDD/Fs και των PCDD/Fs-¹³C₁₂, λήφθηκε χρωματογράφημα, οι κορυφές του οποίου αντιστοιχούσαν στα μέλη των PCDD και των PCDD-¹³C₁₂. Εφόσον οι ποσότητες κάθε μέλους ήταν γνωστές, μετά τον προσδιορισμό της επιφάνειας των αντίστοιχων κορυφών κατέστη δυνατός ο υπολογισμός του παράγοντα σχετικής απόκρισης, κάθε μέλους σύμφωνα με την εξίσωση [E-5.1.8.1]. Επαναλήφθηκε η ίδια διαδικασία για το χρωματογράφημα που προέκυψε από την τέταρτη ένεση και στη συνέχεια υπολογίστηκε η μέση τιμή του παράγοντα RRF, για τα μέλη των διοξινών. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι τιμές του RRF που προέκυψαν από τα δύο χρωματογραφήματα διέφεραν μεταξύ τους στο δεύτερο δεκαδικό ψηφίο.

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των διοξινών, φυσικής προέλευσης, στο τελικό εκχύλισμα του PUF και του GFF χρησιμοποιήθηκαν οι μέσες τιμές των παραγόντων RRF των διαφόρων μελών, ως προς το εσωτερικό πρότυπο. Πιο συγκεκριμένα, προσδιορίστηκαν με ολοκλήρωση οι επιφάνειες των κορυφών που αντιστοιχούσαν στα μέλη των PCDD και PCDD-¹³C₁₂ και εφόσον οι ποσότητες των

PCDD-¹³C₁₂ μέσα στο τελικό εκχύλισμα ήταν γνωστές, 100–200pg, υπολογίστηκαν οι ποσότητες των PCDD, βάσει της σχέσης:

$$M(X) = \frac{M(IS) \cdot S(X)}{RRF \cdot S(IS)} \quad [E-5.2.1.1]$$

όπου $M(IS)$ και $S(IS)$, η ποσότητα και η επιφάνεια της κορυφής κάθε μέλους PCDDs-¹³C₁₂ του εσωτερικού προτύπου, αντίστοιχα

$M(X)$ και $S(X)$, η τελική ποσότητα στο εκχύλισμα του PUF ή του GFF και η επιφάνεια της κορυφής κάθε μέλους PCDDs, αντίστοιχα και

RRF , η μέση τιμή του παράγοντα σχετικής απόκρισης του αντίστοιχου μέλους PCDDs

Μετά τον υπολογισμό των ποσοτήτων των διοξινών στο τελικό εκχύλισμα του φίλτρου και του προσροφητικού υλικού, υπολογίστηκε η ανάκτηση της μεθόδου TO-9A για κάθε μέλος διοξινών μέσω της σχέσης:

$$\text{Ανάκτηση \%} = \frac{\text{Τελική ποσότητα}}{\text{Αρχική ποσότητα}} \cdot 100\% \quad [E-5.2.1.2]$$

Η αρχική ποσότητα κάθε μέλους διοξινών στο φίλτρο και στο προσροφητικό υλικό πριν υποστούν οποιαδήποτε επεξεργασία ήταν γνωστή.

Με τον ίδιο ακριβώς τρόπο υπολογίστηκε η ανάκτηση της μεθόδου για τα μέλη των φουρανίων, που προστέθηκαν στο φίλτρο και το προσροφητικό υλικό και συμμετείχαν σε όλα τα στάδια εμπλουτισμού. Οι αρχικές και οι τελικές ποσότητες των PCDD/Fs, τιμές ανάκτησης της μεθόδου για κάθε μέλους PCDD/Fs και οι αντίστοιχες μέσες τιμές του παράγοντα συσχέτισης, παρατίθενται στον πίνακα [Π- 17].

Οι τιμές των ανακτήσεων των περισσότερων PCDD/Fs, που υπολογίστηκαν από την προαναφερθείσα διαδικασία, κυμαίνονται μεταξύ 34–84 %, ενώ η μέση τιμή τους ήταν 61%. Εξαιρέση αποτελούν το 2,3,7,8-TCDF, η 2,3,7,8 TCDD και η 1,2,3,7,8-PeCDD, για τα οποία προέκυψαν χαμηλότερες ανακτήσεις στο φίλτρο, καθώς και το 2,3,4,6,7,8 HxCDF, το 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF και το OCDF, για τα οποία υπολογίστηκαν χαμηλότερες, του εύρους, τιμές ανακτήσεων στο προσροφητικό υλικό. Οι χαμηλές τιμές ανάκτησης των συγκεκριμένων μελών, οι οποίες παρατίθενται στον πίνακα [Π-17], υποδεικνύουν ότι κατά τη διάρκεια της διαδικασίας εμπλουτισμού σημειώθηκαν σημαντικές απώλειες για τα μέλη αυτά, με συνέπεια να δυσχεραίνεται η ανίχνευση τους, εξαιτίας των χαρακτηριστικά χαμηλών

συγκεντρώσεων των PCDD/Fs στα πραγματικά δείγματα αέρα. Το συγκεκριμένο πρόβλημα είναι δυνατόν να αντιμετωπιστεί μερικώς και να βελτιωθούν ενδεχομένως αισθητά, τα ποσοστά ανάκτησης της μεθόδου, προσδιορίζοντας σε κάθε στάδιο του εμπλουτισμού τις εκάστοτε απώλειες. Μία τέτοια διεργασία είναι ιδιαίτερα δαπανηρή, όσον αφορά το χρονικό κόστος, αλλά προσδιορίζοντας τα στάδια, όπου υπάρχουν οι μεγαλύτερες απώλειες είναι δυνατόν να βελτιωθεί σημαντικά η πειραματική διαδικασία στο συγκεκριμένο σημείο και επακόλουθα να διευκολυνθεί η ποσοτική μελέτη των δειγμάτων. Η σημαντικότερη συνεισφορά της προτεινόμενης διαδικασίας βελτιστοποίησης αφορά την αξιοπιστία των μετρήσεων, που σχετίζονται με τον προσδιορισμό συγκεντρώσεων ιχνοποσοτήτων.

Ένωσι	Ανάκτηση Μεθόδου PUF %	Ανάκτηση Μεθόδου GFF %	Όριο Ανίχνευσης Μεθόδου (fg/m ³)
2,3,7,8-TCDD	54	24	5
1,2,3,7,8-PeCDD	64	33	4
1,2,3,4,7,8-HxCDD	72	51	4
1,2,3,6,7,8-HxCDD	80	45	4
1,2,3,7,8,9-HxCDD	84	57	4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	45	60	5
OCDD	74	77	3
2,3,7,8-TCDF	52	16	5
1,2,3,7,8-PeCDF	69	45	4
2,3,4,7,8-PeCDF	44	38	6
1,2,3,4,7,8-HxCDF	34	67	5
1,2,3,6,7,8-HxCDF	60	83	4
1,2,3,7,8,9-HxCDF	41	38	7
2,3,4,6,7,8-HxCDF	17	46	5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	72	84	3
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	20	77	3
OCDF	15	78	3

Π- 17 Τιμές ανάκτησης της μεθόδου TO-9A για τα μέλη PCDD/Fs στα εκχυλίσματα των PUF και GFF και όριο ανίχνευσης της μεθόδου

Μετά τον προσδιορισμό της ανάκτησης της μεθόδου, κατέστη εφικτός ο υπολογισμός του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου. Χρησιμοποιώντας τις τιμές του ορίου ανίχνευσης του οργάνου, που προσδιορίστηκαν για κάθε μέλος, και θεωρώντας ότι ο τελικός όγκος του δείγματος πριν την ένεση στο GC/ITMS είναι 20μl υπολογίστηκε αρχικά, η ποσότητα κάθε μέλους PCDD/Fs, που πρέπει να βρίσκεται στο τελικό έκλουσμα πριν την ένεση. Στη συνέχεια λαμβάνοντας υπόψη την ανάκτηση της μεθόδου για κάθε μέλος, υπολογίστηκε η αρχική ποσότητα τους στο δείγμα πριν υποστεί οποιαδήποτε διαδικασία εμπλουτισμού. Τέλος θεωρώντας ότι οι αρχικές αυτές ποσότητες περιέχονται σε όγκο αέρα 974 m³, υπολογίστηκαν οι αρχικές συγκεντρώσεις των PCDD/Fs, στις οποίες πρέπει να βρίσκονται ώστε να

ανιχνευθούν από το GC/ITMS. Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου, που υπολογίστηκε με τον τρόπο αυτό, έχει μέση τιμή 4 fg/m^3 , ενώ το εύρος διακύμανσης του είναι $3\text{--}7 \text{ fg/m}^3$. Οι τιμές του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου, για κάθε συγκεκριμένο μέλος των PCDD/Fs, παρατίθενται στον πίνακα [Π-17].

5.2.2 Προσδιορισμός συγκεντρώσεων PCDD/Fs σε τυφλά δείγματα

Η πρώτη ένεση που έγινε κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, που περιγράφηκε στην παράγραφο {4.5.2}, αποσκοπούσε στον έλεγχο του διαλύτη για την περαιτέρω χρήση του σε διάφορα στάδια εμπλουτισμού. Ο διαλύτης που ελέγχθηκε ήταν το τολουόλιο (Merck, Lichrosolve), ο οποίος μειονεκτεί στην καθαρότητα σε σύγκριση με τον τύπο του τολουολίου (Merck, Suprasolve) που χρησιμοποιούταν πρωτίτερα, αλλά χαρακτηρίζεται από χαμηλότερο κόστος. Από το χρωματογράφημα που λήφθηκε διαπιστώθηκε ότι δεν υπήρχαν συστατικά, στο διαλύτη, που να παρεμποδίζουν την ανάλυση των PCDD/Fs και συνεπώς θεωρήθηκε ασφαλής η χρήση του για περαιτέρω αναλύσεις.

Στη συνέχεια από τα τρία χρωματογραφήματα που ελήφθησαν ακολούθως προσδιορίστηκαν οι ποσότητες των PCDD/Fs, στο έκλουσμα του φίλτρου και του προσροφητικού υλικού, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο του παράγοντα σχετικής απόκρισης, RRF, ο οποίος υπολογίστηκε για κάθε μέλος PCDD/Fs από το τρίτο χρωματογράφημα, όπως περιγράφηκε στην παράγραφο {4.5.1.5}. Το άθροισμα των ποσοτήτων των PCDDs, που βρέθηκαν στο τυφλό δείγμα του προσροφητικού υλικού και του φίλτρου ήταν 1.5 pg και 4 pg , αντίστοιχα, με ισχυρότερη συνεισφορά και στις δύο περιπτώσεις την ποσότητα που υπολογίστηκε για τη OCDD, η οποία ήταν 1 pg και 3 pg , αντίστοιχα. Επίσης το άθροισμα των ποσοτήτων των φουρανίων που βρέθηκε στο τυφλό δείγμα του προσροφητικού υλικού και του φίλτρου ήταν 1.7 pg και 2.5 pg , με ισχυρότερη συνεισφορά στην πρώτη περίπτωση την ποσότητα που υπολογίστηκε για το 2,3,4,7,8-PeCDF, που ήταν 1 pg , ενώ στη δεύτερη περίπτωση την ποσότητα που υπολογίστηκε για το 1,2,3,7,8,9-HxCDF, η οποία ήταν 1.54 pg . Οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων ενώσεων, που προσδιορίστηκαν στα τυφλά δείγματα ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου.

5.3 PCDD/Fs ΣΤΟΝ ΑΕΡΑ

5.3.1 Ανάλυση Δειγμάτων Αέρα

Από τα χρωματογραφήματα που ελήφθησαν, κατά την ανάλυση των δειγμάτων, σε δύο από αυτά υπήρχαν κορυφές που αντιστοιχούσαν σε διοξίνες, οι οποίες βρίσκονταν στα τελικά εκλούσματα του PUF και του GFF, ενώ στα άλλα δύο βρέθηκαν κορυφές που αντιστοιχούσαν σε φουράνια, τα οποία περιέχονταν στα τελικά εκλούσματα των PUF και GFF. Επιπρόσθετα λήφθηκε, για κάθε κατηγορία ενώσεων, ένα χρωματογράφημα πρότυπου διαλύματος, προκειμένου να προσδιοριστεί ο παράγοντας RRF. Στη συνέχεια υπολογίστηκαν οι επιφάνειες των κορυφών, κάθε χρωματογραφήματος και εφόσον οι συγκεντρώσεις των μελών των PCDD/Fs και των PCDD/Fs-¹³C₁₂, στο πρότυπο διάλυμα ήταν γνωστές, υπολογίστηκε ο παράγοντας RRF για κάθε μέλος PCDD/Fs σύμφωνα με τη σχέση [E-5.1.8.1]. Ακολούθως πραγματοποιήθηκε ο ποσοτικός προσδιορισμός των διοξινών και των φουρανίων, βάσει της σχέσης [E-5.2.1.1], στα εκλούσματα του φίλτρου και του προσροφητικού υλικού κάθε δείγματος, εφόσον η ποσότητα των αντίστοιχων επισημασμένων μελών, στο εσωτερικό πρότυπο διάλυμα που προστέθηκε σε αυτά πριν την εκχύλιση τους, ήταν γνωστή, με εύρος κύμανσης 300–600pg/μl.

5.3.2 1^ο Δείγμα–Σταθμός Πυροσβεστικής Υπηρεσίας

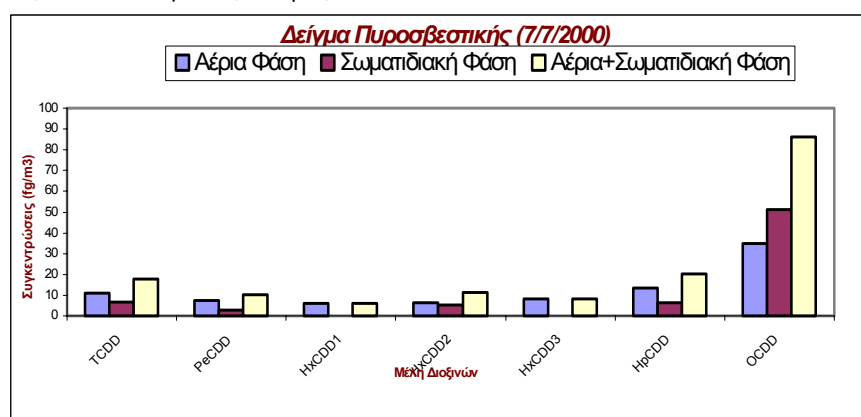
Τον προσδιορισμό των ποσοτήτων των μελών PCDD/Fs, στα τελικά εκλούσματα του PUF και του GFF, ακολούθησε ο υπολογισμός των συγκεντρώσεων τους, λαμβάνοντας υπόψη ότι ο όγκος του αέρα που περιείχε τις ποσότητες αυτές ήταν 856 m³. Στον πίνακα [Π-18], που ακολουθεί παρατίθενται οι συγκεντρώσεις των PCDD/Fs στην αέρια (PUF) και σωματιδιακή φάση (GFF) της ατμόσφαιρας. Παρατίθενται επίσης διαγράμματα ([Δ-8], [Δ-9]) συγκεντρώσεων των PCDDs και PCDFs στις δύο φάσεις της ατμόσφαιρας, στο κέντρο του Ηρακλείου.

Εφόσον, τα μέλη των διοξινών και των φουρανίων χαρακτηρίζονται από διαφορετικά επίπεδα τοξικότητας, οι συγκεντρώσεις κάθε μέλους εκφράστηκαν σε ισοδύναμα τοξικότητας (TEQs). Τα TEQs συσχετίζουν την τοξικότητα όλων των μελών διοξινών και φουρανίων με την αντίστοιχη του 2,3,7,8-TCDD, το οποίο

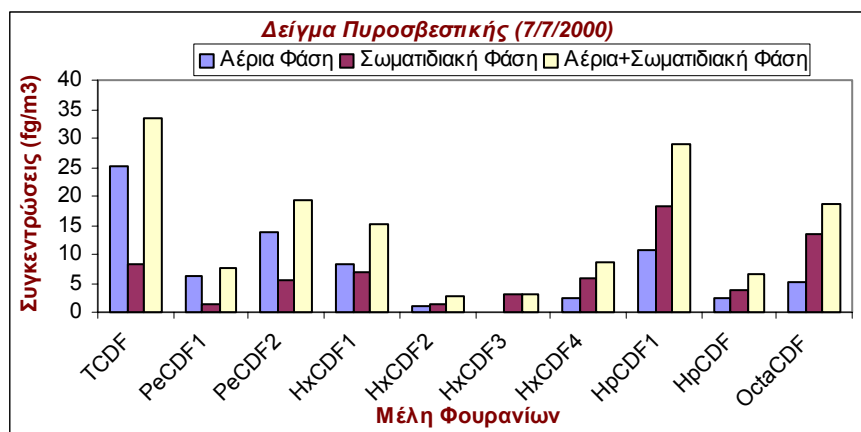
θεωρείται το τοξικότερο μέλος της οικογένειας των διοξινών. Τα ισοδύναμα τοξικότητας υπολογίστηκαν πολλαπλασιάζοντας την τιμή της συνολικής συγκέντρωσης, που υπολογίστηκε για κάθε μέλος στην περιοχή δειματοληψίας, με τον αντίστοιχο παράγοντα ισοδύναμων τοξικότητας (TEFs) και οι τιμές τους παρατίθενται στον πίνακα [Π-18]. Οι παράγοντες TEFs είναι γνωστοί για κάθε μέλος των PCDD/Fs που εξετάστηκαν στο δείγμα και παρατέθηκαν στην παράγραφο {1.2}, στον πίνακα [Π-2].

Ένωση	Συγκεντρώσεις Αέριας Φάσης (fg/m ³)	Συγκεντρώσεις Σωματ/κής Φάσης (fg/m ³)	Συνολικές Συγκεντρώσεις (fg/m ³)	Ισοδύναμα Τοξικότητας (TEQs) (fg/m ³)
2,3,7,8-TCDD	11	7	18	18
1,2,3,7,8-PeCDD	8	3	11	5
1,2,3,4,7,8-HxCDD(1)	6	0	6	1
1,2,3,6,7,8-HxCDD(2)	6	5	11	1
1,2,3,7,8,9-HxCDD(3)	8	0	8	1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	14	7	21	0
OCDD	35	51	86	0
ΣCl ₄ -Cl ₈ DDs	88	73	161	26
2,3,7,8-TCDF	25	8	33	3
1,2,3,7,8-PeCDF(1)	6	1	7	4
2,3,4,7,8-PeCDF(2)	14	6	20	1
1,2,3,4,7,8-HxCDF(1)	8	7	15	2
1,2,3,6,7,8-HxCDF(2)	1	2	3	0
1,2,3,7,8,9-HxCDF(3)	0	3	3	0
2,3,4,6,7,8-HxCDF(4)	3	6	9	1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF(1)	11	18	29	0
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF(2)	3	4	7	0
OCDF	5	14	19	0
ΣCl ₄ -Cl ₈ DFs	76	69	145	12

Π-18 Συγκεντρώσεις των PCDD/Fs στην αέρια και στη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας, συνολικές συγκεντρώσεις και ισοδύναμα τοξικότητας



Δ-8 Απεικόνιση συνολικών, καθώς και των επιμέρους σε κάθε φάση της ατμόσφαιρας, συγκεντρώσεων των μελών των Διοξινών στο δείγμα, που συλλέχθηκε στην Πυροσβεστική υπηρεσία



Δ-9 Απεικόνιση συνολικών, καθώς και των επιμέρους σε κάθε φάση της ατμόσφαιρας, συγκεντρώσεων των μελών των Φουρανίων στο δείγμα, που συλλέχθηκε στην Πυροσβεστική υπηρεσία

5.3.3 2^ο Δείγμα-Θησείο

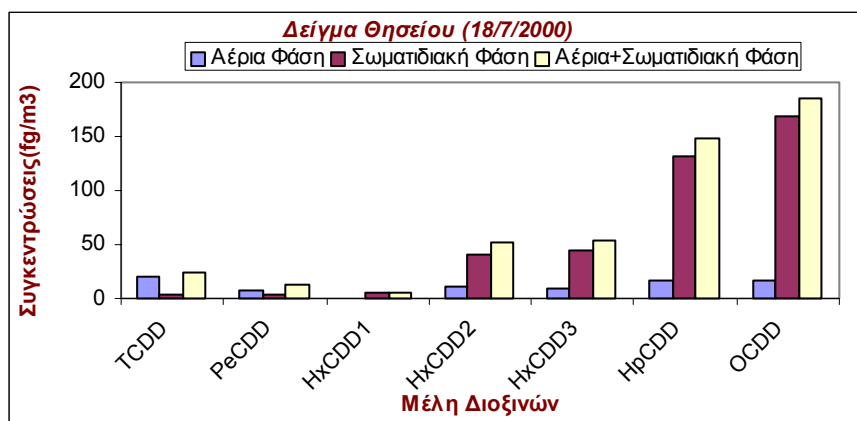
Ως δεύτερο προς ανάλυση δείγμα, για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας των PCDD/Fs στην αέρια και τη σωματιδιακή φάση, επιλέχθηκε ο όγκος αέρα (916 m³) που συλλέχθηκε στην περιοχή του Θησείου. Στον πίνακα [Π-19] παρατίθενται οι τιμές των συνολικών συγκεντρώσεων των διοξινών και των φουρανίων, καθώς και οι επιμέρους τιμές τους σε κάθε φάση, οι οποίες απεικονίζονται στα διαγράμματα [Δ-10] και [Δ-11].

Όπως ακριβώς συνέβη στην περίπτωση του πρώτου δείγματος, υπολογίστηκαν, με τον ίδιο ακριβώς τρόπο, τα ισοδύναμα τοξικότητας κάθε μέλους των PCDD/Fs που αναλύθηκαν στο δείγμα του Θησείου, τα οποία παρατίθενται στον πίνακα [Π-19]

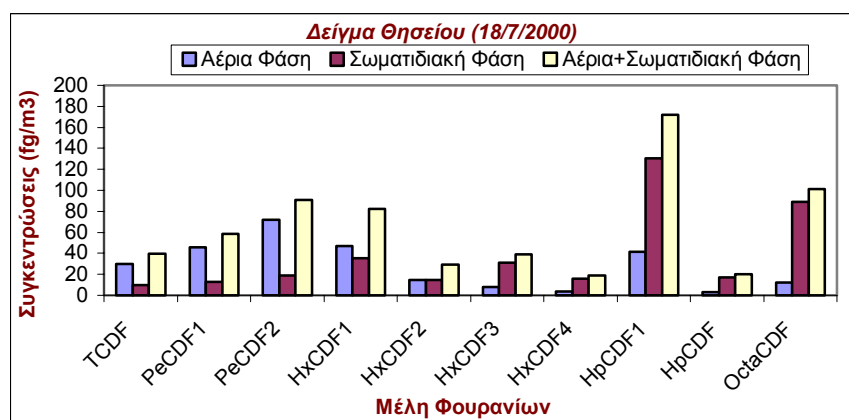
Ένωση	Συγκεντρώσεις Αέριας Φάσης (fg/m ³)	Συγκεντρώσεις Σωματ/κης Φάσης (fg/m ³)	Συνολικές συγκεντρώσεις (fg/m ³)	Ισοδύναμα Τοξικότητας (TEQs) (fg/m ³)
2,3,7,8-TCDD	21	4	25	25
1,2,3,7,8-PeCDD	8	5	13	7
1,2,3,4,7,8-HxCDD(1)	0	5	5	1
1,2,3,6,7,8-HxCDD(2)	11	41	52	5
1,2,3,7,8,9-HxCDD(3)	9	45	54	5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	17	131	148	2
OCDD	17	168	185	0
ΣCl ₄ -Cl ₈ DDs	83	399	482	45
2,3,7,8-TCDF	30	10	40	4
1,2,3,7,8-PeCDF(1)	46	13	59	30
2,3,4,7,8-PeCDF(2)	72	19	91	5
1,2,3,4,7,8-HxCDF(1)	47	35	82	8
1,2,3,6,7,8-HxCDF(2)	14	15	29	3

Ένωση	Συγκεντρώσεις Αέριας Φάσης (fg/m ³)	Συγκεντρώσεις Σωματ/κής Φάσης (fg/m ³)	Συνολικές συγκεντρώσεις (fg/m ³)	Ισοδύναμα Τοξικότητας (TEQs) (fg/m ³)
1,2,3,7,8,9-HxCDF(3)	8	31	39	4
2,3,4,6,7,8-HxCDF(4)	3	16	19	2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF(1)	41	131	172	2
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF(2)	3	17	20	0
OCDF	13	89	102	0
ΣCl ₄ -Cl ₈ DFs	277	376	653	58

Π-19 Συγκεντρώσεις των PCDD/Fs στην αέρια και στη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας, συνολικές συγκεντρώσεις και ισοδύναμα τοξικότητας



Δ-10 Απεικόνιση συγκεντρώσεων των μελών των Διοξινών στο δείγμα που συλλέχθηκε στο Θησείο



Δ-11 Απεικόνιση συγκεντρώσεων των μελών των Φουρανίων στο δείγμα που συλλέχθηκε στο Θησείο

5.3.4 3^ο Δείγμα-Πεντέλη

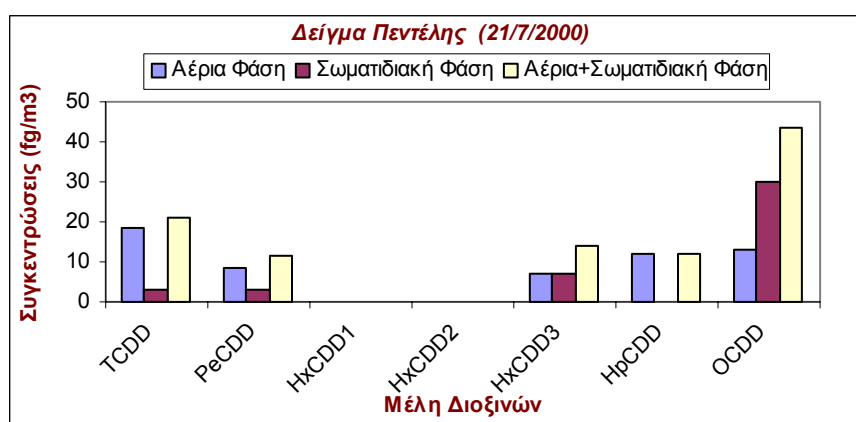
Στη δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε στην Πεντέλη, συλλέχθηκαν 1052 m³ αέρα, για την περαιτέρω ανάλυση των PCDD/Fs. Χρησιμοποιώντας την τιμή αυτή υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις τους στην αέρια και τη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας, οι οποίες παρατίθενται στον πίνακα [Π-20], μαζί με τις συνολικές τους

συγκεντρώσεις. Παρατίθενται επίσης διαγράμματα ([Δ-12], [Δ-13]), στα οποία απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις αυτές στην ατμόσφαιρα, στην περιοχή της Πεντέλης.

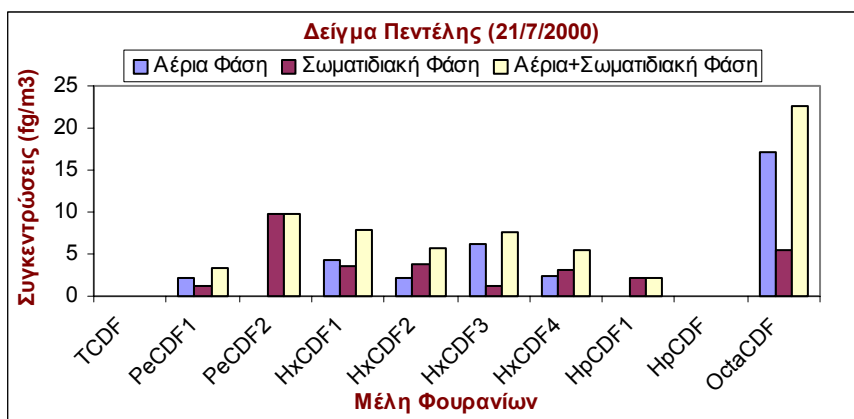
Στη συνέχεια υπολογίστηκαν τα ισοδύναμα τοξικότητας κάθε μέλους των PCDD/Fs, που αναλύθηκαν στο δείγμα της Πεντέλης, πολλαπλασιάζοντας τις συνολικές συγκεντρώσεις τους με τους αντίστοιχους παράγοντες τοξικότητας και οι τιμές που υπολογίστηκαν περιέχονται στον πίνακα [Π-20]

Ένωση	Συγκεντρώσεις Αέριας Φάσης (fg/m ³)	Συγκεντρώσεις Σωματ/κης Φάσης (fg/m ³)	Συνολικές συγκεντρώσεις (fg/m ³)	Ισοδύναμα Τοξικότητας (TEQs) (fg/m ³)
2,3,7,8-TCDD	18	3	21	21
1,2,3,7,8-PeCDD	8	3	11	6
1,2,3,4,7,8-HxCDD(1)	0	0	0	0
1,2,3,6,7,8-HxCDD(2)	0	0	0	0
1,2,3,7,8,9-HxCDD(3)	7	7	14	1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	12	0	12	0
OCDD	13	30	43	0
ΣCl ₄ -Cl ₈ DDs	58	43	101	28
2,3,7,8-TCDF	0	0	0	0
1,2,3,7,8-PeCDF(1)	2	1	3	2
2,3,4,7,8-PeCDF(2)	0	10	10	1
1,2,3,4,7,8-HxCDF(1)	4	4	8	1
1,2,3,6,7,8-HxCDF(2)	2	4	6	1
1,2,3,7,8,9-HxCDF(3)	6	1	7	1
2,3,4,6,7,8-HxCDF(4)	2	3	5	1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF(1)	0	2	2	0
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF(2)	0	0	0	0
OCDF	17	5	22	0
ΣCl ₄ -Cl ₈ DFs	33	30	63	7

Π-20 Συγκεντρώσεις των PCDD/Fs στην αέρια και στη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας, συνολικές συγκεντρώσεις και ισοδύναμα τοξικότητας



Δ-12 Απεικόνιση συγκεντρώσεων των μελών των Διοξινών στο δείγμα, που συλλέχθηκε στην Πεντέλη



Δ-13 Απεικόνιση συγκεντρώσεων των μελών των Φουρανίων στο δείγμα, που συλλέχθηκε στην Πεντέλη

5.3.5 4^ο Δείγμα-Υμηττός

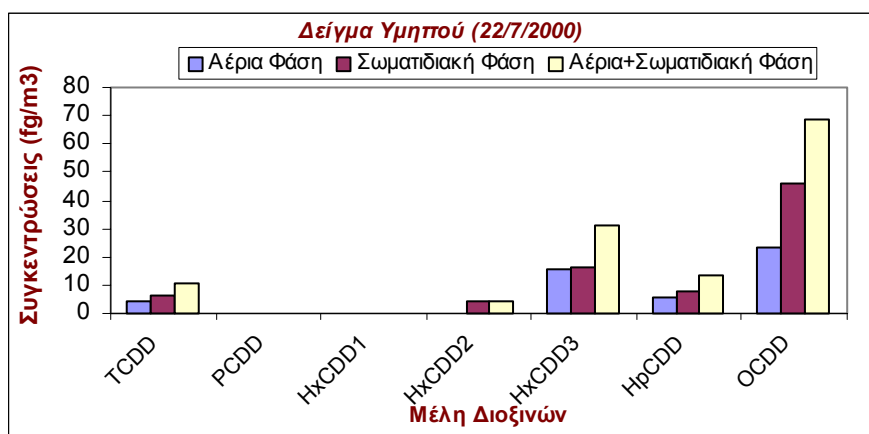
Προκειμένου να αναλυθούν οι PCDD/Fs στο ύψωμα του Υμηττού, συλλέχθηκαν 965 m³ αέρα, βάσει της τιμής αυτής υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις των PCDD/Fs στην αέρια και τη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας. Ακολούθως, παρατίθεται πίνακας ([Π-21]) με τις τιμές αυτές, καθώς και διαγράμματα ([Δ-14], [Δ-15]), στα οποία απεικονίζονται τόσο οι συνολικές, όσο και οι επιμέρους συγκεντρώσεις κάθε φάσης, διοξινών και φουρανίων στον αέρα της περιοχής του Υμηττού.

Ακολούθησε ο υπολογισμός των ισοδύναμων τοξικότητας κάθε μέλους των PCDD/Fs, που αναλύθηκαν στο δείγμα του Υμηττού, των οποίων οι τιμές παρατίθενται στον πίνακα [Π-21].

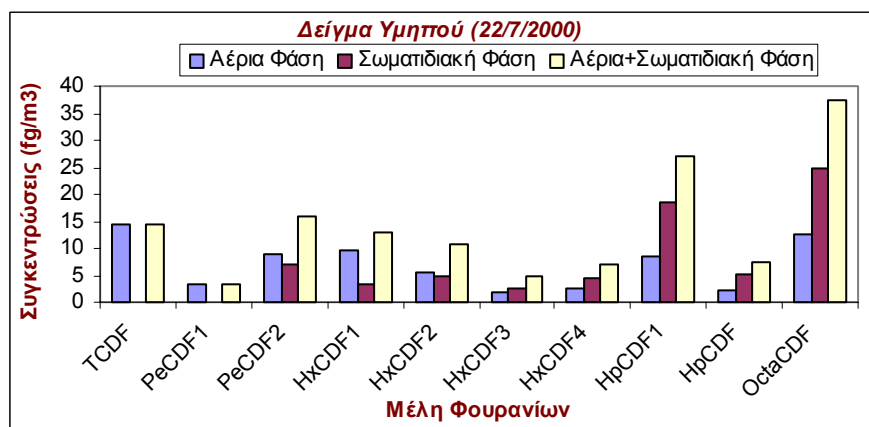
Ένωση	Συγκεντρώσεις Αέριας Φάσης (fg/m ³)	Συγκεντρώσεις Σωματ/κης Φάσης (fg/m ³)	Συνολικές συγκεντρώσεις (fg/m ³)	Ισοδύναμα Τοξικότητας (TEQs) (fg/m ³)
2,3,7,8-TCDD	4	7	11	11
1,2,3,7,8-PeCDD	0	0	0	0
1,2,3,4,7,8-HxCDD(1)	0	0	0	0
1,2,3,6,7,8-HxCDD(2)	0	4	4	0
1,2,3,7,8,9-HxCDD(3)	16	16	32	3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	6	8	14	0
OCDD	23	46	69	0
ΣCl ₄ -Cl ₈ DDs	49	81	130	14
2,3,7,8-TCDF	14	0	14	1
1,2,3,7,8-PeCDF(1)	4	0	4	2
2,3,4,7,8-PeCDF(2)	9	7	16	1
1,2,3,4,7,8-HxCDF(1)	10	3	13	1
1,2,3,6,7,8-HxCDF(2)	6	5	11	1
1,2,3,7,8,9-HxCDF(3)	2	3	5	1
2,3,4,6,7,8-HxCDF(4)	3	4	7	1

Ένωση	Συγκεντρώσεις Αέριας Φάσης (fg/m ³)	Συγκεντρώσεις Σωματ/κής Φάσης (fg/m ³)	Συνολικές συγκεντρώσεις (fg/m ³)	Ισοδύναμα Τοξικότητας (TEQs) (fg/m ³)
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF(1)	8	19	27	0
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF(2)	2	5	7	0
OCDF	13	25	38	0
ΣCl ₄ -Cl ₈ DFs	71	71	142	8

Π-21 Συγκεντρώσεις των PCDD/Fs στην αέρια και στη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας, συνολικές συγκεντρώσεις και ισοδύναμα τοξικότητας



Δ-14 Απεικόνιση συγκεντρώσεων των μελών των Διοξινίων στο δείγμα που συλλέχθηκε στον Υμηττό



Δ-15 Απεικόνιση συγκεντρώσεων των μελών των Φουρανίων στο δείγμα που συλλέχθηκε στον Υμηττό

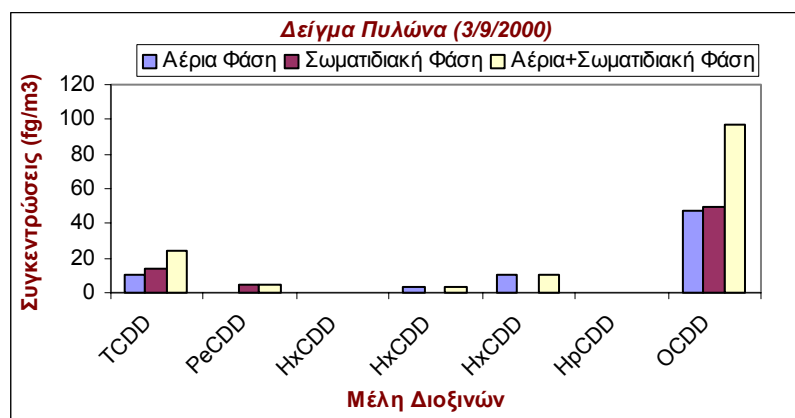
5.3.6 5^ο Δείγμα-Πανεπιστήμιο Ηρακλείου

Στη δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε στον Πυλώνα του Πανεπιστημίου, στα κτίρια της Κνωσού, συλλέχθηκαν 967 m³ αέρα, αποσκοπώντας στην ανάλυση των PCDD/Fs. Με βάση την τιμή αυτή υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις τους στη αέρια και τη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας, οι οποίες παρατίθενται στον πίνακα [Π-22] μαζί με τις τιμές των συνολικών συγκεντρώσεων και απεικονίζονται

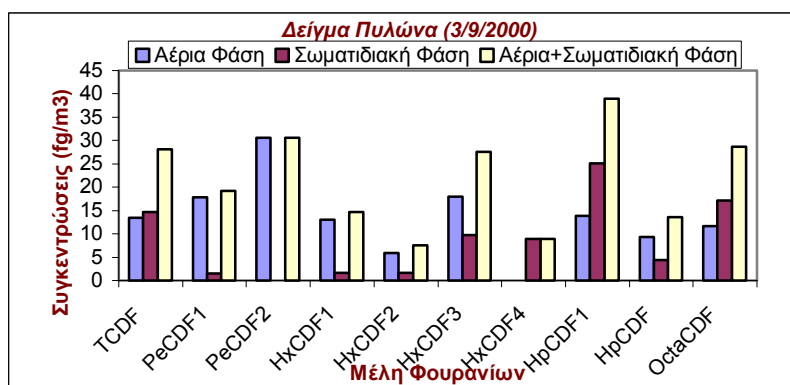
στα διαγράμματα [Δ-16] και [Δ-17]. Ακολούθως, υπολογίστηκαν τα ισοδύναμα τοξικότητας κάθε μέλους διοξινών και φουρανίων, που αναλύθηκαν στο πέμπτο δείγμα και οι τιμές τους παρατίθενται στον πίνακα [Π-22].

Ένωση	Συγκεντρώσεις Αέριας Φάσης (fg/m ³)	Συγκεντρώσεις Σωματικής Φάσης (fg/m ³)	Συνολικές συγκεντρώσεις (fg/m ³)	Ισοδύναμα Τοξικότητας (TEQs) (fg/m ³)
2,3,7,8-TCDD	11	13	24	24
1,2,3,7,8-PeCDD	0	4	4	2
1,2,3,4,7,8-HxCDD(1)	0	0	0	0
1,2,3,6,7,8-HxCDD(2)	3	0	3	0
1,2,3,7,8,9-HxCDD(3)	10	0	10	1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0	0	0	0
OCDD	47	50	97	0
ΣCl ₄ -Cl ₈ DDs	71	67	138	27
2,3,7,8-TCDF	14	15	29	3
1,2,3,7,8-PeCDF(1)	18	1	19	10
2,3,4,7,8-PeCDF(2)	31	0	31	2
1,2,3,4,7,8-HxCDF(1)	13	2	15	2
1,2,3,6,7,8-HxCDF(2)	6	2	8	1
1,2,3,7,8,9-HxCDF(3)	18	10	28	3
2,3,4,6,7,8-HxCDF(4)	0	9	9	1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF(1)	14	25	39	0
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF(2)	9	4	13	0
OCDF	12	17	29	0
ΣCl ₄ -Cl ₈ DFs	135	85	220	22

Π-22 Συγκεντρώσεις των PCDD/Fs στην αέρια και στη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας, συνολικές συγκεντρώσεις και ισοδύναμα τοξικότητας



Δ-16 Απεικόνιση συγκεντρώσεων των μελών των Διοξινών στο δείγμα, που συλλέχθηκε στο Πυλώνα του Πανεπιστημίου



Δ-17 Απεικόνιση συγκεντρώσεων των μελών των Φουρανίων στο δείγμα, που συλλέχθηκε στο Πυλώνα του Πανεπιστημίου

5.3.7 6^ο Δείγμα-Φινοκαλιά

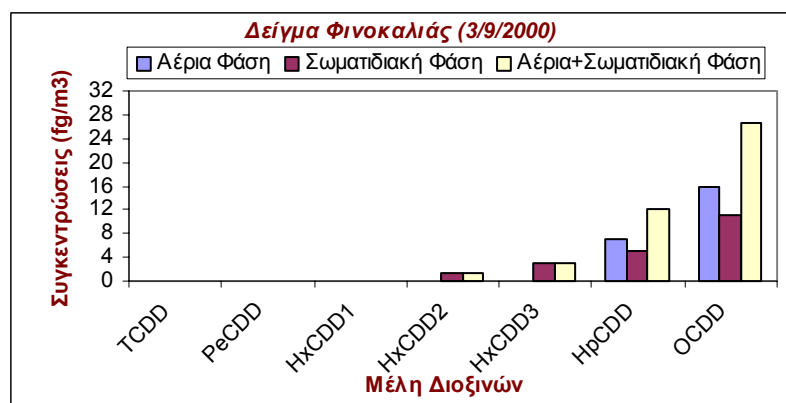
Οι συγκεντρώσεις των PCDD/Fs στην αέρια και τη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας στην περιοχή της Φινοκαλιάς υπολογίστηκαν λαμβάνοντας υπόψη ότι κατά τη δειγματοληψία συλλέχθηκαν 1120 m³ αέρα. Ακολούθως παρατίθεται πίνακας ([Π-23]) που περιέχει τις τιμές αυτές, καθώς και τα αντίστοιχα διαγράμματα ([Δ-18], [Δ-19]), όπου απεικονίζονται οι συνολικές, καθώς και οι επιμέρους συγκεντρώσεις των PCDD/Fs στις δύο φάσεις του αέρα, στην περιοχή αυτή.

Στη συνέχεια υπολογίστηκαν τα ισοδύναμα τοξικότητας κάθε μέλους των PCDD/Fs, που αναλύθηκαν στο πρώτο δείγμα της Φινοκαλιάς, πολλαπλασιάζοντας τις συνολικές συγκεντρώσεις τους με τους αντίστοιχους παράγοντες τοξικότητας. Οι τιμές που υπολογίστηκαν αναφέρονται στον πίνακα ([Π-23]).

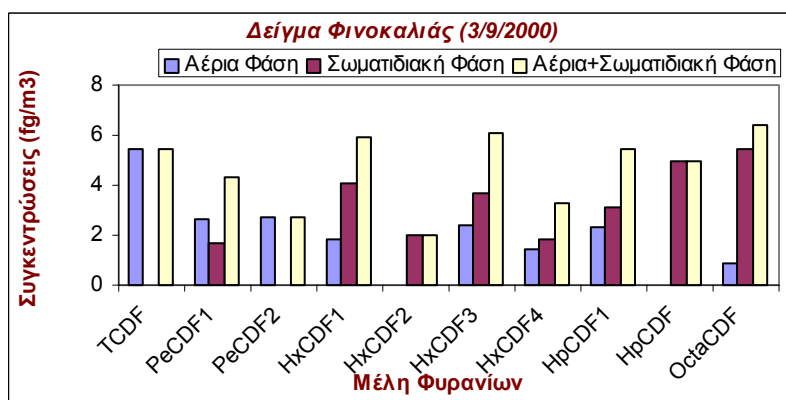
Ένωση	Συγκεντρώσεις Αέριας Φάσης (fg/m ³)	Συγκεντρώσεις Σωματ/κης Φάσης (fg/m ³)	Συνολικές συγκεντρώσεις (fg/m ³)	Ισοδύναμα Τοξικότητας (TEQs) (fg/m ³)
2,3,7,8-TCDD	0	0	0	0
1,2,3,7,8-PeCDD	0	0	0	0
1,2,3,4,7,8-HxCDD(1)	0	0	0	0
1,2,3,6,7,8-HxCDD(2)	0	1	1	0
1,2,3,7,8,9-HxCDD(3)	0	2	2	0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	7	5	12	0
OCDD	16	11	27	0
ΣCl ₄ -Cl ₈ DDs	23	19	42	0
2,3,7,8-TCDF	5	0	5	0
1,2,3,7,8-PeCDF(1)	3	2	5	3
2,3,4,7,8-PeCDF(2)	3	0	3	0
1,2,3,4,7,8-HxCDF(1)	2	4	6	1
1,2,3,6,7,8-HxCDF(2)	0	2	2	0

Ένωση	Συγκεντρώσεις Αέριας Φάσης (fg/m ³)	Συγκεντρώσεις Σωματ/κής Φάσης (fg/m ³)	Συνολικές συγκεντρώσεις (fg/m ³)	Ισοδύναμα Τοξικότητας (TEQs) (fg/m ³)
1,2,3,7,8,9-HxCDF(3)	2	4	6	1
2,3,4,6,7,8-HxCDF(4)	1	2	3	0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF(1)	2	3	5	0
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF(2)	0	5	5	0
OCDF	1	5	6	0
ΣCl ₄ -Cl ₈ DFs	19	27	46	5

Π-23 Συγκεντρώσεις των PCDD/Fs στην αέρια και στη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας, συνολικές συγκεντρώσεις και ισοδύναμα τοξικότητας



Δ-18 Απεικόνιση συγκεντρώσεων των μελών των Διοξινών στο πρώτο δείγμα, που συλλέχθηκε στη Φινοκαλιά



Δ-19 Απεικόνιση συγκεντρώσεων των μελών των Φουρανίων στο πρώτο δείγμα, που συλλέχθηκε στη Φινοκαλιά

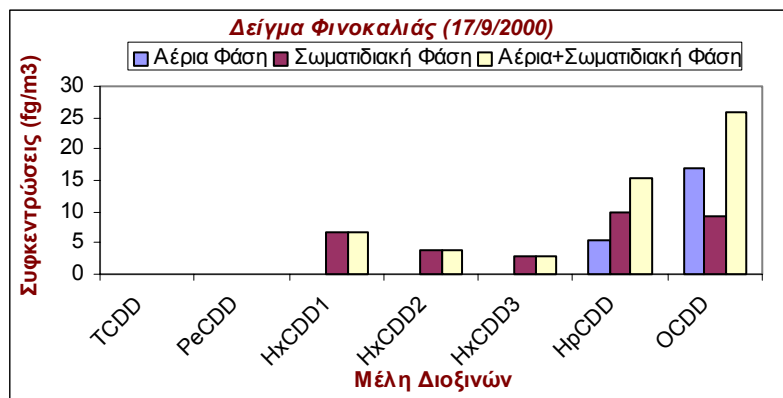
5.3.8 7^ο Δείγμα-Φινοκαλιά

Ο όγκος του αέρα που συλλέχθηκε, αποσκοπώντας στην δεύτερη ανάλυση των PCDD/Fs στην περιοχή της Φινοκαλιάς, ήταν 859 m³. Με βάση την τιμή αυτή υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις τους στην αέρια και τη σωματιδιακή φάση, οι οποίες φαίνονται στον πίνακα [Π-24], συμπαρατιθέμενες με τις τιμές των συνολικών

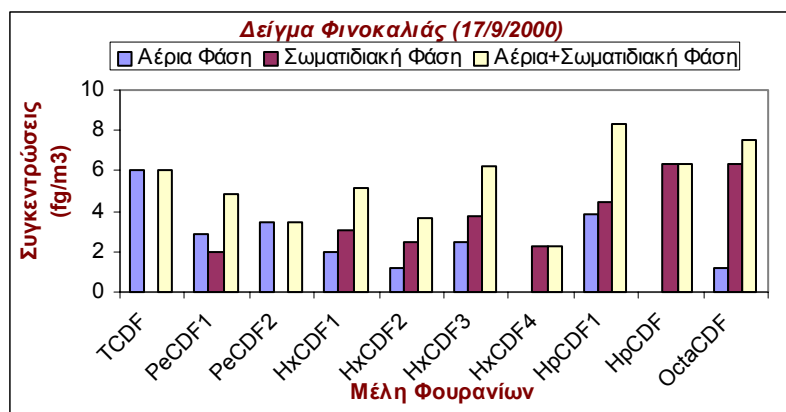
συγκεντρώσεων και απεικονίζονται στα διαγράμματα [Δ-20] και [Δ-21]. Η διαδικασία υπολογισμού των TEQs επαναλήφθηκε για το δεύτερο δείγμα της Φινοκαλιάς, οι τιμές των οποίων φαίνονται επίσης στον πίνακα [Π-24].

Ένωση	Συγκεντρώσεις Αέριας Φάσης (fg/m ³)	Συγκεντρώσεις Σωματ/κης Φάσης (fg/m ³)	Συνολικές συγκεντρώσεις (fg/m ³)	Ισοδύναμα Τοξικότητας (TEQs) (fg/m ³)
2,3,7,8-TCDD	0	0	0	0
1,2,3,7,8-PeCDD	0	0	0	0
1,2,3,4,7,8-HxCDD(1)	0	7	7	1
1,2,3,6,7,8-HxCDD(2)	0	4	4	0
1,2,3,7,8,9-HxCDD(3)	0	3	3	0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	5	10	15	0
OCDD	17	9	26	0
ΣCl ₄ -Cl ₈ DDs	22	33	55	1
2,3,7,8-TCDF	6	0	6	1
1,2,3,7,8-PeCDF(1)	3	2	5	3
2,3,4,7,8-PeCDF(2)	3	0	3	0
1,2,3,4,7,8-HxCDF(1)	2	3	5	1
1,2,3,6,7,8-HxCDF(2)	1	2	3	0
1,2,3,7,8,9-HxCDF(3)	2	4	6	1
2,3,4,6,7,8-HxCDF(4)	0	2	2	0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF(1)	4	4	8	0
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF(2)	0	6	6	0
OCDF	1	6	7	0
ΣCl ₄ -Cl ₈ DFs	22	29	51	6

Π-24 Συγκεντρώσεις των PCDD/Fs στην αέρια και στη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας, συνολικές συγκεντρώσεις και ισοδύναμα τοξικότητας



Δ-20 Απεικόνιση συγκεντρώσεων των μελών των Διοξινών στο δεύτερο δείγμα, που συλλέχθηκε στη Φινοκαλιά



Δ-21 Απεικόνιση συγκεντρώσεων των μελών των Φουρανίων στο δεύτερο δείγμα, που συλλέχθηκε στη Φινοκαλιά

5.3.9 8^ο Δείγμα-Σταθμός Πυροσβεστικής Υπηρεσίας

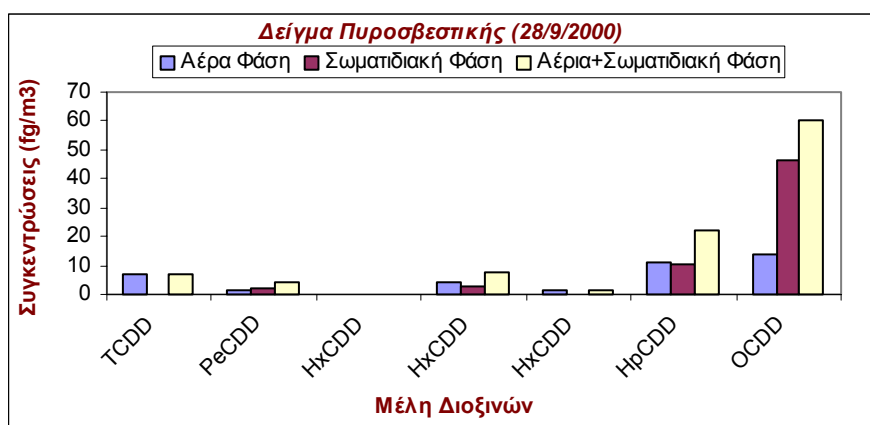
Ο όγκος του αέρα που συλλέχθηκε στη δεύτερη δειγματοληψία, που πραγματοποιήθηκε στον σταθμό της πυροσβεστικής υπηρεσίας του Ηρακλείου, ήταν 1023 m³ και οι συγκεντρώσεις των PCDD/Fs, στις δύο φάσεις της ατμόσφαιρας, που υπολογίστηκαν διαιρώντας τις ποσότητες τους με την τιμή αυτή, παρατίθενται στον πίνακα [Π-25]. Οι συνολικές, καθώς και οι επιμέρους συγκεντρώσεις των PCDD/Fs, στην αέρια και τη σωματιδιακή φάση του αέρα στην περιοχή αυτή απεικονίζονται στα διαγράμματα [Δ-22] και [Δ-23].

Όπως στην περίπτωση του πρώτου δείγματος στο σταθμό της Πυροσβεστικής υπηρεσίας, υπολογίστηκαν, με τον ίδιο ακριβώς τρόπο, τα ισοδύναμα τοξικότητας κάθε μέλους των PCDD/Fs, οι τιμές των οποίων παρατίθενται στον πίνακα [Π-25].

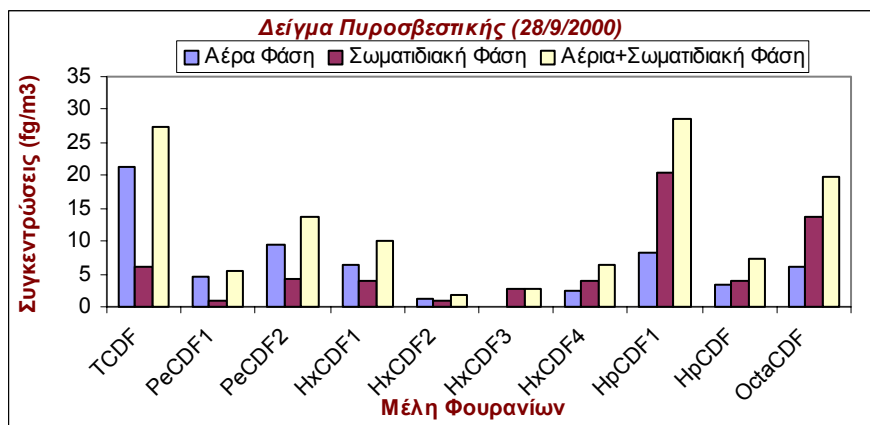
Ένωση	Συγκεντρώσεις Αέριας Φάσης (fg/m ³)	Συγκεντρώσεις Σωματ/κης Φάσης (fg/m ³)	Συνολικές συγκεντρώσεις (fg/m ³)	Ισοδύναμα Τοξικότητας (TEQs) (fg/m ³)
2,3,7,8-TCDD	7	0	7	7
1,2,3,7,8-PeCDD	1	2	3	2
1,2,3,4,7,8-HxCDD(1)	0	0	0	0
1,2,3,6,7,8-HxCDD(2)	4	3	7	1
1,2,3,7,8,9-HxCDD(3)	1	0	1	0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	11	11	22	0
OCDD	14	46	60	0
ΣCl ₄ -Cl ₈ DDs	39	62	101	10
2,3,7,8-TCDF	21	6	27	3
1,2,3,7,8-PeCDF(1)	5	1	6	3
2,3,4,7,8-PeCDF(2)	10	4	14	1
1,2,3,4,7,8-HxCDF(1)	6	4	10	1
1,2,3,6,7,8-HxCDF(2)	1	1	2	0

Ένωση	Συγκεντρώσεις Αέριας Φάσης (fg/m ³)	Συγκεντρώσεις Σωματ/κης Φάσης (fg/m ³)	Συνολικές συγκεντρώσεις (fg/m ³)	Ισοδύναμα Τοξικότητας (TEQs) (fg/m ³)
1,2,3,7,8,9-HxCDF(3)	0	3	3	0
2,3,4,6,7,8-HxCDF(4)	2	4	6	1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF(1)	8	20	28	0
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF(2)	3	4	7	0
OCDF	6	14	20	0
ΣCl ₄ -Cl ₈ DFs	62	61	123	9

Π-25 Συγκεντρώσεις των PCDD/Fs στην αέρια και στη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας, συνολικές συγκεντρώσεις και ισοδύναμα τοξικότητας



Λ-22 Απεικόνιση συγκεντρώσεων των μελών των Διοξινών στο δεύτερο δείγμα, που συλλέχθηκε στην Πυροσβεστική υπηρεσία



Λ-23 Απεικόνιση συγκεντρώσεων των μελών των Φουρανίων στο δεύτερο δείγμα, που συλλέχθηκε στην Πυροσβεστική υπηρεσία

5.3.10 9^ο Δείγμα–Μάλια

Ο όγκος του αέρα που συλλέχθηκε κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας στη χωματερή των Μαλίων, ήταν, πολύ μικρότερος σε σχέση με τις υπόλοιπες δειγματοληψίες. Συλλέχθηκαν 72 m³ και υπεύθυνο για τη μικρή ποσότητα δείγματος ήταν το γεγονός ότι διάρκεια της δειγματοληψίας στην περιοχή αυτή ήταν μόνο δύο ώρες, ενώ οι αντίστοιχες μετρήσεις στις υπόλοιπες περιοχές διήρκεσαν 24 ώρες. Ο λόγος που συνέβη αυτή η διάκριση είναι αφενός η θεώρηση της περιοχής δειγματοληψίας ως πηγή PCDD/Fs, εφόσον βρισκόταν εντός της χωματερής, όπου πραγματοποιείται η καύση των σκουπιδιών και συνακόλουθα δεν χρειαζόταν μεγάλος όγκος αέρα για την ανίχνευση τους και αφετέρου η μη διάθεση ηλεκτρικού ρεύματος στην περιοχή αυτή, που είχε ως συνέπεια η δειγματοληψία να γίνει χρησιμοποιώντας γεννήτρια.

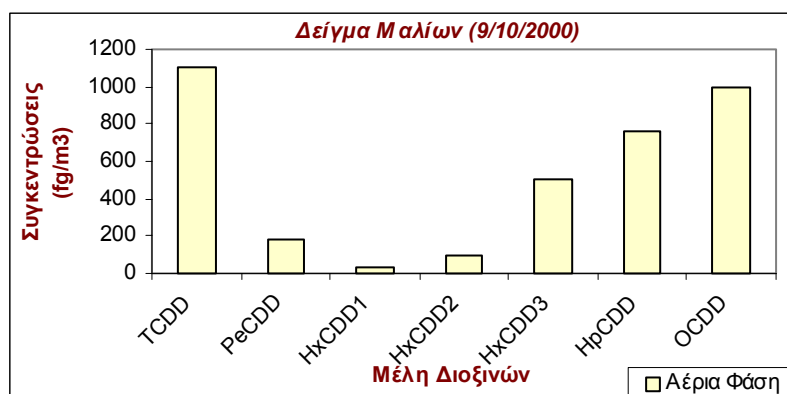
Επίσης οι ποσότητες και συνεπώς οι συγκεντρώσεις των PCDD/Fs που υπολογίστηκαν, αφορούσαν μόνο την αέρια φάση της ατμόσφαιρας, διότι το κλάσμα της σωματιδιακής φάσης χάθηκε κατά τη διάρκεια της εκχύλισης του GFF, όπου εξατμίστηκε μέρος του διαλύτη. Το φαινόμενο αυτό αποδόθηκε στο γεγονός ότι ενδεχομένως, δεν σφραγίστηκαν καλά οι συνδέσεις των διαφόρων τμημάτων που αποτελούσαν τη διάταξη, η οποία χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση της εκχύλισης. Συναποτέλεσμα αυτών αποτελεί το γεγονός ότι στον πίνακα [Π–26] παρατίθενται οι τιμές των συγκεντρώσεων των PCDD/Fs, μόνο στην αέρια φάση της ατμόσφαιρας στη χωματερή των Μαλίων, και στα διαγράμματα [Δ–24] και [Δ–25] απεικονίζονται μόνο αυτές.

Στη συνέχεια υπολογίστηκαν τα ισοδύναμα τοξικότητας TEQs, τα οποία στην περίπτωση του δείγματος που συλλέχθηκε στα Μάλια, αντιστοιχούν στις συγκεντρώσεις των PCDD/Fs, της αέριας φάσης, εφόσον ο προσδιορισμός των ιδίων μελών στη σωματιδιακή δεν κατέστη δυνατός. Οι τιμές των ισοδύναμων τοξικότητας παρατίθενται στον πίνακα [Π–26].

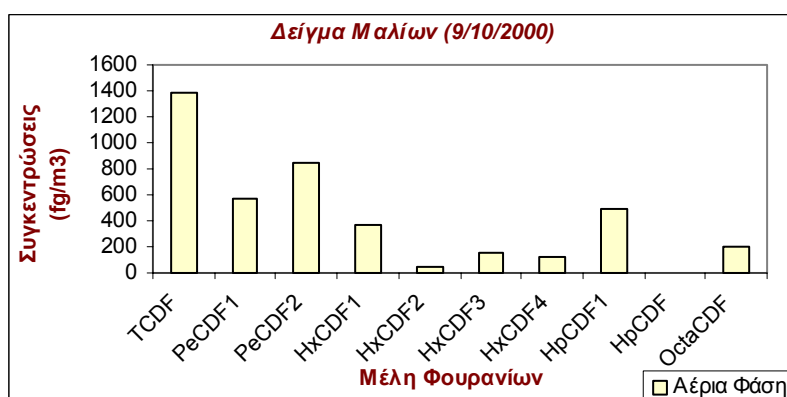
Ένωση	Συγκεντρώσεις Αέριας Φάσης (fg/m ³)	Ισοδύναμα Τοξικότητας (TEQs) (fg/m ³)
2,3,7,8–TCDD	1108	1108
1,2,3,7,8–PeCDD	187	93
1,2,3,4,7,8–HxCDD(1)	29	3
1,2,3,6,7,8–HxCDD(2)	96	10
1,2,3,7,8,9–HxCDD(3)	501	50
1,2,3,4,6,7,8–HpCDD	764	8

Ένωση	Συγκεντρώσεις Αέριας Φάσης (fg/m ³)	Ισοδύναμα Τοξικότητας (TEQs) (fg/m ³)
OCDD	997	1
ΣCl ₄ -Cl ₈ DDs	3682	1273
2,3,7,8-TCDF	1383	138
1,2,3,7,8-PeCDF(1)	568	284
2,3,4,7,8-PeCDF(2)	846	42
1,2,3,4,7,8-HxCDF(1)	370	37
1,2,3,6,7,8-HxCDF(2)	53	5
1,2,3,7,8,9-HxCDF(3)	150	15
2,3,4,6,7,8-HxCDF(4)	118	12
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF(1)	485	5
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF(2)	0	0
OCDF	206	0
ΣCl ₄ -Cl ₈ DFs	4179	538

Π-26 Συγκεντρώσεις των μελών των PCDD/Fs στην αέρια φάση, κατά τη δειγματοληψία στα Μάλια



Δ-24 Απεικόνιση συγκεντρώσεων των μελών των Διοξινών, στην αέρια φάση, στο δείγμα, που συλλέχθηκε στα Μάλια



Δ-25 Απεικόνιση συγκεντρώσεων των μελών των Φουρανίων, στην αέρια φάση, στο δείγμα, που συλλέχθηκε στα Μάλια

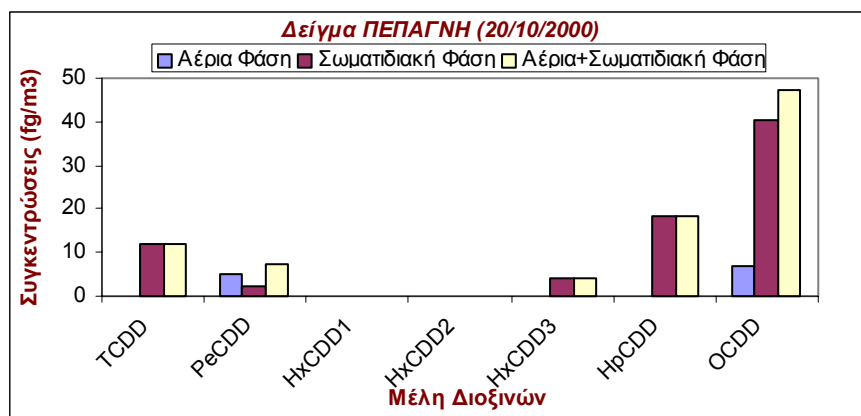
5.3.11 10^ο Δείγμα-ΠΕΠΑΓΝΗ

Για τη δειγματοληψία του τελευταίου δείγματος, στην ταράτσα του κτιρίου που βρίσκονται οι καυστήρες αποβλήτων, στο ΠΕΠΑΓΝΗ, Ηρακλείου, συλλέχθηκαν 1010 m³ αέρα. Οι συγκεντρώσεις των PCDD/Fs, στην αέρια και τη σωματιδιακή της ατμόσφαιρας, που υπολογίστηκαν βάσει τον όγκου του δείγματος, παρατίθενται στον πίνακα [Π-27], μαζί με τις συνολικές συγκεντρώσεις και απεικονίζονται στα διαγράμματα [Δ-26] και [Δ-27].

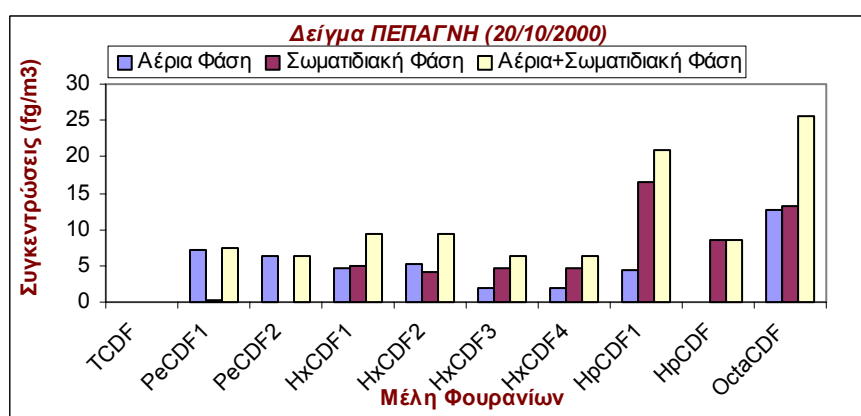
Ακολούθησε ο υπολογισμός των ισοδύναμων τοξικότητας των μελών των PCDD/Fs, που ανιχνεύτηκαν στην περιοχή αυτή, των οποίων οι τιμές παρατίθενται στον πίνακα [Π-27].

Ένωση	Συγκεντρώσεις Αέριας Φάσης (fg/m ³)	Συγκεντρώσεις Σωματ/κης Φάσης (fg/m ³)	Συνολικές συγκεντρώσεις (fg/m ³)	Ισοδύναμα Τοξικότητας (TEQs) (fg/m ³)
2,3,7,8-TCDD	0	12	12	12
1,2,3,7,8-PeCDD	5	2	7	4
1,2,3,4,7,8-HxCDD(1)	0	0	0	0
1,2,3,6,7,8-HxCDD(2)	0	0	0	0
1,2,3,7,8,9-HxCDD(3)	0	4	4	0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0	18	18	0
OCDD	7	40	47	0
ΣCl ₄ -Cl ₈ DDs	12	76	88	16
2,3,7,8-TCDF	0	0	0	0
1,2,3,7,8-PeCDF(1)	7	0	7	4
2,3,4,7,8-PeCDF(2)	6	0	6	0
1,2,3,4,7,8-HxCDF(1)	5	5	10	1
1,2,3,6,7,8-HxCDF(2)	5	4	9	1
1,2,3,7,8,9-HxCDF(3)	2	5	7	1
2,3,4,6,7,8-HxCDF(4)	2	5	7	1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF(1)	4	16	20	0
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF(2)	0	9	9	0
OCDF	13	13	26	0
ΣCl ₄ -Cl ₈ DFs	44	57	101	8

Π-27 Συγκεντρώσεις των PCDD/Fs στην αέρια και στη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας, συνολικές συγκεντρώσεις και ισοδύναμα τοξικότητας



Δ-26 Απεικόνιση συγκεντρώσεων των μελών των Διοξινών στο δείγμα, που συλλέχθηκε στο ΠΕΠΑΓΝΗ



Δ-27 Απεικόνιση συγκεντρώσεων των μελών των Φουρανίων στο δείγμα, που συλλέχθηκε στο ΠΕΠΑΓΝΗ

5.3.12 Κατανομή μεταξύ Αέριας και Σωματιδιακής Φάσης

Ο προσδιορισμός κατανομής των PCDD/Fs στην αέρια και σωματιδιακή φάση αποτελεί θέμα μείζοντος ενδιαφέροντος, ως συνέπεια του καθοριστικού ρόλου που διαδραματίζει για στη μοίρα των PCDD/Fs στην ατμόσφαιρα. Η συγκεκριμένη εξάρτηση οφείλεται στο γεγονός εμφάνισης διαφορετικής συμπεριφοράς των PCDD/Fs, ανάλογα με τη φάση στην οποία συναντώνται. Συγκεκριμένα, οι κατανεμημένες PCDD/Fs στην αέρια φάση υπόκεινται σε διαδικασίες αποικοδόμησης, κατά την αντίδραση τους με ρίζες υδροξυλίου ή μέσω φωτόλυσης, ενώ το σωματιδιακό κλάσμα των ενώσεων αυτών, μέσω των διεργασιών υγρής και ξηρής εναπόθεσης, καθορίζει τη μεταφορά τους μακριά από τις πηγές.

Στη παρούσα μελέτη, η ανεξάρτητη ανάλυση των εκχυλισμάτων του φίλτρου GFF, στο οποίο προσροφάται η σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας και των

αντίστοιχων του προσροφητικού υλικού PUF, όπου κατακρατείται η αέρια φάση, κατέστησε δυνατό τον προσδιορισμό της κατανομής των PCDD/Fs μεταξύ των δύο φάσεων. Όπως προέκυψε από τις συγκεκριμένες αναλύσεις στα περισσότερα δείγματα, τα ελαφρύτερα μέλη κατανομούνται κατά κύριο λόγο στην αέρια φάση, ενώ τα βαρύτερα μέλη στη σωματιδιακή.

Η συγκεκριμένη τάση προβλέπεται από το μοντέλο κατανομής, που αναπτύχθηκε από τους Junge-Pankow^{127,128} και χρησιμοποιείται συχνά για τον θεωρητικό προσδιορισμό της κατανομής των ημιπτητικών ενώσεων. Μαθηματική περιγραφή του μοντέλου αποτελεί η έκφραση:

$$\log k_p = m_r \log p_L^o + b \quad [E-5.3.12.1]$$

όπου p_L^o , η τάση ατμών υπόψυχρων υγρών και k_p , η σταθερά κατανομής σε $m^3/\mu g$, η οποία εξαρτάται από τη θερμοκρασία και ορίζεται από τη σχέση:

$$k_p = \frac{F / TSP}{A} \quad [E-5.3.12.2]$$

όπου TSP , η συνολική συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας, σε $\mu g/m^3$ και

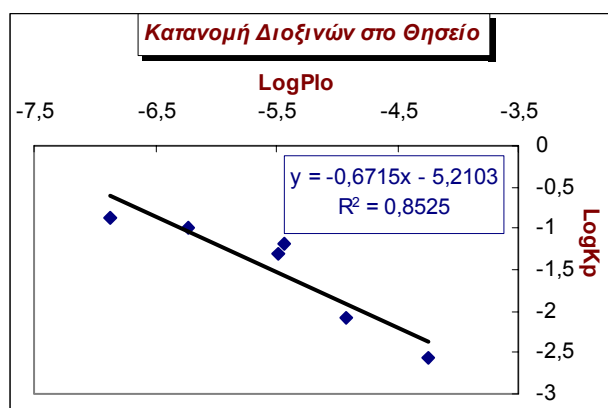
A , F , οι συγκεντρώσεις της ένωσης στην αέρια και τη σωματιδιακή φάση, αντίστοιχα, που προσδιορίστηκαν στο προσροφητικό υλικό και το φίλτρο, σε $ng/\mu l$

Η βέλτιστη προσαρμογή των σημείων του διαγράμματος του λογαρίθμου της σταθεράς k_p , κάθε ένωσης, ως προς το λογάριθμο της αντίστοιχης τάσης ατμών υπόψυχου υγρού (p_L^o), αποδίδει ευθεία με αρνητική κλίση (m_r), γεγονός που υποδεικνύει τη μείωση του σωματιδιακού κλάσματος των ενώσεων, αυξανόμενης της πτητικότητας τους. Η θεωρητική τιμή της κλίσης, σύμφωνα με το προαναφερόμενο μοντέλο, είναι $m_r = -1$.

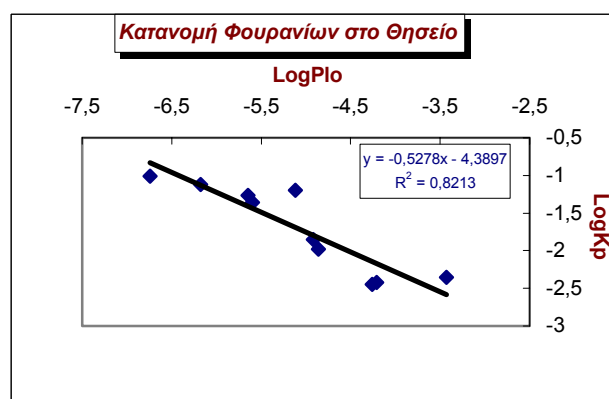
Στην παρούσα εργασία η σχέση [E-5.3.12.2] εφαρμόστηκε, για κάθε μέλος των PCDD/Fs, σε όλα τα δείγματα, αφού αρχικά προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις τους στην αέρια και τη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας. Η τιμή του TSP προέκυψε από το πηλίκο της διαφοράς βάρους του φίλτρου, πριν και κατόπιν της δειγματοληψίας, προς τον αντίστοιχο όγκο (m^3) αέρα που συλλέχθηκε. Στη συνέχεια κατασκευάστηκαν διαγράμματα του λογαρίθμου της σταθεράς k_p , κάθε μέλους, ως προς το λογάριθμο της αντίστοιχης τάσης ατμών υπόψυχου υγρού (p_L^o) και στα

σημεία που προέκυψαν προσαρμόστηκε φθίνουσα γραμμική συνάρτηση. Οι τιμές των p_L^0 , για κάθε μέλος των PCDD/Fs, που χρησιμοποιήθηκαν στα γραφήματα, έχουν προταθεί από την ερευνητική ομάδα του Govers¹⁹³.

Αντιπροσωπευτικά παρατίθενται τα διαγράμματα που κατασκευάστηκαν για τις διοξίνες [Δ-28α] και για τα φουράνια [Δ-28β], που βρέθηκαν στα δείγματα αέρα, τα οποία ελήφθησαν στην περιοχή του Θησείου. Η κλίση (m_r) που προέκυψε για την περίπτωση των διοξινών ήταν -0.67 και ο συντελεστής συσχέτισης $R^2=0.85$, ενώ στην περίπτωση των φουρανίων η κλίση ήταν -0.53 και η τιμή του R^2 0.82 . Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα βρίσκονται σε ικανοποιητική συμφωνία με τις αντίστοιχες τιμές, όπως προέκυψαν από μελέτες άλλων ερευνητικών ομάδων^{126,194}, των οποίων οι τιμές της κλίσης κυμαίνονται από -0.25 έως -0.99 και οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης από 0.27 έως 0.98 .



(α)



(β)

Δ-28 Διαγράμματα που εκφράζουν την κατανομή μεταξύ της αέριας και σωματιδιακής φάσης για τις διοξίνες και τα φουράνια, στο δείγμα που συλλέχθηκε στο θησείο

Όσον αφορά τα υπόλοιπα δείγματα, παρατηρήθηκαν σημαντικές ασυμφωνίες, αντιπαραβάλλοντας τις προκύπτουσες κλίσεις με τη θεωρητική τιμή που προκύπτει από το μοντέλο του Pankow, ενώ συγκρίνοντας τις με τις αντίστοιχες των υπολοίπων ερευνητικών ομάδων διαπιστώθηκε ότι προσεγγίζουν τις κατώτερες τιμές του εύρους τους. Οι ασυνέπειες αυτές ενδέχεται να οφείλονται στις εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις των PCDD/Fs στα δείγματα, που ορισμένες φορές υπολείπονται ακόμη και του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου.

5.4 ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Η παρούσα εργασία αποτελεί την πρώτη μελέτη διοξινών και φουρανίων στην Ελλάδα και συνεπώς δεν υπάρχουν διαθέσιμα βιβλιογραφικά δεδομένα για τη σύγκριση των προϊόντων αποτελεσμάτων. Παρά ταύτα, προκειμένου να υπάρχει μέτρο σύγκρισης, οι περιοχές που έγιναν οι δειγματοληψίες κατηγοριοποιήθηκαν σε αστικές, περιφερειακές και απομακρυσμένες ως ακόλουθα:

↳ Αστικές Περιοχές

α. Θησείο

β. Πυροσβεστική Υπηρεσία Ηρακλείου, Κρήτης

↳ Περιφερειακές Περιοχές

α. Υμηττός

β. Πανεπιστήμιο Ηρακλείου, Κρήτης

↳ Απομακρυσμένες Περιοχές

α. Πεντέλη, Νομού Αττικής

β. Φινοκαλιά, Νομού Λασιθίου

Ιδιαίτερη περίπτωση περιοχών αποτελούν τα Μάλια, όπου η δειγματοληψία έγινε στη χωματερή απορριμάτων της περιοχής και το ΠΕΠΑΓΝΗ, που δεν αποτελεί αστική περιοχή, αλλά η δειγματοληψία έγινε στην ταράτσα του κτιρίου, στο οποίο στεγάζεται ο καυστήρας του νοσοκομείου.

Όπως προέκυψε από τις αναλύσεις που διεξήχθησαν, οι περισσότερες αυξημένες συγκεντρώσεις διοξινών και φουρανίων βρέθηκαν στη χωματερή των Μαλίων, φαινόμενο που δικαιολογείται από το γεγονός ότι κατά τη διάρκεια συλλογής του δείγματος καίγονταν απορρίματα. Σχετικά απροσδόκητα ήταν τα αποτελέσματα των μετρήσεων του δείγματος του ΠΕΠΑΓΝΗ, που παρά το γεγονός ότι αναμενόταν υψηλές, σχετικά, συγκεντρώσεις των PCDD/Fs, καθώς το δείγμα συλλέχθηκε στην ταράτσα, όπου βρίσκεται η καμινάδα του καυστήρα, τα ποσοστά που βρέθηκαν δε θα μπορούσαν να χαρακτηρίζουν τον τόπο δειγματοληψίας ως πηγή. Το γεγονός αυτό ενδεχομένως να οφείλεται στη μειωμένη καύση πλαστικών και χλωροφαινολών από το νοσοκομείο, αν και μία μέτρηση δεν μπορεί να χαρακτηριστεί πλήρως διαφωτιστική.

Τα ποσοστά συγκεντρώσεων των PCDD/Fs των Μαλίων τα ακολούθησαν οι αστικές περιοχές της Αθήνας και του Ηρακλείου με τα αντίστοιχα των περιφερειακών

περιοχών να έπονται και αυτά των απομακρυσμένων περιοχών να είναι τα χαμηλότερα.

Μεταξύ των αστικών περιοχών, μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των PCDD/Fs προσδιορίστηκαν στο Θησείο, που βρίσκεται στο κέντρο της Αθήνας και τα απόβλητα των εξατμίσεων των αυτοκινήτων είναι ιδιαίτερα αυξημένα. Όσον αφορά τις αστικές περιοχές του Ηρακλείου, κατά τη λήψη δύο δειγμάτων σε κεντρικό σημείο της πόλης και συγκεκριμένα στην πυροσβεστική υπηρεσία, διαφορετικές εποχές (Καλοκαίρι, Φθινόπωρο), βρέθηκε ότι το Καλοκαίρι, όπου ο τουρισμός και η κίνηση είναι αυξημένα, περιέχονται στον αέρα μεγαλύτερα ποσοστά διοξινών και φουρανίων, ενώ το Φθινόπωρο οι συγκεντρώσεις τους ήταν συγκριτικά μειωμένες.

Η τάση στις περιφερειακές περιοχές που εξετάστηκαν, όσον αφορά τη σύγκριση των δύο πόλεων, ήταν ανάστροφη. Συγκεκριμένα, οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των PCDD/Fs βρέθηκαν στον πυλώνα του Πανεπιστημίου Ηρακλείου, Κρήτης με την περιοχή του Υμηττού να ακολουθεί. Η εμφανιζόμενη συμπεριφορά δικαιολογείται εν μέρει από το γεγονός ότι ο Πυλώνας βρίσκεται πάνω από τη λεωφόρο Κνωσού, που πρόκειται για οδό με χαρακτηριστικά αυξημένη κίνηση και συνεπώς τα ποσοστά διοξινών και φουρανίων αναμένεται να τη χαρακτηρίζουν περισσότερο αστική, παρά περιφερειακή περιοχή. Αντιθέτως, η δειγματοληψία στον Υμηττό έγινε πάνω στο λόφο και ως εκ τούτου οι σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις των PCDD/Fs που προσδιορίστηκαν φαίνονται συνεπείς με τα προβλεπόμενα.

Τέλος, αναφερόμενοι στις απομακρυσμένες περιοχές των δύο πόλεων, βρέθηκαν υψηλότερες συγκεντρώσεις στην Πεντέλη, η οποία αποτελεί προάστιο των Αθηνών και χαμηλότερες στην περιοχή της Φινοκαλιάς Λασιθίου. Η συγκεκριμένη τάση βρίσκεται σε συνέπεια με τα υψηλότερα επίπεδα ρύπανσης της Αττικής σε σύγκριση με τα αντίστοιχα του νομού Λασιθίου.

Πρέπει να σημειωθεί ότι ορισμένες συγκεντρώσεις των PCDD/Fs στα δείγματα βρίσκονται χαμηλότερα από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου που υπολογίστηκε και συνεπώς κατά την ανάλυση των αποτελεσμάτων τα συγκεκριμένα δεδομένα πρέπει να μεταχειρίζονται με επιφύλαξη.

Παρά το γεγονός ότι δεν έχουν πραγματοποιηθεί παρεμφερείς μελέτες στην Ελλάδα, υπάρχουν αρκετά δεδομένα για διάφορες χώρες του εξωτερικού¹⁶³, τα οποία συνοψίζονται στον πίνακα [Π-10], στο θεωρητικό τμήμα του συγγράμματος. Η γενική τάση των αποτελεσμάτων της παρούσας διατριβής, δηλαδή η μείωση των επιπέδων των συγκεντρώσεων των PCDD/Fs από τις αστικές προς τις

απομακρυσμένες περιοχές, βρίσκεται σε ικανοποιητική συμφωνία με όλες τις σχετικές μελέτες των υπολοίπων ερευνητικών ομάδων. Ωστόσο τα επίπεδα συγκεντρώσεων των PCDD/Fs, στις περιοχές της Ελλάδας, που εξετάστηκαν, είναι εξαιρετικά χαμηλά. Πρέπει να σημειωθεί ότι στο συγκεκριμένο πίνακα [Π-10], όπως και στις περισσότερες δημοσιευμένες μελέτες, που αναφέρονται σε διοξίνες και φουράνια, παρουσιάζονται οι τιμές του αθροίσματος των συγκεντρώσεων όλων των ομόλογων ομάδων των PCDD/Fs και όχι των 2,3,7,8-υποκατεστημένων μελών τους, τα οποία εξετάστηκαν στη παρούσα μελέτη. Αποσκοπώντας στη διεξοδικότερη σύγκριση των επιπέδων των συγκεντρώσεων των 2,3,7,8-υποκατεστημένων μελών των PCDD/Fs, που προσδιορίστηκαν ποσοτικά στη παρούσα διατριβή, με τα αντίστοιχα επίπεδα που έχουν μετρηθεί στο εξωτερικό παρατίθεται ο πίνακας [Π-28], όπου παρίστανται τόσο οι συγκεντρώσεις των 2,3,7,8-υποκατεστημένων μελών των PCDD/Fs όπως μετρήθηκαν για την Αθήνα, το Ηράκλειο, τη Φινοκαλιά και τη Πεντέλη, όσο και οι ετήσιες συγκεντρώσεις των ίδιων μελών, που προσδιορίστηκαν σε βιομηχανικές και αστικές περιοχές του *Hessen*¹⁹⁵, καθώς και σε αγροτική περιοχή του *Augsburg*¹²⁶, της Γερμανίας. Συνεπώς, όπως φαίνεται στον πίνακα [Π-28], τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των 2,3,7,8-υποκατεστημένων μελών των PCDD/Fs, εξαιρουμένης της 2,3,7,8-TCDD, που προσδιορίστηκαν στην Ελλάδα είναι εμφανώς χαμηλότερα από τα αντίστοιχα της Ευρώπης. Το γεγονός αυτό είναι δυνατόν να αποδοθεί αφενός στο πρώιμο στάδιο της βιομηχανικής ανάπτυξης στην Ελλάδα, συγκριτικά με τη Γερμανία και αφετέρου στις αυξημένες, συγκεντρώσεις των ριζών υδροξυλίου. Η αντίδραση των PCDD/Fs με τις ρίζες υδροξυλίου αποτελεί τη βασικότερη διαδικασία αποικοδόμησής τους στην τροπόσφαιρα, ενώ τα επίπεδα συγκεντρώσεων τους δεν χαρακτηρίζονται από σταθερότητα, αλλά μεταβάλλονται δυναμικά και εμφανίζουν χωρικές και χρονικές διακυμάνσεις. Όσον αφορά τον προσδιορισμό των ατμοσφαιρικών χρόνων ζωής των PCDD/Fs χρησιμοποιήθηκε η μέση εικοσιτετράωρη τιμή της συγκέντρωσής τους στην τροπόσφαιρα, η οποία είναι $9.8 \times 10^5 \text{ molecule cm}^{-3}$. Ωστόσο, για την ερμηνεία των παρατηρούμενων τάσεων των επιπέδων των συγκεντρώσεων των PCDD/Fs πρέπει να ληφθούν υπόψη οι χωρικές διαβαθμίσεις της μέσης συγκέντρωσης των ριζών OH στην Ελλάδα και στη Γερμανία την ίδια χρονική περίοδο. Συνεπώς, προκειμένου η σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας διατριβής και των αντίστοιχων των περιοχών της Γερμανίας να έχει το ίδιο σημείο αναφοράς, χρησιμοποιήθηκε ο παγκόσμιος χάρτης της συγκέντρωσης OH, ο

οποίος έχει καταστρωθεί με τη χρήση του τρισδιάστατου μοντέλου Moguntia¹⁹⁸ από την κ. Κανακίδου και τους συνεργάτες της. Σύμφωνα με αυτόν η μέση εικοσιτετράωρη τιμή της συγκέντρωσης των ριζών υδροξυλίου το καλοκαίρι κυμαίνεται από 1.0 έως 1.5×10^6 molecule cm^{-3} στη Γερμανία, ενώ στην Ελλάδα από 3.0 έως 4.5×10^6 molecule cm^{-3} . Μετρήσεις πεδίου^{196,197}, που διεξήχθη στο δάσος του Περγουλίου του νομού Τρικάλων έχουν υποδείξει συγκεντρώσεις ριζών OH στα 2.26×10^6 molecule cm^{-3} , γεγονός συνεπές με τα αποτελέσματα του μοντέλου Moguntia, εάν ληφθεί υπόψη ότι πρόκειται για απομακρυσμένη περιοχή και στις αστικές περιοχές τα επίπεδα συγκεντρώσεων των ριζών OH αναμένονται ελαφρώς υψηλότερα. Τέλος μελέτες, που βρίσκονται σε εξέλιξη, από την ερευνητική ομάδα της κ. Κανακίδου (αδημοσίευτα αποτελέσματα) με τη χρήση μοντέλων, στην περιοχή της Φινοκαλιάς Λασιθίου Κρήτης, όπου έχουν διεξαχθεί δειγματοληψίες κατά την παρούσα διατριβή, υποδεικνύουν μέσες εικοσιτετράωρες συγκεντρώσεις των ριζών OH που ανέρχονται στα 4.5×10^6 molecule cm^{-3} . Όπως συνάγεται από τις άνωθι προσδιορισμένες τιμές, η συγκέντρωση των ριζών OH στην Ελλάδα είναι τριπλάσια από τη μέση αντίστοιχη τιμή τους στη Γερμανία και το γεγονός αυτό ενδέχεται να αποτελεί ένα σημαντικό λόγο για τα παρατηρούμενα χαμηλότερα επίπεδα συγκεντρώσεων PCDD/Fs στις περιοχές της Ελλάδας, όπου έγιναν δειγματοληψίες, συγκριτικά με τα διαθέσιμα δεδομένα για τη Γερμανία. Τα σχετικά υψηλά αυτά επίπεδα συγκεντρώσεων των ριζών υδροξυλίου ενδέχεται να οφείλονται στην αυξημένη ηλιοφάνεια, ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού και του φθινοπώρου, όταν και διεξήχθησαν οι δειγματοληψίες. Επίσης μία παράμετρος που πιθανώς να συνεισφέρει στις υψηλότερες συγκεντρώσεις ριζών OH στην Κρήτη, είναι η αυξημένη υγρασία του νησιού, η οποία αποτελεί την πρόδρομη ένωση για το σχηματισμό τους.

Ένωση	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ (fg/m ³)						
	Αθήνα	Πεντέλη	Ηράκλειο	Φινοκαλιά	Βιομ/κη Hessen ¹⁹⁵	Αστική Hessen ¹⁹⁵	Αγροτική Augsurg ¹²⁶
2,3,7,8-TCDD	8-5	21	7-24	0	4	2	3
1,2,3,7,8-PeCDD	0-13	11	4-10	0	29	18	10
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0-5	0	0-6	0-7	34	17	15
1,2,3,6,7,8-HxCDD	4-52	0	7-12	1-4	71	42	30
1,2,3,7,8,9-HxCDD	31-54	14	1-10	2-3	61	36	24
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	14-148	12	0-22	12-15	570	435	340
OCDD	69-185	43	60-97	26-27	2000	1560	870
2,3,7,8-TCDF	14-40	0	27-33	5-6	65	40	29
1,2,3,7,8-PeCDF	4-59	3	6-19	4-5	104	50	31
2,3,4,7,8-PeCDF	16-91	10	14-31	3-4	98	53	32

Ένωση	Αθήνα	Πεντέλη	Ηράκλειο	Φινοκαλιά	Βιομ/κη Hessen ¹⁹⁵	Αστική Hessen ¹⁹⁵	Αγροτική Augsurg ¹²⁶
1,2,3,4,7,8-HxCDF	13-82	8	10-15	5-14	157	85	31
1,2,3,6,7,8-HxCDF	11-29	6	2-8	4-9	108	51	22
1,2,3,7,8,9-HxCDF	5-39	7	3-28	6	21	8	31
2,3,4,6,7,8-HxCDF	7-19	5	6-9	2-3	83	38	25
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	27-172	2	29-39	5-8	553	163	76
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	7-20	0	6-14	5-6	29	13	12
OCDF	37-102	22	19-29	6-7	480	130	63

Σε διάφορες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί στο εξωτερικό έχει διαπιστωθεί μία χαρακτηριστική διάταξη συγκεντρώσεων των ομόλογων ομάδων των διοξινών και των φουρανίων. Συγκεκριμένα, έχει παρατηρηθεί ότι οι συγκεντρώσεις των διοξινών αυξάνονται αυξανόμενου του βαθμού χλωρίωσης τους, ενώ στην περίπτωση των φουρανίων έχει διαπιστωθεί η αντίστροφη τάση. Στην παρούσα μελέτη δεν είναι εφικτή η συγκεκριμένη παρατήρηση, διότι οι διατάξεις αναφέρονται σε συνολικές συγκεντρώσεις κάθε ομόλογης ομάδας, ενώ στη συγκεκριμένη μελέτη αναλύθηκαν μόνο τα 2,3,7,8-υποκατεστημένα μέλη των PCDD/Fs.

Ωστόσο είναι δυνατή η σύγκριση μεταξύ των διατάξεων συγκεντρώσεων των 2,3,7,8-υποκατεστημένων μελών κάθε ομόλογης ομάδας¹²⁶. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση των εξαχλωριωμένων μελών των διοξινών η 1,2,3,6,7,8-HxCDD συναντάται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, στον αέρα, από την 1,2,3,7,8,9-HxCDD και ακολούθως από την 1,2,3,4,7,8-HxCDD. Στην περίπτωση των πενταχλωριωμένων φουρανίων, το 2,3,4,7,8-PeCDF βρίσκεται συνήθως σε μεγαλύτερη αφθονία από το 1,2,3,7,8-PeCDF. Όσον αφορά τα ισομερή των φουρανίων με έξι άτομα χλωρίου, η σειρά αφθονίας τους στον αέρα είναι η ακόλουθη: 1,2,3,4,7,8-HxCDF, 1,2,3,7,8,9-HxCDF > 1,2,3,6,7,8-HxCDF > 2,3,4,6,7,8-HxCDF, με τα δύο τελευταία να ανταλλάσσουν σειρά σε αρκετές μελέτες. Τέλος στην περίπτωση των επταχλωριωμένων φουρανίων, το 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF συναντάται σε πολύ υψηλότερα επίπεδα συγκεντρώσεων από το 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF. Οι τάσεις αυτές φαίνεται να βρίσκονται σε συμφωνία με τις αντίστοιχες που παρατηρούνται στα περισσότερα δείγματα που αναλύθηκαν στην παρούσα μελέτη.

Βάσει μελέτης¹⁰⁰ που διεξήχθη με σκοπό τη συσχέτιση της παρουσίας των PCDD/Fs στο περιβάλλον, με πιθανές πηγές εκπομπής τους, συγκρίθηκαν οι διατάξεις των συνολικών συγκεντρώσεων των 2,3,7,8-υποκατεστημένων μελών των PCDD/Fs, που προέκυψαν από την ανάλυση αερίων δειγμάτων στην παρούσα

διατριβή, με διατάξεις συγκεντρώσεων των ίδιων μελών που αντιστοιχούν σε πιθανές πηγές. Οι τελευταίες προέκυψαν από την ανάλυση δειγμάτων αερίων και στάχτης που προέρχονται από καυστήρες αποβλήτων, καθώς και δειγμάτων εκπομπών θερμικής κατεργασίας μετάλλων, εξατμίσεων αυτοκινήτων και επεξεργασίας πολυχλωροφαινολών και πολυχλωριωμένων διφαινυλίων. Από τη σύγκριση των διατάξεων λοιπόν, θεωρήθηκε ως πιθανότερη πηγή των PCDD/Fs, που ανιχνεύθηκαν στο δείγμα, που συλλέχθηκε στον Υμηττό, οι εκπομπές των εξατμίσεων των αυτοκινήτων, ενώ στην περίπτωση του δείγματος του Θησείου, η ύπαρξή τους ενδέχεται να οφείλεται στις εκπομπές καυστήρων αποβλήτων. Όσον αφορά τα δείγματα που συλλέχθηκαν στο Ηράκλειο, η διάταξη των συγκεντρώσεων των PCDD/Fs, η οποία προέκυψε από την ανάλυση του δείγματος που συλλέχθηκε στον Ψυλώνα του Πανεπιστημίου, προσεγγίζει τη διάταξη που αντιστοιχεί στις εκπομπές των εξατμίσεων αυτοκινήτων, ενώ στην περίπτωση των δειγμάτων που συλλέχθηκαν στο σταθμό της πυροσβεστικής υπηρεσίας, η διάταξη παρουσιάζει περισσότερες ομοιότητες με την αντίστοιχη που προέρχεται από εκπομπές καυστήρων αποβλήτων. Τέλος, στην περίπτωση των δειγμάτων της Φινοκαλιάς και της Πεντέλης ο άνωθι συσχετισμός καθίσταται ιδιαίτερα δύσκολος εφόσον οι περιοχές αυτές είναι απομακρυσμένες από τα αστικά κέντρα και συνακόλουθα από τις πηγές των PCDD/Fs. Συνεπώς η παρουσία των τελευταίων στην ατμόσφαιρα αποδίδεται κυρίως στη μεταφορά τους από τα αστικά κέντρα με αποτέλεσμα να επηρεάζονται σε μεγαλύτερο βαθμό από τις διαδικασίες εναπόθεσης και οι διατάξεις των συγκεντρώσεών τους να διαφοροποιούνται. Ο συσχετισμός της παρουσίας των PCDD/Fs στον αέρα με πιθανές πηγές εκπομπών τους, που πραγματοποιήθηκε μέσω σύγκρισης διατάξεων των συγκεντρώσεων των 2,3,7,8-υποκατεστημένων μελών τους, όπως προέκυψαν από δείγματα, που συλλέχθηκαν στην Αθήνα και στο Ηράκλειο, εμπεριέχει μεγάλη αβεβαιότητα και παρέχει ορισμένες ενδείξεις για τις πιθανές πηγές των PCDD/Fs.

Η εμφανιζόμενη αβεβαιότητα οφείλεται στο γεγονός ότι οι διατάξεις των συγκεντρώσεων που προέκυψαν από την ανάλυση των δειγμάτων, στην παρούσα διατριβή προσεγγίζουν ορισμένες διατάξεις που αντιστοιχούν σε πηγές διοξινών και φουρανίων, αλλά η ομοιότητα δεν είναι χαρακτηριστική. Επίσης οι διατάξεις αυτές επηρεάζονται από διαδικασίες εναπόθεσης και αποικοδόμησης, με αποτέλεσμα να διαφοροποιούνται μερικώς από τις αντίστοιχες των πηγών.

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι διοξίνες και τα φουράνια, παρά το γεγονός ότι συναντώνται στη φύση σε ιχνοποσότητες, έχουν απασχολήσει έντονα, τα τελευταία χρόνια την επιστημονική κοινότητα. Ο βασικός λόγος για τον οποίο βρίσκονται στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος είναι η μεγάλη τοξικότητα των συγκεκριμένων ενώσεων, οι οποίες χαρακτηρίζονται ως οι τοξικότερες ενώσεις στο ιστορικό της ατμοσφαιρικής χημείας από πληθώρα ερευνητικών ομάδων. Τα χαμηλά όμως επίπεδα συγκεντρώσεων τους στη φύση καθιστούν την ανίχνευση και ανάλυση τους δυσχερή, υπαγορεύοντας ταυτόχρονα την χρήση ιδιαίτερα ευαίσθητων τεχνικών, που συνήθως συνδυάζονται με εξαιρετικά υψηλό κόστος (HRGC/HRMS).

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής επιτεύχθηκε η ανίχνευση και η ποσοτική ανάλυση διοξινών και φουρανίων με τη χρήση της συνδυαστικής τεχνικής της αέριας χρωματογραφίας υψηλής ανάλυσης με δίδυμη φασματομετρία μάζας. Η ανίχνευση των ιχνοποσοτήτων των PCDD/Fs επιτεύχθηκε με τη χρήση μίας τετραπολικής παγίδα ιόντων, αφού προηγουμένως βελτιώθηκαν επιλεγμένες οργανολογικές παράμετροι του, με σκοπό την ελαχιστοποίηση του ορίου ανίχνευσης του οργάνου. Η συγκεκριμένη τεχνική, κατόπιν βελτιστοποίησης της αποδείχθηκε ικανή για την αξιόπιστη ανίχνευση και ανάλυση PCDD/Fs, ενώ το κόστος της δεν μπορεί να χαρακτηριστεί απαγορευτικό.

Στο πρώτο στάδιο της μελέτης ταυτοποιήθηκαν τα 2,3,7,8-υποκατεστημένα μέλη των PCDD/Fs, σε διαλύματα γνωστών συγκεντρώσεων, χρησιμοποιώντας την τεχνική πλήρους σάρωσης Full Scan MS. Αφού προσδιορίστηκαν οι χρόνοι κατακράτησης τους από τη στήλη του αέριου χρωματογράφου και τα πρόδρομα ιόντα των μελών αυτών με τη βοήθεια των φασμάτων μάζας, στη συνέχεια με τη χρήση τεχνικής πλήρους σάρωσης MS/MS προσδιορίστηκαν τα θυγατρικά ιόντα κάθε μέλους των 2,3,7,8-υποκατεστημένων PCDD/Fs.

Ακολούθησε η βελτιστοποίηση επιλεγμένων οργανολογικών παραμέτρων, οι οποίες ήταν η θερμοκρασία του θαλάμου ιονισμού, η παράμετρος σταθερότητας q, το δυναμικό διέγερσης, ο χρόνος απομόνωσης και ο χρόνος διέγερσης. Στο στάδιο αυτό χρησιμοποιήθηκε η τεχνική σάρωσης SRM και αφού ελέγχθηκαν ορισμένες τιμές για κάθε παράμετρο, επιλέχθηκε τελικά εκείνη στην οποία αντιστοιχούσε το καλύτερο σήμα. Συνοπτικά, η βέλτιστη τιμή της θερμοκρασίας του θαλάμου ιονισμού ήταν

210°C, της παραμέτρου q 0.45 για ορισμένα μέλη και 0.30 για τα υπόλοιπα, με αμελητέα διαφορά στο σήμα, του χρόνου απομόνωσης 2 ms, του δυναμικού διέγερσης 2 V και του χρόνου διέγερσης 30 ms για τα φουράνια, ενώ για τις διοξίνες ήταν λίγο μικρότερος με τις τιμές των 15, 20, και 25 ms να συναγωνίζονται για τη βέλτιστη τιμή.

Στο επόμενο στάδιο, ρυθμίζοντας τις οργανολογικές παραμέτρους στις βέλτιστες τιμές τους προσδιορίστηκε το όριο ανίχνευσης το οποίο μετρήθηκε 125 fg/μl και ελέγχθηκε η γραμμικότητά του, η οποία όπως προέκυψε ήταν ικανοποιητική για όλα τα μέλη.

Ακολούθησε έλεγχος της ανάκτησης της μεθόδου εμπλουτισμού η οποία αναπτύχθηκε από τη EPA και χρησιμοποιήθηκε στη συνέχεια για τον εμπλουτισμό των PCDD/Fs στα αέρια δείγματα που συλλέχθηκαν. Συνεπώς, ακολουθήθηκαν, όλα τα στάδια εμπλουτισμού χρησιμοποιώντας πρότυπα διαλύματα και προσδιορίστηκε η ανάκτηση της μεθόδου η οποία κυμαινόταν από 34–84%, με μέση τιμή 61%, χρησιμοποιώντας τις τιμές της ανάκτησης για κάθε μέλος, καθώς και το όριο ανίχνευσης του οργάνου προσδιορίστηκε επίσης το όριο ανίχνευσης της μεθόδου, το οποίο κυμαινόταν από 3–7 fg/m³. Στο σημείο αυτό αναλύθηκαν τυφλά δείγματα και διαπιστώθηκε ότι δεν σημειώνονται επιμολύνσεις στη διάρκεια του εμπλουτισμού.

Κατόπιν ελέγχου της μεθόδου εμπλουτισμού στο τελευταίο στάδιο ελήφθησαν δείγματα αέρα από διάφορες περιοχές της Αττικής και της Κρήτης, κατά τη διάρκεια του Καλοκαιριού και του Φθινοπώρου με σκοπό τον ποσοτικό προσδιορισμό των PCDD/Fs στον αέρα και τον έλεγχο λειτουργίας της τεχνικής. Εξασφαλίζοντας λοιπόν, το απαιτούμενα χαμηλό όριο ανίχνευσης του οργάνου και αφού χρησιμοποιήθηκε για τον εμπλουτισμό των δειγμάτων μία σχετικά ικανοποιητική μέθοδος, πραγματοποιήθηκε η ανίχνευση όλων των 2,3,7,8 υποκατεστημένων μελών των PCDD/Fs. Κατά τη διαδικασία ποσοτικού προσδιορισμού των περισσοτέρων μελών, οι προκύπτουσες συγκεντρώσεις υπερέβαιναν το υπολογισμένο όριο ανίχνευσης της μεθόδου, καθιστώντας ταυτόχρονα τις μετρήσεις αξιόπιστες, ενώ μερικά μέλη σε ένα μικρό ποσοστό δειγμάτων ποσοτικοποιήθηκαν με ορισμένη αβεβαιότητα. Συνοψίζοντας τα συνολικά αποτελέσματα για τα αθροίσματα των συγκεντρώσεων των τέτρα ως όκτα 2,3,7,8 υποκατεστημένων μελών διοξινών και φουρανίων, όπως μετρήθηκαν για τις διάφορες περιοχές όπου έγιναν δειγματοληψίες, βρέθηκε ότι κυμαίνονται για την Αθήνα μεταξύ 270–1135 fg/m³, για το Ηράκλειο

226–357 fg/m³, για τη Φινοκαλιά 90–109 fg/m³, για την Πεντέλη προσδιορίστηκε στα 167 fg/m³, για τα Μάλια στα 7859 fg/m³ και για το ΠΕΠΑΓΝΗ 189 fg/m³.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ¹Wania, F.; Mackay, D., *Environmental Science and Technology*, **30**, 390A–396A, 1996
- ²Marple, L.; Brunck, R.; Throop, L., *Environmental Science Technology*, **20**, 180–182, 1986a
- ³Mackay, D.; Shiu, W.Y.; Chelsea, M.I., *Lewis Publishers*, 1992a
- ⁴Friesen, K.J.; Sarna, L.P.; Webster, G.R.B., *Chemosphere* **14**, 1267–1274, 1985
- ⁵Shiu, W.Y.; Doucette, W.; Gobas, F.A.P.C.; Andren, A.; Mackay, D., *Environmental Sci Technology*, **22**, 651–658, 1988
- ⁶Friesen, K.J.; Vilks, J.; Muir, D.C.G., *Chemosphere*, **20**, 27–32, 1990b
- ⁷Rordorf, B. F., *Thermochimica Acta*, **112**, 117–122, 1987
- ⁸Rordorf, B. F., *Chemosphere*, **18**, 783–788, 1989
- ⁹Eitzer, B.D.; Hites, R.A., *Environmental Science Technology*, **22**, 1362–1364, 1988
- ¹⁰Santl, H.; Brandsch, R.; Gruber, L., *Chemosphere*, **29**, 2209–2214, 1994
- ¹¹Webster, G.R.B.; Friesen, K.J.; Sarna, L.P.; Muir, D.C.G., *Environmental Science Technology*, **14**, 609–622, 1985
- ¹²Marple, L.; Berridge, B.; Throop, L., *Environmental Science Technology*, **20**, 397–399, 1986b
- ¹³Burckhard, L.P.; Kuehl, D.W., *Chemosphere*, **15**, 163–167, 1986
- ¹⁴Sarna, L.P.; Hodge, P.E.; Webster, G.R.B., *Chemosphere*, **13**, 975–983, 1984
- ¹⁵Sijm, D.T.H.M.; Wever, H.; De Vries, P.J.; Opperhuizen, A., *Chemosphere*, **19**, 263–266, 1989
- ¹⁶U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., *Environmental Protection Agency, Office of Toxic Substances*, EPA/560/5–90–014, 1990
- ¹⁷Lodge, K.B.; Cook, P.M., *Chemosphere*, **19**, 443–444, 1989
- ¹⁸Jackson, D.R.; Roulier, M.H.; Grotta, H.M.; Rust, S.W.; Warner, J.S., *Eds. Michigan: Lewis Publishers, Inc.*, 185–200, 1986
- ¹⁹Marple, L.; Brunck, R.; Berridge, B.; Throop, L.; Exner, J.H., *Eds. ACS Symposium Series 338. Developed from a symposium sponsored by the Division of Environmental Chemistry at the 191st meeting of the American Chemical Society*, New York, 105–113, 1986
- ²⁰Puri, R.K.; Clevenger, T.E.; Kapila, S.; Yanders, A.F.; Malhotra, R.K., *Chemosphere*, **18**, 1291–1296, 1989
- ²¹Walters, R.W.; Guiseppi-Elie, A., *Environmental Science Technology*, **22**, 819–828, 1988
- ²²Yan, Q.; Kapila, S.; Sivils, L.D.; Elseewi, A.A.; Yanders, A.F., *Organohalogen Compounds*, **24**, 173–178, 1995
- ²³Rapaport, R.A.; Eisenreich, S.J., *Environmental Science Technology*, **18**, 163–170, 1984
- ²⁴Choundhry, G.G.; Webster, G.R.B., *T. Agric. Food. Chem.*, **37**, 254–261, 1989
- ²⁵Dulin, D.; Drossman, H.; Mill, T., *Environmental Science Technology*, **20**, 72–77, 1986
- ²⁶Choundhry, G.G.; Foga, M.; Webster, G.R.B.; Muir, D.C.G.; Friesen, K., *Toxicological and Environmental Chemistry*, **26**, 181–195, 1990
- ²⁷Rappe, C.; *Chemosphere*, **25**, 41–44, 1992
- ²⁸Thomas, V.M.; Spiro, T.G., *Toxicol. Environm. Chem.*, **50**, 1–37, 1995
- ²⁹Quab, U.; Fermann, M.V.; Bröker, G., *Chemosphere*, **40**, 1125–1129, 2000
- ³⁰Morimoto, K.; Kenji, T., *Organohalogen Compounds*, **23**, 387–392, 1995

- ³¹Oberg, L.G.; Glas, B.; Swanson, S.E.; Rappe, C.; Paul, K.G, *Arch. Environm. Contam. Toxicol.*, **19**, 930–938, 1998
- ³²Svenson, A.; Kjeller, L.O.; Rappe, C., *Environmental Science Technology*, **23**, 900–902, 1989
- ³³Wittsiepe, J., Kullman, Y.; Schrey, P.; Selenka, F.; Wilhem, M., *Chemosphere*, **40**, 963–968, 2000
- ³⁴Thomas, V.M.; Spiro, T.G., *Environmental Science Technology*, **30**, 82A–85A, 1996
- ³⁵Jones, K.C.; Alcock, R.E., *Department of Environment Report*, 1996
- ³⁶Harrad, S.J.; Jones, K.C., *The Science of the Total Environment*, **126**, 89–107, 1992
- ³⁷Eduljee, G.H.; Dyke, P., *The Science of the Total Environment*, **177**, 303–321, 1996
- ³⁸Duarte–Davidson, R.; Sewart, A.; Alcock, R.E.; Cousins, I.T.; Jones, K.C., *Environmental Science Technology*, **31**, 1–11, 1997
- ³⁹Bremmer, H.J.; Troost, L.M.; Kuipers, G.; De Koning, J.; Sein, A.A., *National Intitute of public Health and Environmental Protection and Netherlands Organization for Applied Scientific Research, Report No 770501018*.
- ⁴⁰Travis, C.C.; Hattemer–Frey, H., *The Science of the Total Environment*, **104**, 97, 1991
- ⁴¹Travis, C.C.; Nixon, A.A., *Issues in Environmental Science and Technology*, 17–30, 1996
- ⁴²Beck, H.; Dross, A.; Mathar, W., *Environmental Health Perspective*, **102**, 173, 1994
- ⁴³Gough, M., *J. Toxicol. Environ. Health*, **104**, 129, 1991
- ⁴⁴Birmingham, B.; Thorpe, B.; Frank, R.; Clement, R.; Tosine, H.; Flewing, J.; Wheelw, J.; Ripley, B.D.; Ryan, J.J., *Chemosphere*, **19**, 507, 1989
- ⁴⁵Olling, M.; Derkw, H.J.G.M.; Berende, P.L.M.; Liem, A.K.D.; Jong, A.P.J.M., *Chemosphere*, **23**, 1377, 1991
- ⁴⁶Heeschen, W.; Blüthgen, A.; Ruoff, U., *Kiel*, 1994
- ⁴⁷WHO, *WHO Regional Office for Europe, FADL*, Copenhagen, 1989
- ⁴⁸Päpke, O.; Fürst, P., *Organohalogen Compounds*, **22**, 143, 1995
- ⁴⁹Fürst, P.; Fürst, C.; Wilmers, K., *Chemosphere*, **25**, 1029, 1992
- ⁵⁰Theelen, R.M.C.; Gallo, M.A.; Scheuplein, R.J.; Heijden, K., *Gold Spring Laboratory Press, Plainview, N.Y.*, 1991
- ⁵¹Gough, M., *Toxicol. Environ. Health*, **104**, 129, 1991
- ⁵²Flesch–Janys, D.; Gurn, P.; Jung, D.; Koonietzko, J.; Manz, A., *Organohalogen Compounds*, **21**, 93, 1994
- ⁵³U.S. Environmental Protection Agency, *EPA–440/5–84–007*, Washington, 1984
- ⁵⁴WHO, *WHO Regional Office for Europe, EUR/ICP/PCS 030*, 1991
- ⁵⁵Goldstein, J.A.; Safe, S.; Kimbrough, R.D.; Jensen, A.A., *Elsevier, Amsterdam*, **239**, 1989
- ⁵⁶Safe, S., *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, **26**, 371, 1986
- ⁵⁷Poland, A.; Knutson, J.C.; *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, **22**, 517, 1982
- ⁵⁸Whitlock, J.P., *J. Chem. Res. Toxicol.*, **6**, 754, 1993
- ⁵⁹Lucier, G.W.; Portier, C.J.; Gallo, M.A., *Environ. Health Perspect.*, **101**, 36, 1993
- ⁶⁰Poland, A.D., *Drug Metab. DiDisp.*, **24**, 1385–1388, 1996
- ⁶¹Limbird, L.E.; Taylor, P., *Cell*, **93**, 157–163, 1998
- ⁶²Ema, M.; Ohe, N.; Suzuki, M.; Mimura, J.; Sogawa, K.; Ikawa, K.; Fujii–Kuriyama, Y.J., *Biol. Chem.*, **269**, 27337–27343, 1994
- ⁶³Dowlwick, K.M.; Swanson, H.L.; Bradfield, C.A., *Mol. Pharmacol.*, **44**, 911–917, 1993
- ⁶⁴Hahn, M.F., *Comp. Biochem. Physiol.*, **121**, 23–53, 1998

- ⁶⁵Manchester, D.K.; Gordon, S.K.; Golas, C.L.; Roberts, E.A.; Okey, A.B., *Cancer Res.*, **47**, 4861–4868, 1987
- ⁶⁶Hankinson, O., *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, **35**, 307–340, 1995
- ⁶⁷Schmidt, J.V.; Bradfield, C.A., *Annu. Rev. Cell Dev. Biol.*, **12**, 55–89, 1996
- ⁶⁸Rowland, J.C.; Gustafsson, J.A., *Crit. Rev. Toxicol.*, **27**, 109–134, 1997
- ⁶⁹Denison, M.S.; Phalan, D.; Efferink, C.J., *Bristol, PA: Taylor and Francis*, pp 3–33, 1998
- ⁷⁰Witlock, J.P., *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, **39**, 103–125, 1999
- ⁷¹Kadesch, T., *Cell. Growth Differ.*, **4**, 49–55, 1993
- ⁷²Landers, J.P.; Bunce, N.J., *Biochem. J.*, **276**, 273, 1991
- ⁷³Okey, A.B.; Riddick, D.C; Harper, P.A., *Toxicol. Lett.*, **70**, 1,1994
- ⁷⁴Conney, A.H., *Cancer Res.*, **42**, 4875–4917, 1982
- ⁷⁵Rolaf van Reeuwen, F.X.; Feeley, M.; Schrenk, D.; Larsen, J.C.; Farland, W.; Younes, M., *Chemosphere*, **40**, 1095–1101, 2000
- ⁷⁶ATSDR, *Update Draft for Public Comment*, ATSDR, Atlanta, 1997
- ⁷⁷William, P.T., in *Waste Incineration and the Environment*, ed. Hester, R.E. and Harrison, R.M.; *The Royal Society of Chemistry, Cambridge*, pp 27, 1994
- ⁷⁸Eduljee, G.H., in *Waste Incineration and the Environment*, ed. Hester, R.E. and Harrison, R.M.; *The Royal Society of Chemistry, Cambridge*, pp 71, 1994
- ⁷⁹Steverson, E.M., in *Waste Incineration and the Environment*, ed. Hester, R.E. and Harrison, R.M.; *The Royal Society of Chemistry, Cambridge*, pp 113, 1994
- ⁸⁰Shaub, W.M., *Report NBSIR 84–2975*, National Bureau of standards, Washington, 1984
- ⁸¹Shaub, W.M., *Report NMSIR 84–2872*, National Bureau of standards, Washington, 1984
- ⁸²Shaub, W.M.; Tsang, W., *Environmental Science Technology*, **17**, 721, 1984
- ⁸³Commoner, B.; McNamara, M.; Shapiro, K.; Webster, T., *Center For Biology of Natural Systems, Queens College, Flushing, N.Y.*, 1984
- ⁸⁴Karasek, F.W.; Dickson, L.C., *Science*, **273**, 754, 1987
- ⁸⁵Hagenmaier, H.; Brunner, H.; Haag, R.; Kraft, M.; *Environmental Science Technology*, **21**, 1085, 1987
- ⁸⁶Hagenmaier, H.; Brunner, H.; Haag, R.; Kraft, M.; *Environmental Science Technology*, **21**, 1080, 1987
- ⁸⁷Vogg, H.; Metzger, M.; Stielitz, L., *Waste Manage. Res.*, **5**, 285, 1987
- ⁸⁸U.S. EPA, *Advance Notice of Rulemaking*, 52FR 25399, EPA, Washington, 1987
- ⁸⁹Bidleman, T.F, *Environmental Science Technology*, **22**, 361–367, 1988
- ⁹⁰Hinds, W.C., *Aerosol Technology*, J. Wiley, New York, 1982
- ⁹¹Whitby, K.T., *Atmospheric Environment*, **12**, 135–159, 1978
- ⁹²Seinfeld, J.H.; Pandis, S., *John Wiley and Sons*, 1998
- ⁹³Poster, D.L.; Hoff, R.M.; Baker, G.E., *Environmental Science Technology*, **29**, 1990–1997, 1995
- ⁹⁴Sheu, H.L.; Lee, W.J.; Lin, S.T.; Fang, G.C.; Chang, H.C.; You, W.C., *Environ. Pollut.*, **96**, 369–382, 1997
- ⁹⁵Kaupp, H.; Towara, J.; MacLachlan, M.S., *Atmospheric Environment*, **28**, 585–593, 1994
- ⁹⁶ Kaupp, H.; MacLachlan, M.S., *Atmospheric Environment*, **31**, 85–95, 1998
- ⁹⁷Hites, R., *Accounts of Chemical Research*, **23**, 194–201, 1990
- ⁹⁸Simcik, M.F.; Eisenreich, S.J.; Golden, K.A.; Liu, S.P.; Lipiato, E.; Swackhamer, D.L.; Long, D.T., *Environmental Science Technology*, **30**, 3039–3046, 1996
- ⁹⁹ Kaupp, H.; MacLachlan, M.S., *Atmospheric Environment*, **34**, 73–83, 2000

- ¹⁰⁰Hagenmaier, H.; Lindig, C.; She, J.; *Chemosphere*, **29**, 2163–2174, 1993
- ¹⁰¹Bidleman, T.F., *Atmospheric Environment*, **21**, 641–654, 1987
- ¹⁰²Hart, K.; Pankow, J.F., *Environmental Science Technology*, **28**, 655–661, 1994
- ¹⁰³Pankow, J.F., *Atmospheric Environment*, **23**, 1107–1111, 1989
- ¹⁰⁴Tashiro, C.; Clement, R.E.; Reid, N.; Orr, D.; Shackleton, M., *Chemosphere*, **19**, 1–12, 1989
- ¹⁰⁵Wagel, D.J.; Tiernan, T.O.; Taylor, M.L.; Garret, J.H.; Van Ness, G.F.; Solch, J.G.; Harden, L.A., *Chemosphere*, **18**, 177–184, 1989
- ¹⁰⁶Hornbuckle, K.C.; Sweet, C.W.; Pearson, R.F.; Swackhamer, K.L.; Eisenreich, S.J., *Environmental Science Technology*, **29**, 869–877, 1995
- ¹⁰⁷Patton, G.W.; Zaranski, M.T.; McConnell, L.L.; Bidleman, T.F., *Analytical Chemistry*, **64**, 2858–2861, 1992
- ¹⁰⁸Zaranski, M.T.; Patton, G.W.; McConnell, L.L.; Bidleman, T.F.; Mulik, J.D., *Analytical Chemistry*, **63**, 1228–1232, 1991
- ¹⁰⁹Ligocki, M.P.; Pankow, J.F.; *Environmental Science and Technology*, **23**, 75–83, 1989
- ¹¹⁰McDow, S.R.; Huntzicker, J.J.; *Atmospheric Environment*, **24A**, 2563–2571, 1990
- ¹¹¹Zhang, X.; McMurry, P.H.; *Environmental Science Technology*, **25**, 456–459, 1991
- ¹¹²Lane, D.; Johnson, D.; Barton, S.; Thomas, G.; Schroeder, W., *Environmental Science Technology*, **22**, 941–947, 1988
- ¹¹³Kaupp, H.; Umlauf, G., *Atmospheric Environment*, **26A**, 2259–2267, 1992
- ¹¹⁴Krieger, M.; Hites, R.; *Environmental Science Technology*, **28**, 1129–1133, 1994
- ¹¹⁵Krieger, M.; Hites, R.; *Environmental Science Technology*, **26**, 1551–1555, 1992
- ¹¹⁶Turpin, B.; Liu, S.P.; Podolske, K.; Gomes, M.; Eisenreich, S.; McMurry, P., *Environmental Science Technology*, **27**, 2441–2449, 1993
- ¹¹⁷Kavouras, I.; Lawrence, J.; Koutrakis, P.; Stepanou, E.; Oyola, P., *Atmospheric Environment*, **33**, 4977–4986, 1999
- ¹¹⁸Koutrakis, P.; Sioutas, C.; Lawrence, J., *EPA, Progress Report*, 1998
- ¹¹⁹Eitzer, B.D.; Hites, R.A., *Environmental Science Technology*, **23**, 1389–1395, 1989
- ¹²⁰Kavouras, I., *phd*, pp75, 1998
- ¹²¹Hites, R.A., *Prepared for the U.S. Environmental Protection Agency, Methods Research Branch, Atmospheric Research and Development, Research Triangle Park, NC. EPA/600/3–91/002*, 1991
- ¹²²Oehme, M.; Mano, S.; Mikalsen, A., *Chemosphere*, **15**, 607–617, 1986
- ¹²³Hunt, G.T.; Maisel, B.E., *Chemosphere*, **20**, 1455–1462, 1986
- ¹²⁴Bobet, E.; Berard, M.F.; Dann, T., *Chemosphere*, **20**, 1439–1445, 1990
- ¹²⁵Welsch–Paulsch, K.; McLachlan, M.; Umlauf, G., *Environmental Science Technology*, **29**, 189–194, 1995
- ¹²⁶Hippelein, M.; Kaupp, H.; Dörr, G.; McLachlan, M.S.; Hutziger, O. *Chemosphere*, **32**, 1605–1616, 1996
- ¹²⁷Junge, C.E., *Fate of Pollutants in the Air and Water Environment*, Part I, 7–26, J. Wiley, New York, 1977
- ¹²⁸Pankow, J., *Atmospheric Environment*, **21**, 2275–2283, 1987
- ¹²⁹Bidleman, T.F.; Billings, W.N.; Foreman, W.T., *Environmental Science Technology*, **20**, 1038–1043, 1986
- ¹³⁰Cotham, W.E.; Bidleman, T.F., *Environmental Science Technology*, **26**, 469–478, 1992
- ¹³¹Foreman, W.T.; Bidleman, T.F., *Environmental Science Technology*, **21**, 869–875, 1987
- ¹³²Falconer, R.L.; Bidleman, T.F., *Atmospheric Environment*, **28**, 574–554, 1994

- ¹³³Hinckley, D.A.; Bidleman, T.F.; Foreman, W.T., Tuschall, J., *Journal Chemistry and Engineering Data*, **30**, 232–237, 1990
- ¹³⁴Pankow, J.F., Bidleman, T.F., *Atmospheric Environment*, **26A**, 1071–1080, 1992
- ¹³⁵Eitzer, B.D.; Hites, R.A., *Environmental Science Technology*, **23**, 1389–1395, 1989
- ¹³⁶Yamasaki, H.; Kuwata, K.; Kuge, Y., *Nippon Kagaku Kaishi*, **8**, 1324–1329, *Chemistry Abstracts*, **101**, 156747, 1987
- ¹³⁷Koester, C.J.; Hites, R.A., *Environmental Science Technology*, **26**, 1375–1382, 1992b
- ¹³⁸Kauppp, H., *Bayreuther Forum Oikologie*, Band 38, 1996
- ¹³⁹Slinn, W.G.A.; Hasse, L.; Hicks, B.B.; Hogan, A.W.; Lal, D.; Liss, P.S.; Munich, K.O.; Sehmel, G.A.; Vittor, O., *Atmospheric Environment*, **12**, 1055–2087, 1987
- ¹⁴⁰Ligocki, M.P.; Leuenberger, C.; Pankow, J.F., *Atmospheric Environment*, 1609–1617, 1985a
- ¹⁴¹Shui, W.Y.; Doucette, W.; Gobas, F.A.P., Andren, A.; Mackay, D., *Environmental Science Technology*, **22**, 651, 1988
- ¹⁴²Graedel, T.E.; Crutzen, P.J., *New York: Freeman, W.H.*, pp446
- ¹⁴³Capel, P.D.; Leueberger, C.; Giger, W., *Atmospheric Environment*, **25A**, 1335–1346, 1991
- ¹⁴⁴Ambre, Y.; Nishikawa, M., *Atmospheric Environment*, **21**, 1469–1471, 1987
- ¹⁴⁵Trapp, S.; Mathies, M., *Environmental Science Technology*, **29**, 2333–2338, 1995
- ¹⁴⁶Bacci, E.; Caveseira, M.J.; Gaggi, C.; Chemello, G.; Calamari, D.; Vighi, M., *Chemosphere*, **21**, 525–535, 1990
- ¹⁴⁷Horstmann, M.; Bopp, U.; McLachan, M.S., *Chemosphere*, **34**, 1245–1254, 1997
- ¹⁴⁸Guy P. Brasseur, John J. Orlando, Geoffrey S. Tyndall, *Atmospheric Chemistry and Global Change, 1st Edition, Oxford University Press*, 1999
- ¹⁴⁹World Wide Web, <http://www.gsfc.nasa.gov/~UnderstandingOzone>
- ¹⁵⁰J. Fishman et al, V. Ramanathan, P. J. Crutzen, S. C. Liu, *Nature*, **282**, 818, 1979
- ¹⁵¹P. J. Crutzen, *J. Geophys.*, **106**, 1385, 1973
- ¹⁵²W. L. Chameides, J. C. G. Walker, *J. Geophys. Res.*, **78**, 8751, 1973
- ¹⁵³Atkinson, R.; Baulch, D.L.; Hampson, R.F.; Iccer, J.A.; Troe, J., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **21**, 1125, 1992
- ¹⁵⁴Prinn, R.C.; Weiss, R.F.; Miller, B.R.; Haung, J.; Alyea, F.N.; Gunnold, D.M.; Fraser, P.J.; Hartley, D.E.; Simmonds, P.G., *Science*, **269**, 187, 1995
- ¹⁵⁵Atkinson, R.; Baulch, D.L.; Hampson, R.F.; Iccer, J.A.; Troe, J., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **20**, 459, 1991
- ¹⁵⁶Kwok, E.S.C.; Atkinson, R.; Arey, J., *Environmental Science Technology*, **28**, 522, 1998
- ¹⁵⁷Kwok, E.S.C.; Atkinson, R.; Arey, J., *Environmental Science Technology*, **29**, 1591, 1995
- ¹⁵⁸Atkinson, R.; *The Science of the Total Environment*, **104**, 17–33, 1991
- ¹⁵⁹Atkinson, R.; Arey, J.; Zielinska, B.; Aschmann, S.M., *Environmental Science Technology*, **21**, 1014, 1987
- ¹⁶⁰Kwok, E.S.C.; Atkinson, R.; Arey, J., *International Journal of Chemical Kinetics*, **26**, 511, 1994
- ¹⁶¹Sivils, L.D.; Kapila, S.; Yan, Q.; Elseewi, A.A., *Organohalogen Compounds*, **19**, 349–353, 1994
- ¹⁶²Sivils, L.D.; Kapila, S.; Yan, Q.; Elseewi, A.A., *Organohalogen Compounds*, **24**, 167–172, 1995
- ¹⁶³Lohmann, R.; Jones, K.C., *The Science of the Total Environment*, **219**, 53–81, 1998
- ¹⁶⁴Smith, L.M.; Staling, D.L.; Johnson, J.L., *Analytical Chemistry*, **56**, 1830–1842

- ¹⁶⁵Ryan, J.J.; Lizotte, R.; Newsome, W.H., *Journal of Chromatography*, **303**, 351–360, 1984
- ¹⁶⁶Thoma, H.; Knorr, E.; *Chemosphere*, **15**, 645–648, 1986
- ¹⁶⁷Ekelund, G.; Pedersen, J.R.; Strömberg, B., *Chemosphere*, **16**, 161–166, 1987
- ¹⁶⁸Staling, D.L.; Petty, J.D.; Smith, L.M., *Journal Chromatographic Science*, **19**, 18–26, 1981
- ¹⁶⁹Buser, H.R., *Journal of Chromatography*, **114**, 95–108, 1975
- ¹⁷⁰Swerev, M.; Ballschmiter, K., *Analytical Chemistry*, **59**, 2536–2538, 1987
- ¹⁷¹Thielen, D.R.; Olsen, G., *Analytical Chemistry*, **60**, 1332–1336, 1988
- ¹⁷²Gilbert, M.T.; Knox, J.H.; Kaur, B., *Chromatographia*, **16**, 138–146, 1982
- ¹⁷³Knox, J.H.; Kaur, B.; Millward, G.R., *Journal of Chromatography*, **352**, 3–25, 1986
- ¹⁷⁴Colmsjo, A.; Ostman, C.; Zebühr, Y.; Näf, C.; Broman, D.; Lexen, K., *Chemosphere*, **19**, 39–44, 1989
- ¹⁷⁵Zebühr, Y.; Näf, C.; Bandh, C.; Broman, D.; Ishaq, R.; Pettersen, H., *Environmental Science Technology*, **30**, 214–219, 1996
- ¹⁷⁶Liem, A.K.D.; *Analytical Chemistry*, **18**, 429–439, 1999
- ¹⁷⁷Χατζηγιάννου, Θ.Π.; Κούπαρη, Μ.Α., *Ενόργανη Ανάλυση*, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις, Αθήνα, 1990
- ¹⁷⁸Zebühr, Y. phd, *Department of Analytical Chemistry*, Stockholm University, pp37, 1992
- ¹⁷⁹McMaster, M.; McMaster, C., *GC-MS Practical User's Guide*, Wiley-VCH, 1998
- ¹⁸⁰Dean, A.J., *Analytical Chemistry Handbook*, McGraw Hill, 1995
- ¹⁸¹Kitson, F.G.; Larsen, B.S.; McEwen, N.C.; *Gas Chromatography and Mass Spectrometry*, Academic Press Inc., 1996
- ¹⁸²Splendore, M.; Plomley, J.B.; March, R.E.; Mercer, R.S., *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, **165/166**, 595–609, 1997
- ¹⁸³Charles, M.J.; Tondeur, Y., *Environmental Science Technology*, **24**, 1856–1860, 1990
- ¹⁸⁴March, R.E.; Splendore, M.; Reiner, E.J.; Mercer, R.S.; Plomley, J.B.; Waddell, D.S.; MacPherson, K.A., *International Journal of Mass Spectrometry*, **197**, 283–297, 2000
- ¹⁸⁵Heather, R., *i GCQ MS Detector's and Service Manual*, Published by Technical Publication, Finnigan MAT, San Jose, California, Revision B, 1988
- ¹⁸⁶Willard, H.H.; Merritt, L.L.; Dean, J.A.; Settle, F.A., *Instrumental Methods of Analysis*, Wadsworth, Seventh Edition, 1988
- ¹⁸⁷Sibilia, P.J., *Montreal Characterization and Chemical Analysis*, VCH Publishers Inc., Second Edition, 1996
- ¹⁸⁸Küchler, T.; Brzezinski, H., *Chemosphere*, **40**, 213–220, 2000
- ¹⁸⁹Salomon, K.; Buttrill, S.E., *Journal of Chromatography*, **657**, 139–145, 1993
- ¹⁹⁰Ryan, J.J.; Conacher, B.S.; Panopio, L.G.; Lau, B.P.Y.; Hardy, J.A., *Journal of Chromatography*, **541**, 131–183, 1991
- ¹⁹¹Miller, J.C.; Miller, J.N., *Statistics for Analytical Chemistry*, 3rd Edition, pp18–20
- ¹⁹²U.S. EPA, *Compendium of Methods for Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air*, 2nd Edition, EPA/625/R-96/010b, 1999
- ¹⁹³Govers, H.A.J.; Krop, H.B., *Chemosphere*, **37**, 2139–2152, 1998
- ¹⁹⁴Lohmann, R.; Lee, R.G.M.; Green, N.G.M.; Jones, K.C., *Atmospheric Environment*, **34**, 2529–2537, 2000
- ¹⁹⁵König, J.; Theisen, J.; Günther, W.J.; Liebl, H.K.; Buchen, M., *Chemosphere*, **26**, 851–861, 1993

¹⁹⁶Bonsang, B.; Stephanou, E.; Seakins, P., *Final Report, contract N° ENV4–CT95–0049. R & D Programme Environment and Climate. European Commission–DG X II*. June 1999

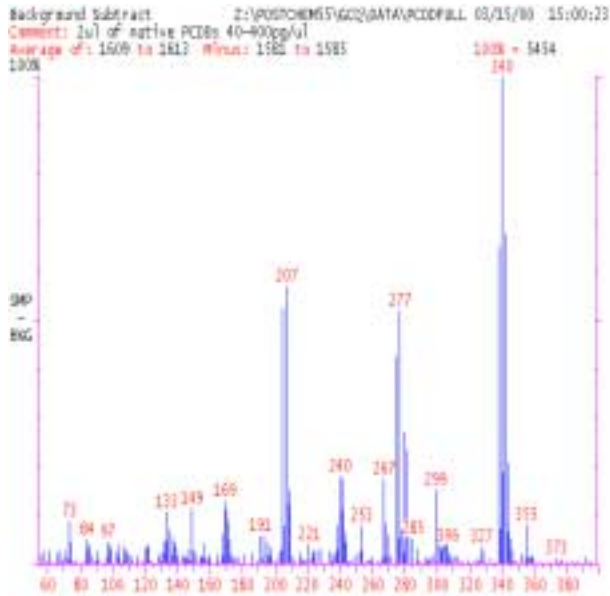
¹⁹⁷Creasey, D.J.; Heard, D.E.; Lee, J.D.; Pilling, M.J., *Accompanying paper*, 2000

¹⁹⁸Kanakidou, M.; Tsigaridis, K., *Journal of Geophysical Research*, **105**, 9243–9254, 2000

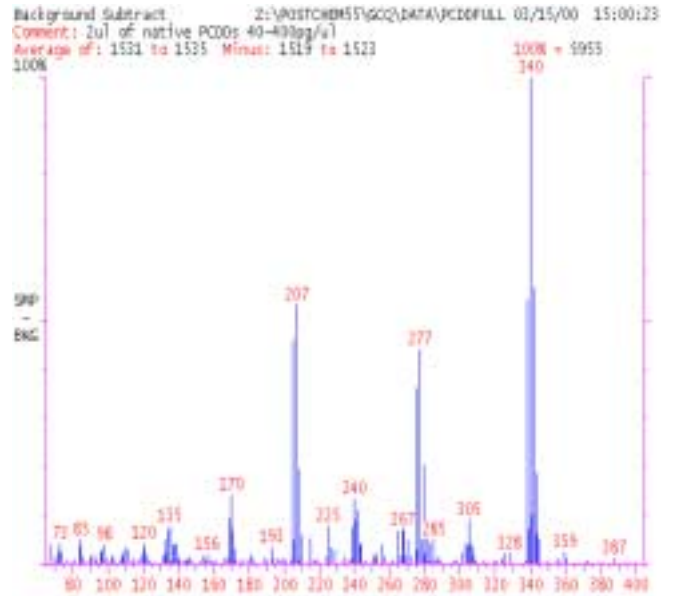
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Στο τμήμα αυτό παρατίθενται τα φάσματα μάζας των μελών των PCDD/Fs και των PCDD/Fs-¹³C₁₂, που ελήφθησαν με την εφαρμογή της τεχνικής πλήρους σάρωσης MS.

PCDD/Fs

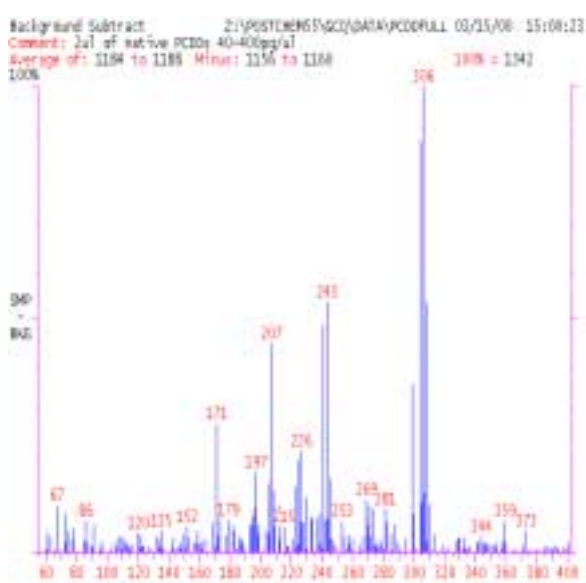


(α)

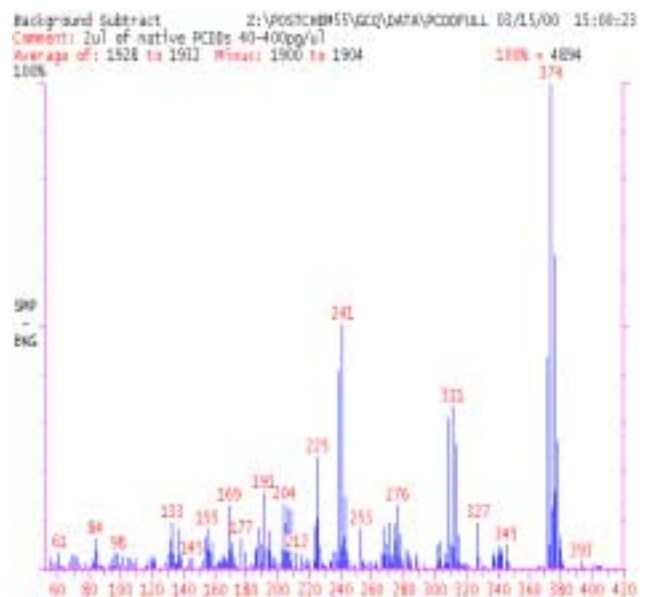


(β)

Φ.Μ-1 Φάσματα μάζας των 1,2,3,7,8-PeCDF (α) και του 2,3,4,7,8-PeCDF (β)

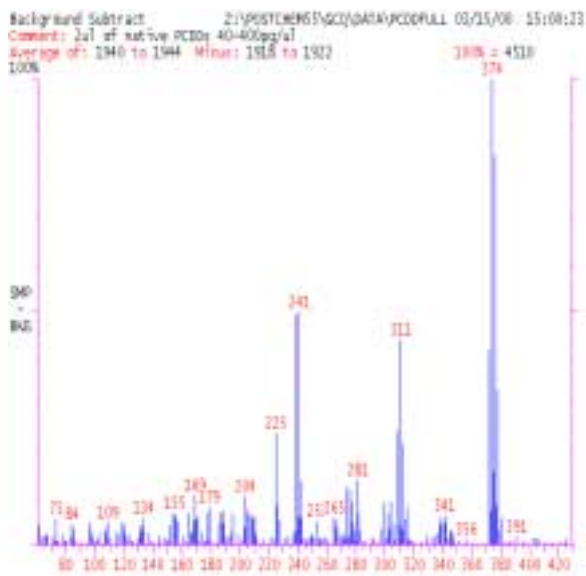


(γ)

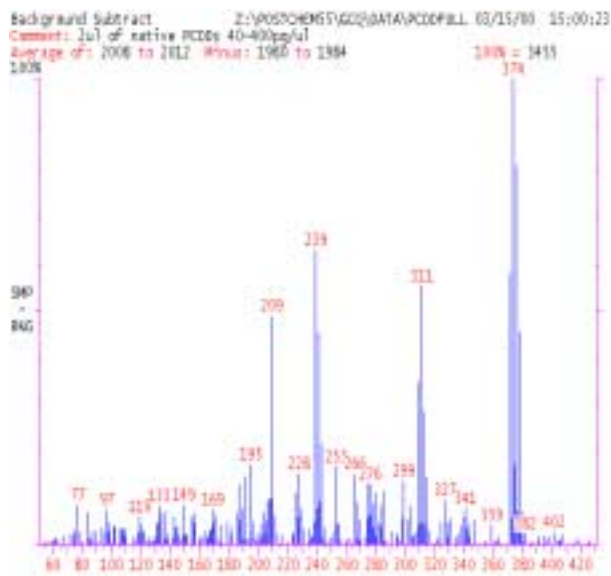


(δ)

Φ.Μ-2 Φάσματα μάζας του 2,3,7,8-TCDF (γ) και του 1,2,3,4,7,8-HxCDF (δ)

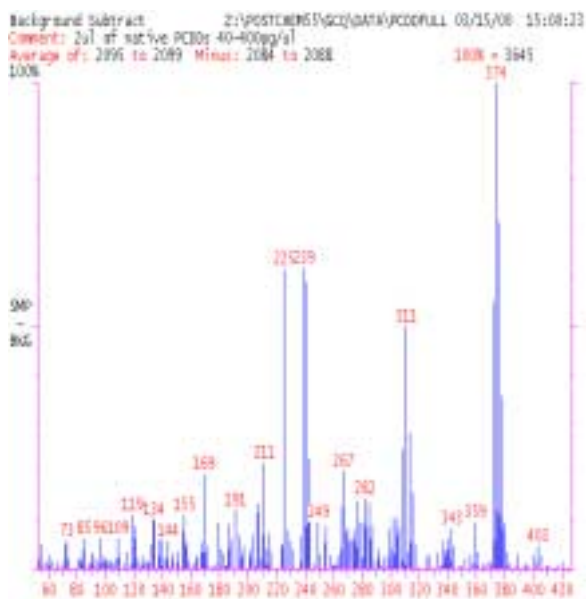


(ε)

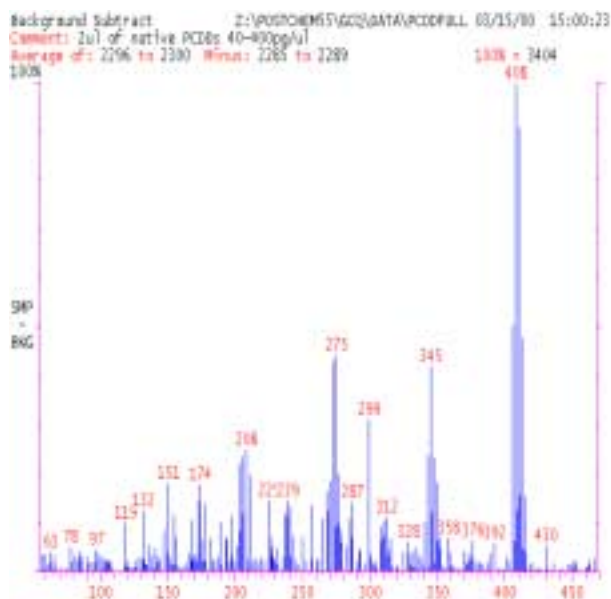


(στ)

Φ.Μ-3 Φάσματα μάζας των 1,2,3,6,7,8-HxCDF (ε) και 2,3,4,6,7,8-HxCDF (στ)

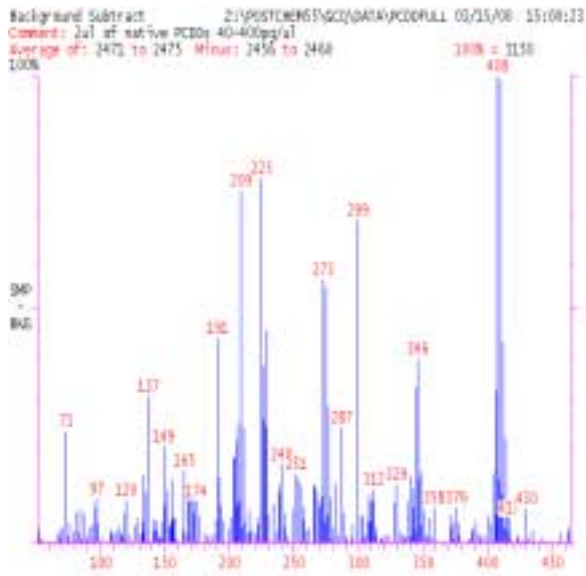


(ζ)

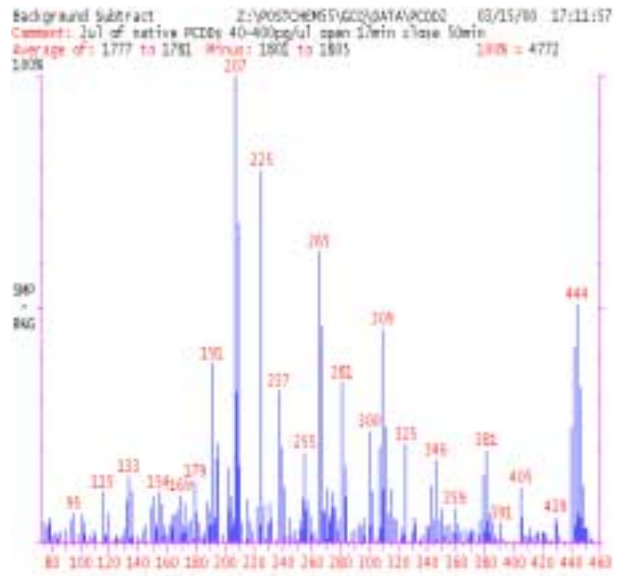


(η)

Φ.Μ-4 Φάσματα μάζας των 1,2,3,7,8,9-HxCDF (ζ) και 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (η)

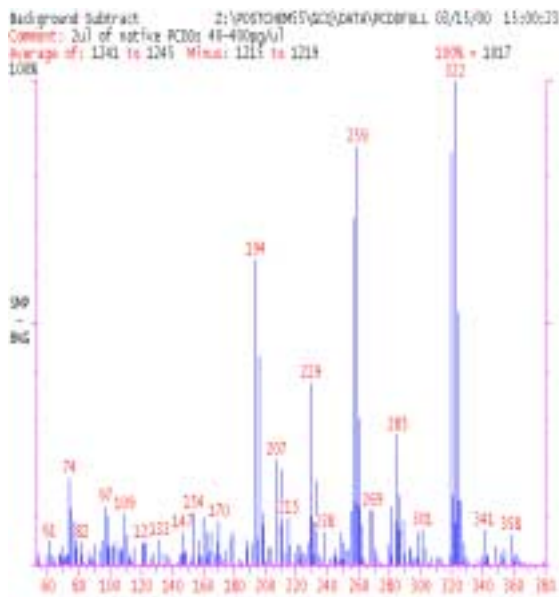


(θ)

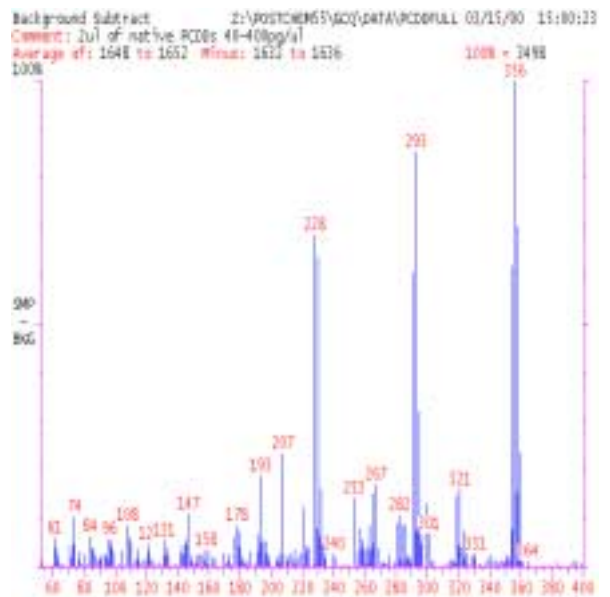


(ι)

Φ.Μ-5 Φάσματα μάζας των 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF (θ) και OCDF (ι)

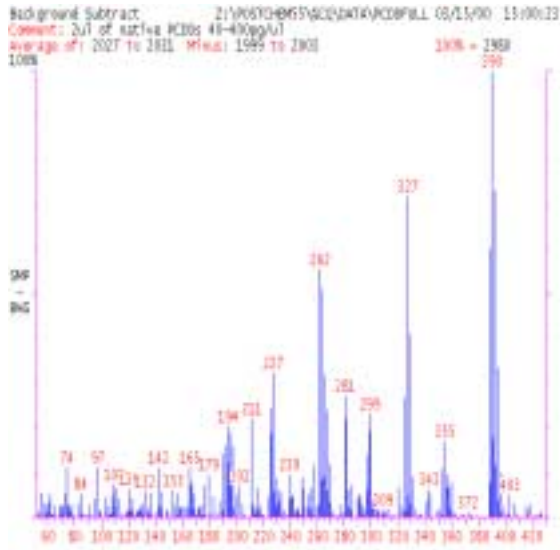


(α)

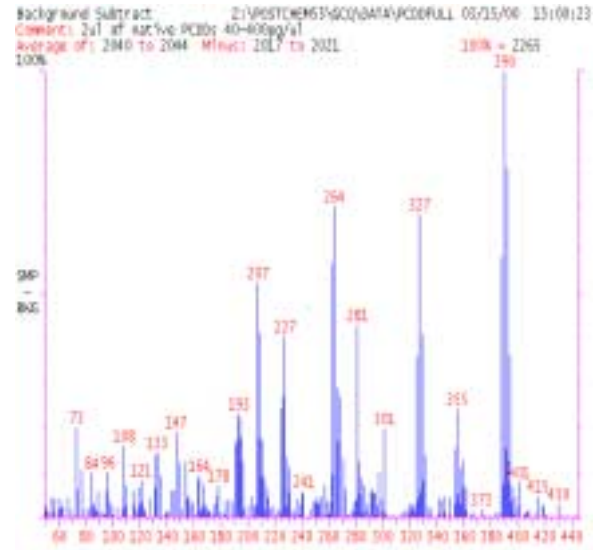


(β)

Φ.Μ-6 Φάσματα μάζας των 2,3,7,8-TCDD (α) και 1,2,3,7,8-PeCDD (β)

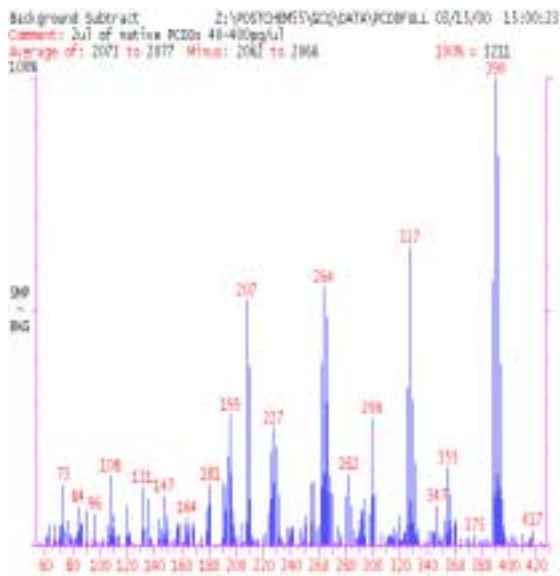


(γ)

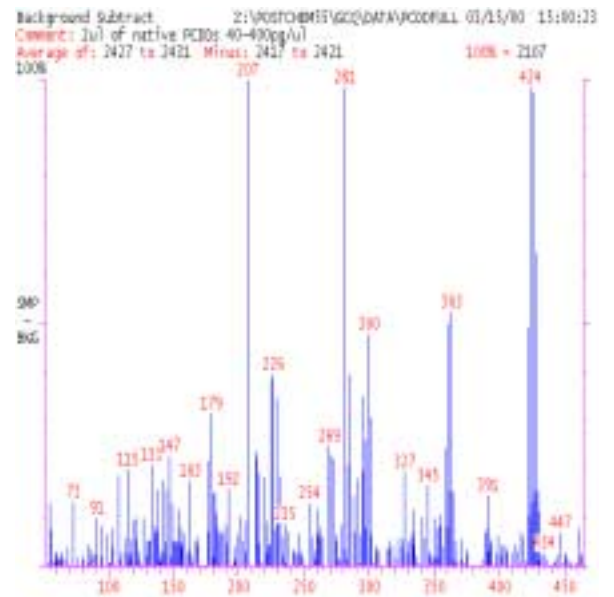


(δ)

Φ.Μ-7 Φάσματα μάζας των 1,2,3,4,7,8-HxCDD (γ) και 1,2,3,6,7,8-HxCDD (δ)

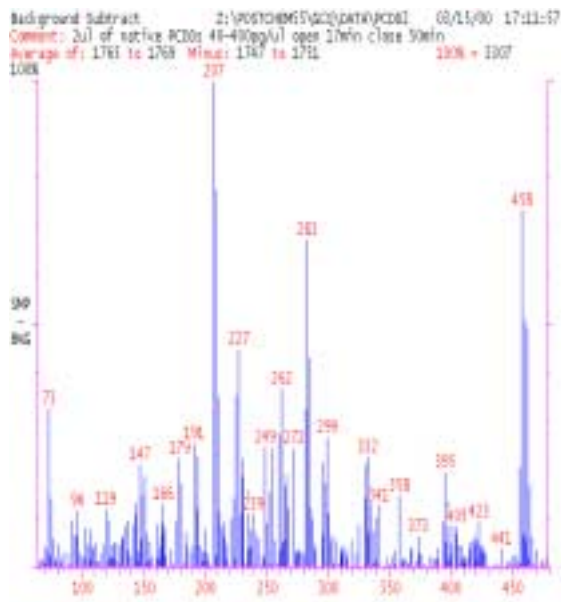


(ε)



(σ)

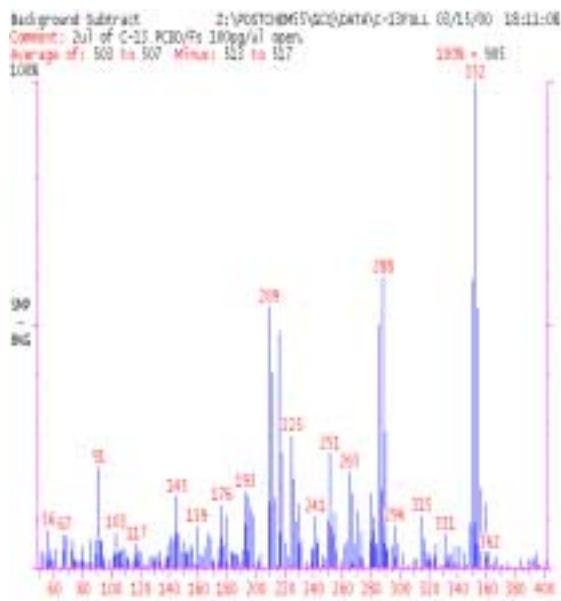
Φ.Μ-8 Φάσματα μάζας των 1,2,3,7,8,9-HxCDD (ε) και 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (σ)



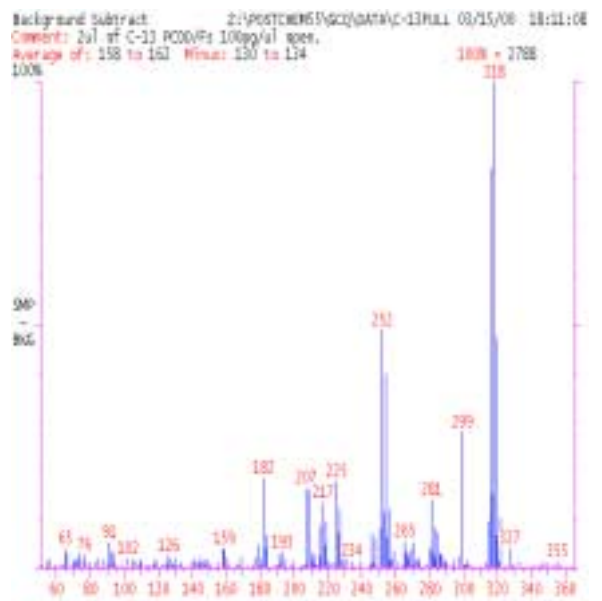
(ζ)

Φ.Μ-9 Φάσμα μάζας της OCDD

PCDD/Fs-¹³C₁₂

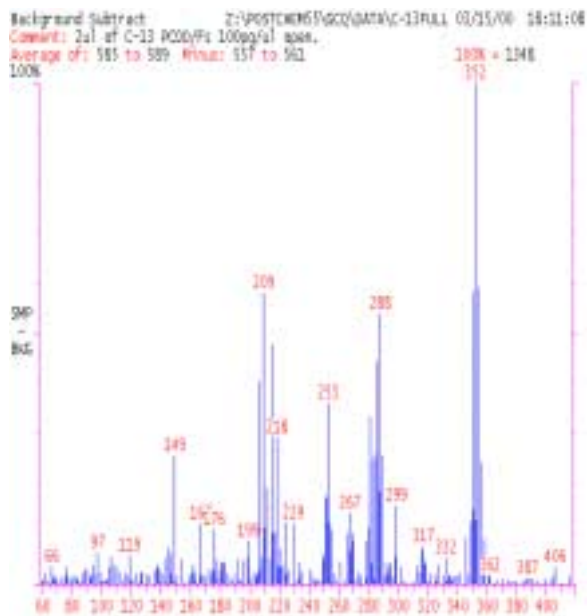


(α)

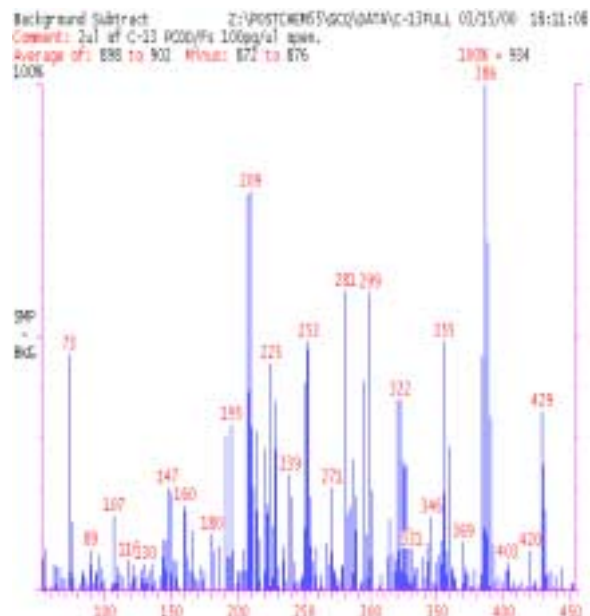


(β)

Φ.Μ-1 Φάσματα μάζας των 1,2,3,7,8-PeCDF-¹³C₁₂ (α) και 2,3,7,8-TCDF-¹³C₁₂ (β)

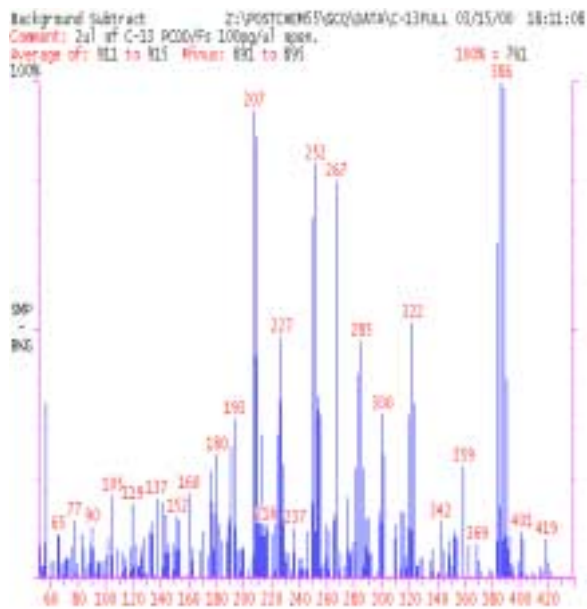


(γ)

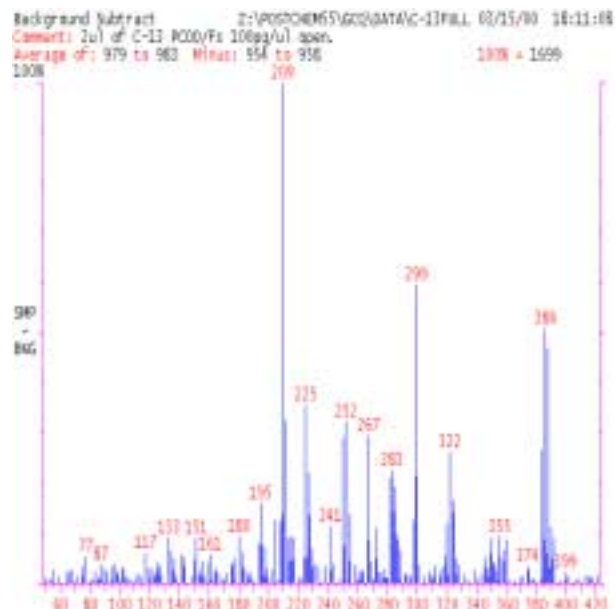


(δ)

Φ.Μ-2 Φάσματα μάζας των 2,3,4,7,8-PeCDF-¹³C₁₂ (γ) και 1,2,3,4,7,8-HxCDF-¹³C₁₂ (δ)

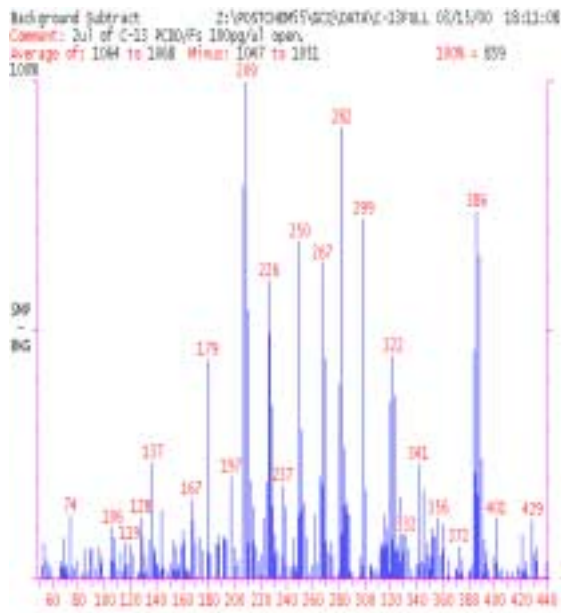


(ε)

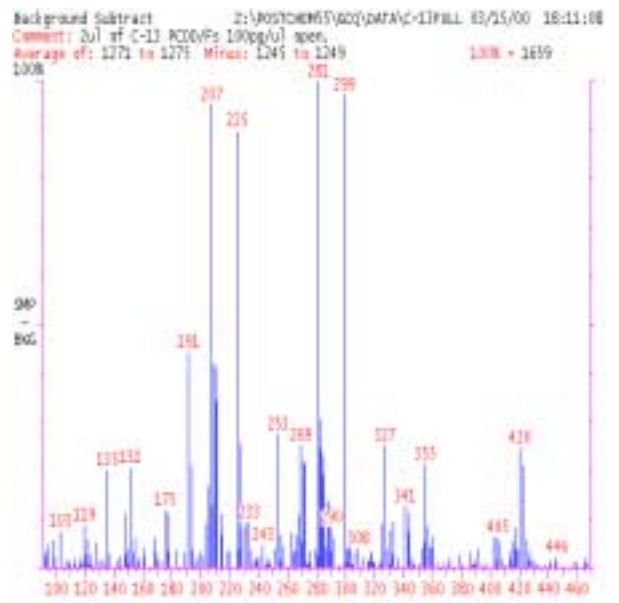


(στ)

Φ.Μ-3 Φάσματα μάζας των 1,2,3,6,7,8-HxCDF-¹³C₁₂ (ε) και 1,2,3,7,8,9-HxCDF-¹³C₁₂ (στ)

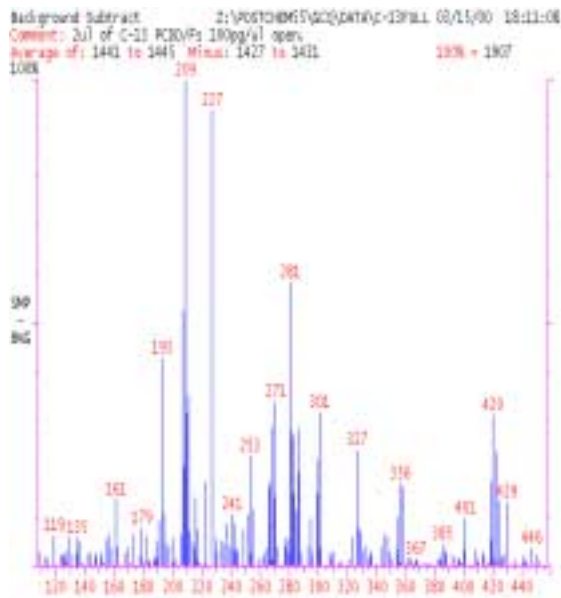


(ζ)



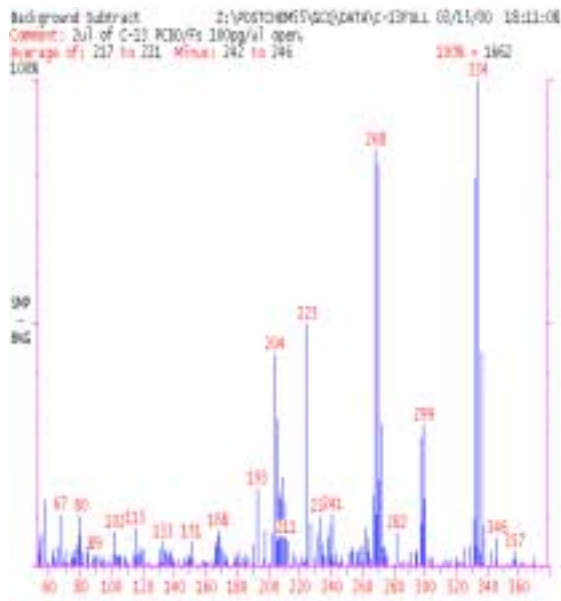
(η)

Φ.Μ-4 Φάσματα μάζας των 2,3,4,6,7,8-HxCDF-¹³C₁₂ (ζ) και 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF-¹³C₁₂ (η)

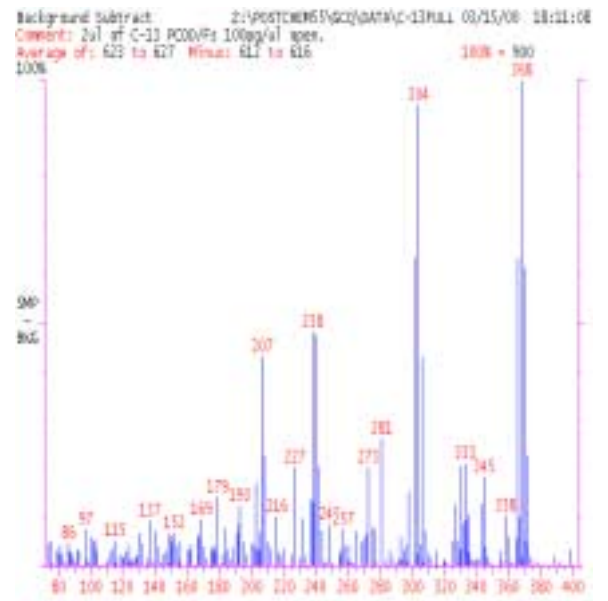


(θ)

Φ.Μ-5 Φάσμα μάζας του 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF-¹³C₁₂

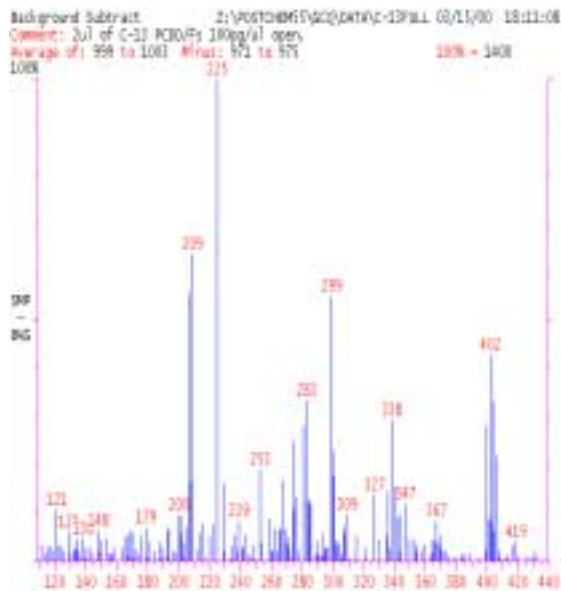


(α)

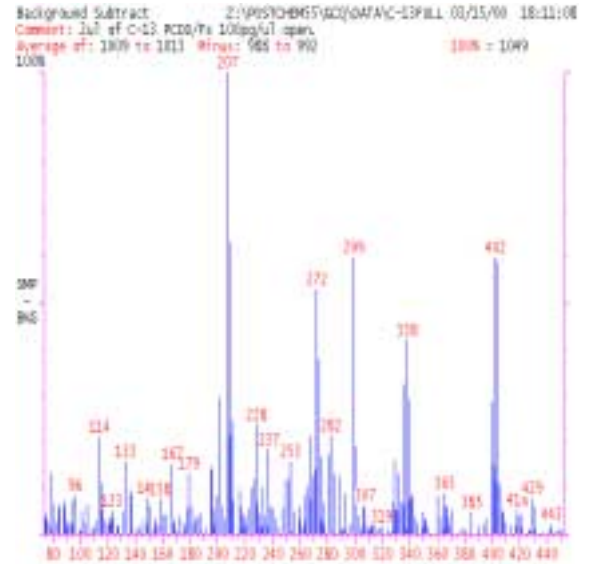


(β)

Φ.Μ-6 Φάσματα μάζας των 2,3,7,8-TCDD-¹³C₁₂ (α) και 1,2,3,7,8-PeCDD-¹³C₁₂ (β)

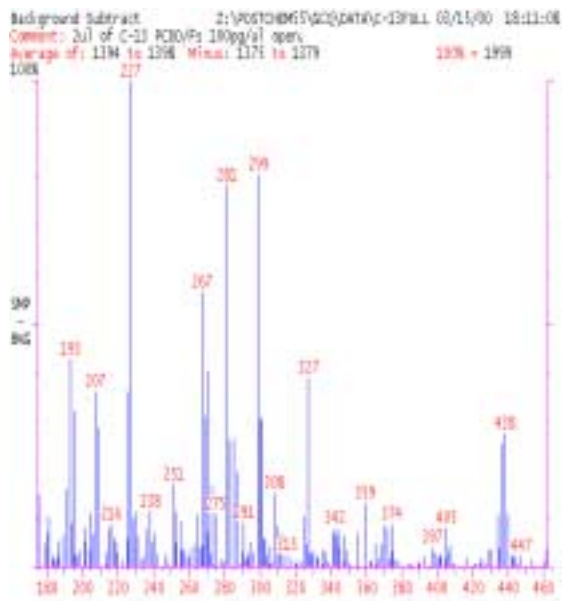


(γ)

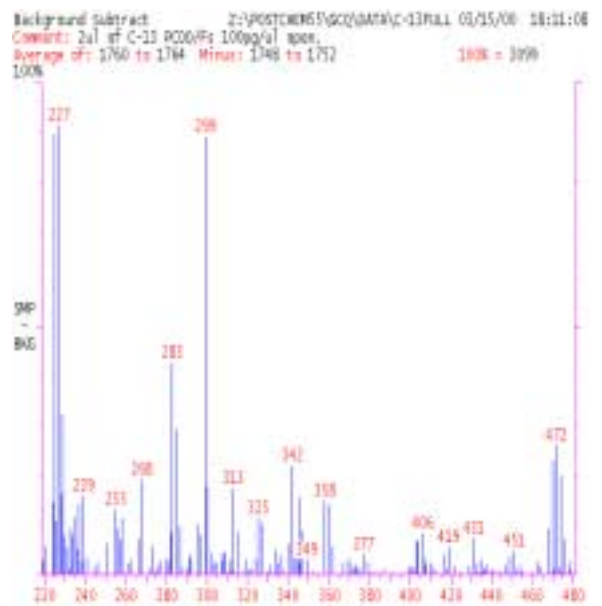


(δ)

Φ.Μ-7 Φάσματα μάζας των 1,2,3,4,7,8-HxCDD-¹³C₁₂ (γ) και 1,2,3,6,7,8-HxCDD-¹³C₁₂ (δ)



(ε)



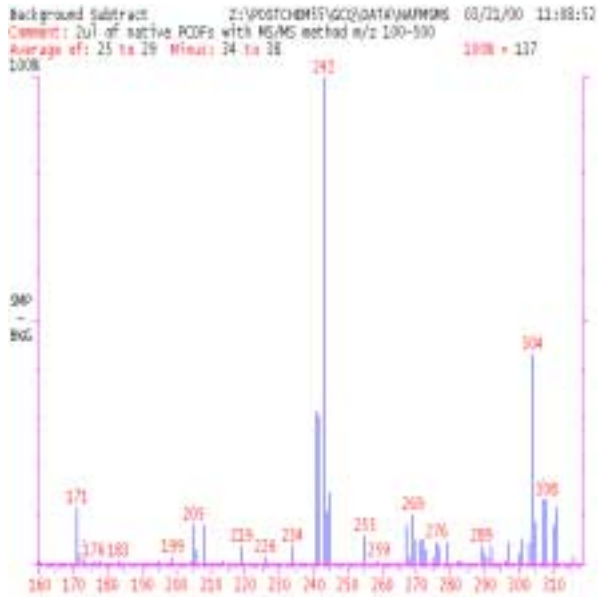
(στ)

Φ.Μ-8 Φάσματα μάζας των 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD-¹³C₁₂ (ε) και OCDD-¹³C₁₂ (στ)

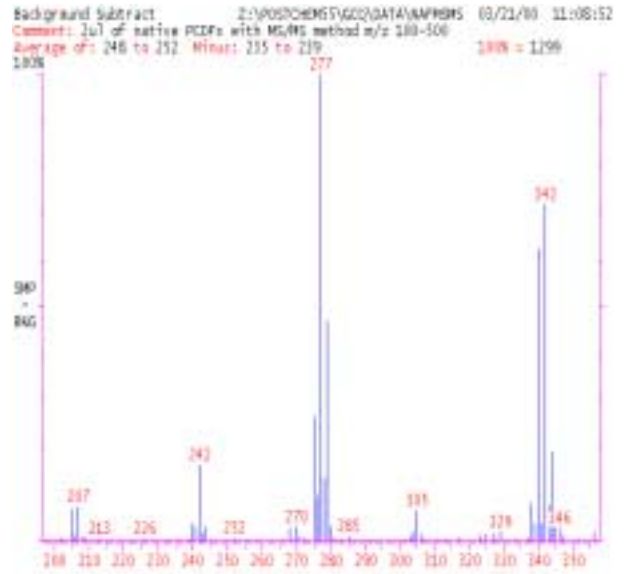
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

Στο τμήμα αυτό παρατίθενται τα φάσματα μάζας των μελών των PCDD/Fs και των PCDD/Fs-¹³C₁₂, που ελήφθησαν με την εφαρμογή της τεχνικής πλήρους σάρωσης MS/MS.

PCDD/Fs

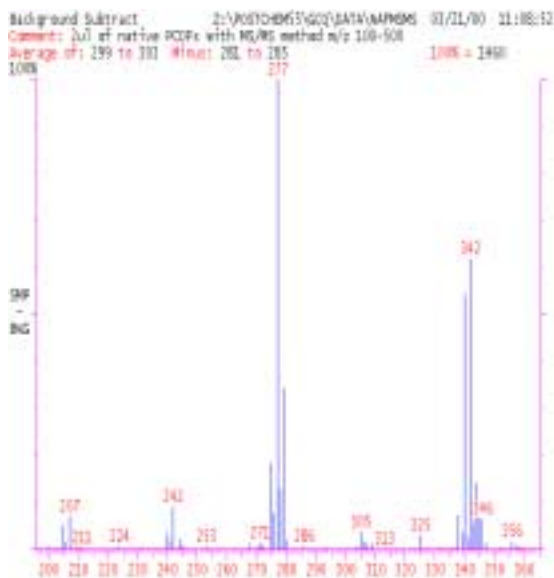


(α)

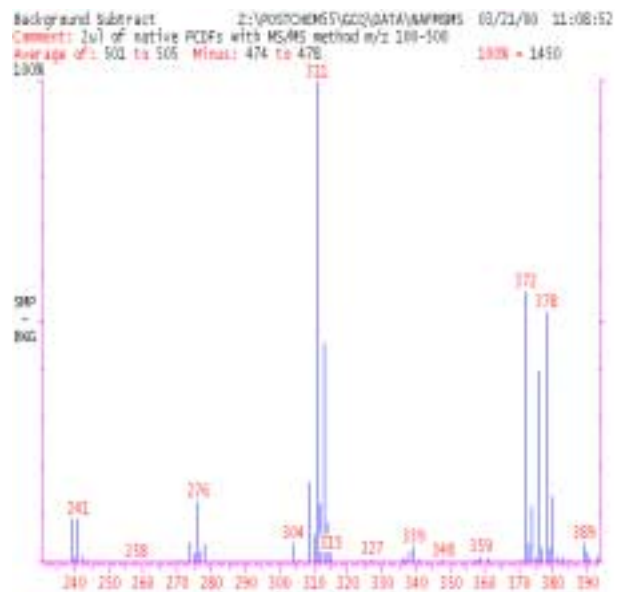


(β)

Φ.Μ-1 Φάσματα μάζας των 2,3,7,8-TCDF (α) και 2,3,4,7,8-PeCDF (β)

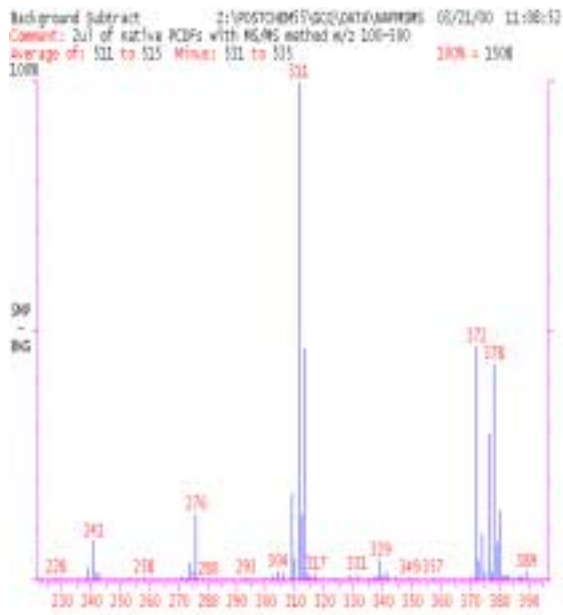


(γ)

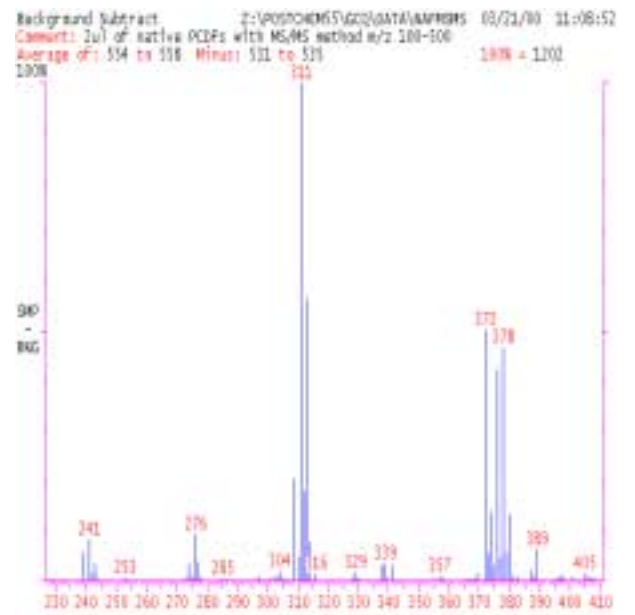


(δ)

Φ.Μ-2 Φάσματα μάζας των 1,2,3,7,8-PeCDF (γ) και 1,2,3,4,7,8-HxCDF (δ)

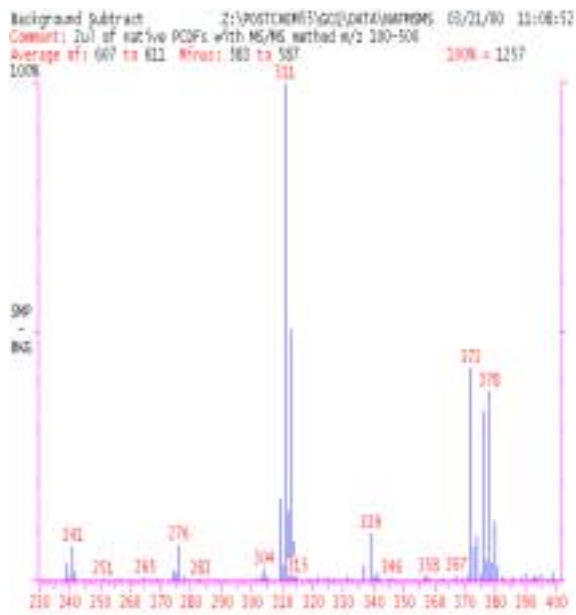


(ε)

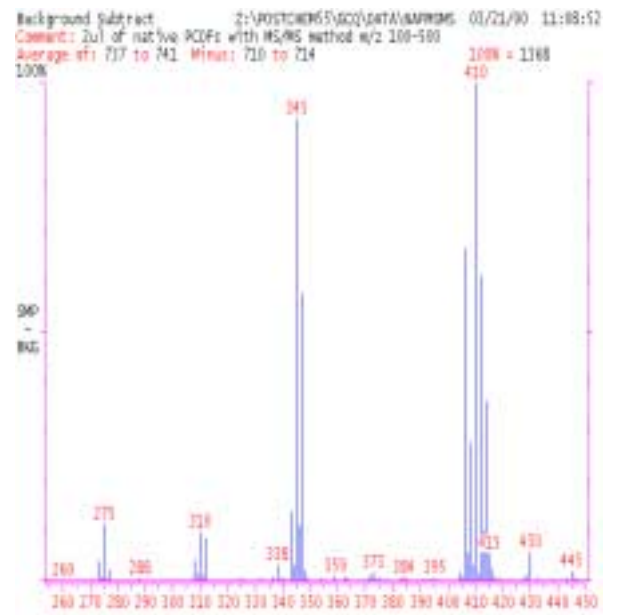


(σ)

Φ.Μ-3 Φάσματα μάζας των 1,2,3,6,7,8-HxCDF (ε) και 2,3,4,6,7,8-HxCDF (σ)

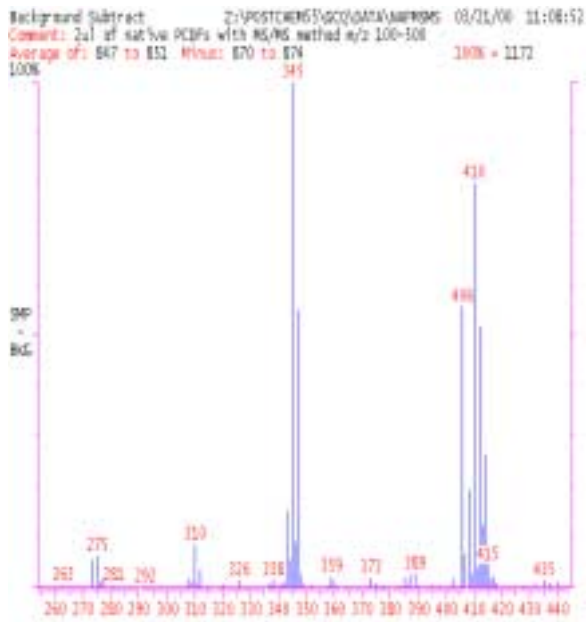


(ζ)

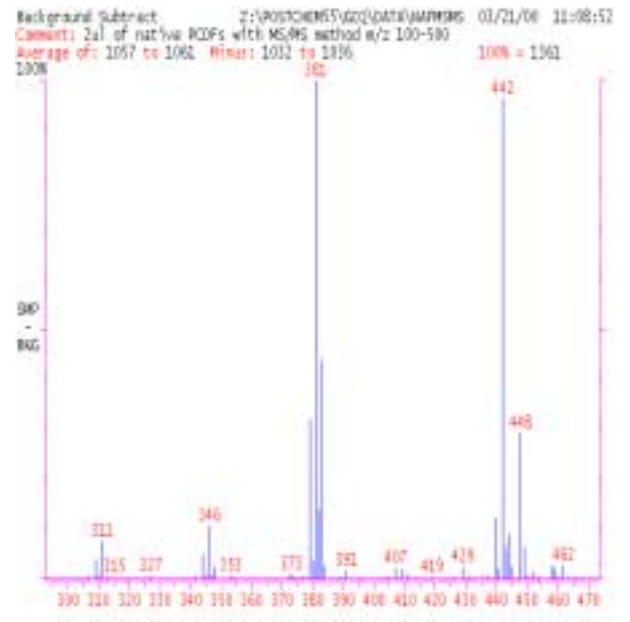


(η)

Φ.Μ-4 Φάσματα μάζας των 1,2,3,7,8,9-HxCDF (ζ) και 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (η)

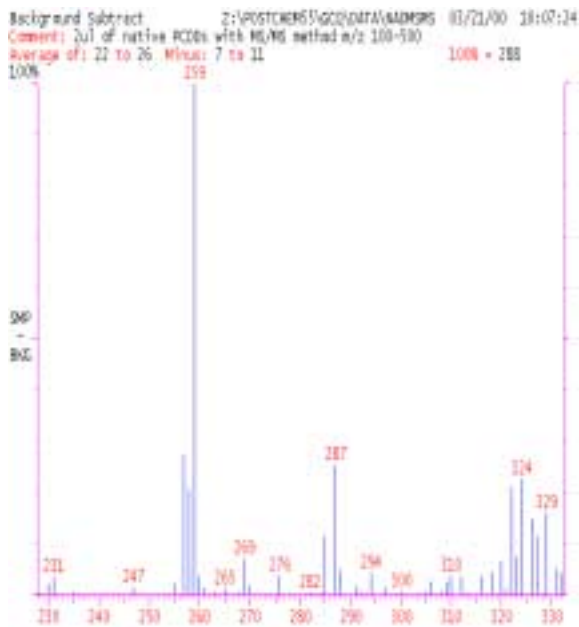


(θ)

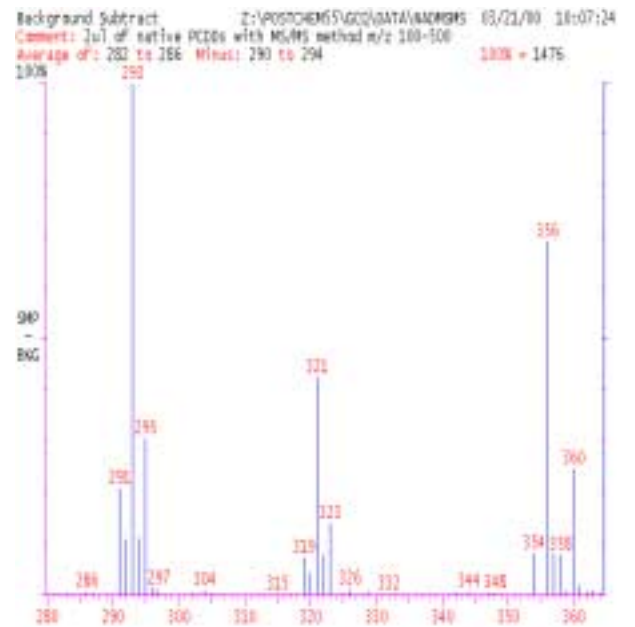


(ι)

Φ.Μ-5 Φάσματα μάζας των 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF (θ) και OCDF (ι)

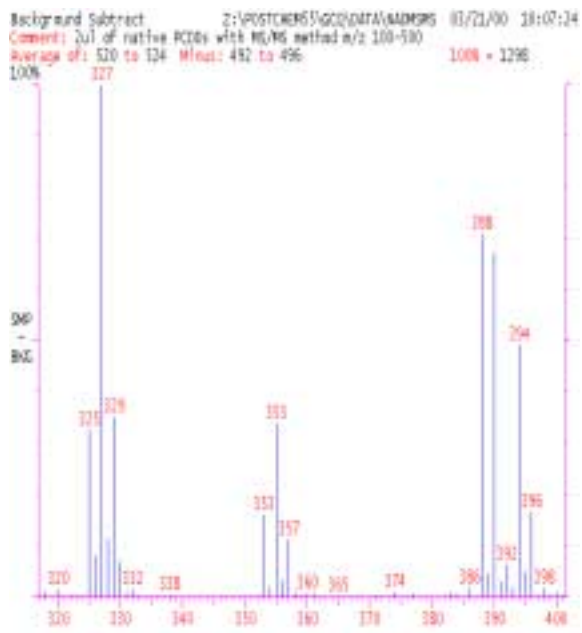


(α)

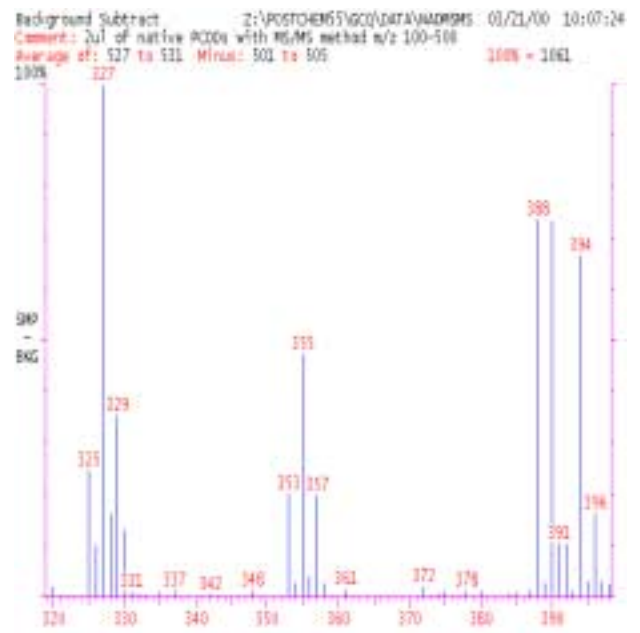


(β)

Φ.Μ-6 Φάσματα μάζας των 2,3,7,8-TCDD (α) και 1,2,3,7,8-PeCDD (β)

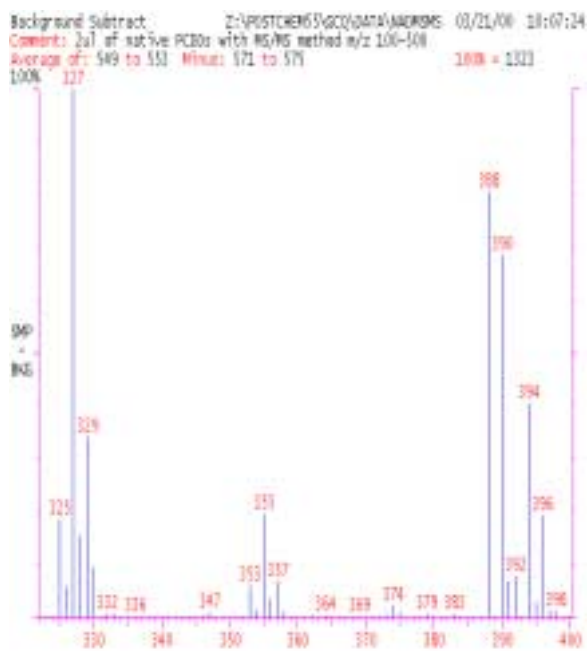


(γ)

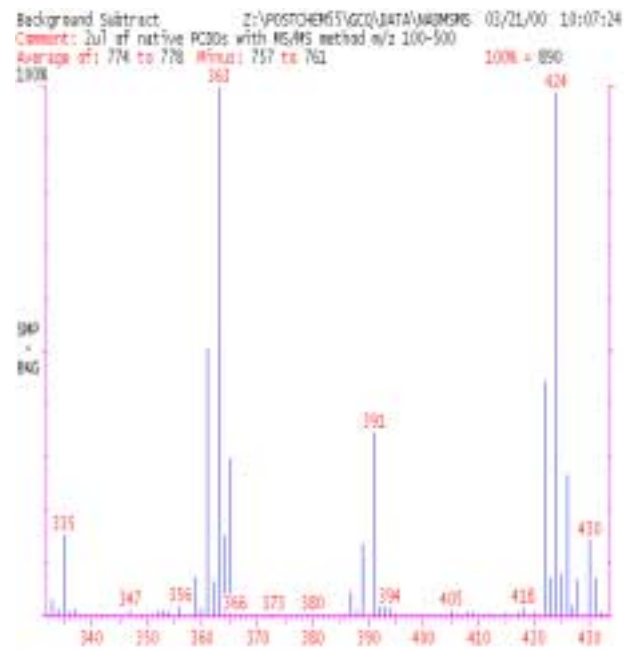


(δ)

Φ.Μ-7 Φάσματα μάζας των 1,2,3,4,7,8-HxCDD (γ) και 1,2,3,6,7,8-HxCDD (δ)

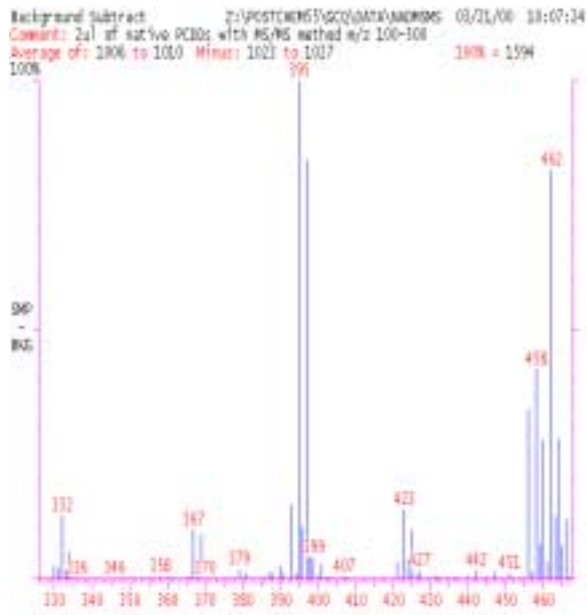


(ε)



(σ)

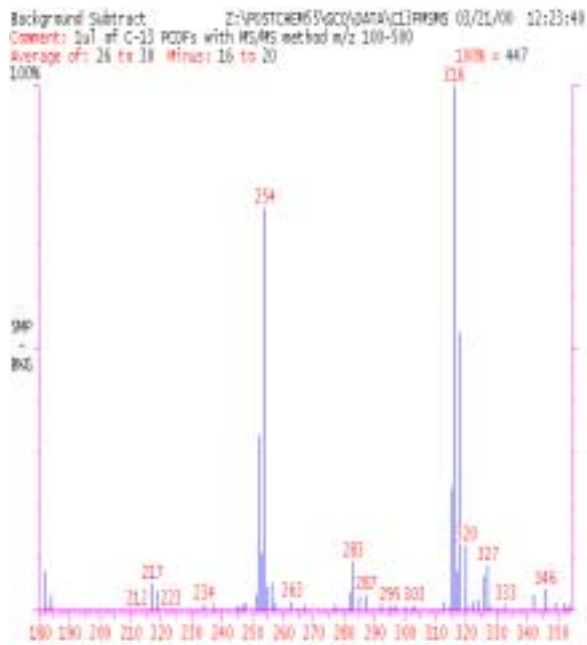
Φ.Μ-8 Φάσματα μάζας των 1,2,3,7,8,9-HxCDD (ε) και 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (σ)



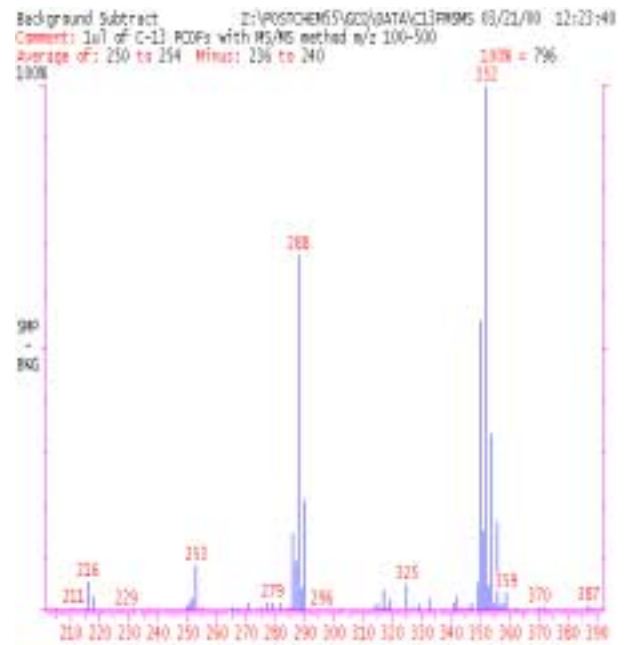
(γ)

Φ.Μ-9 Φάσμα μάζας της OCDD

PCDD/Fs-¹³C₁₂

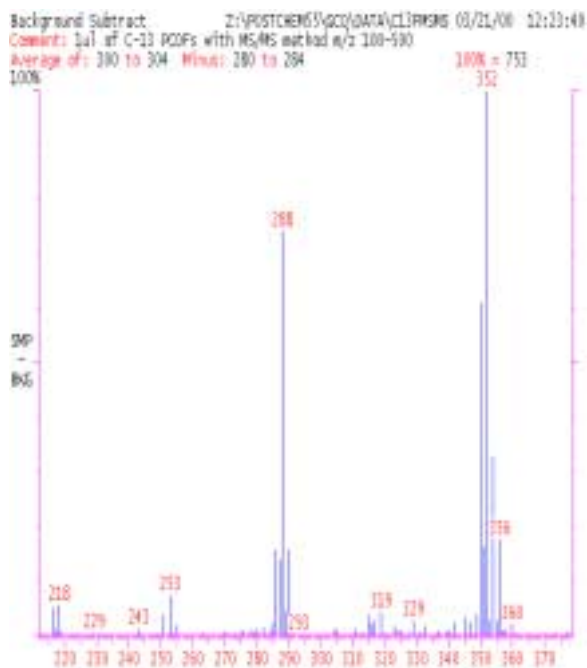


(α)

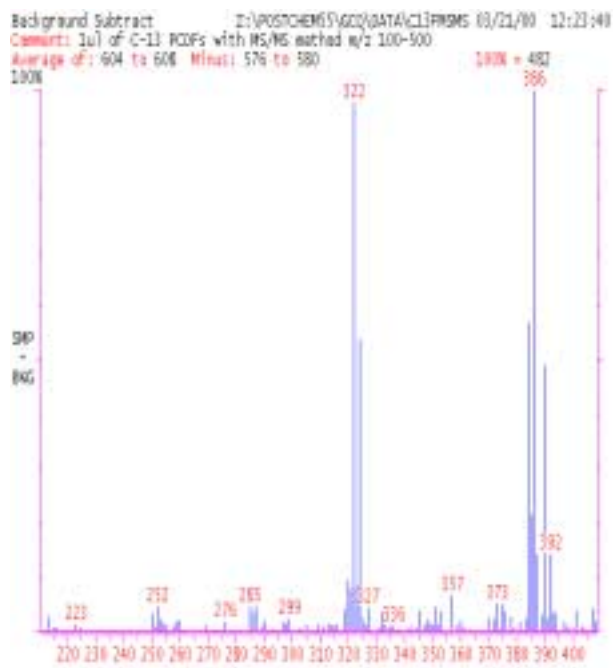


(β)

Φ.Μ-1 Φάσματα μάζας των 2,3,7,8-TCDF-¹³C₁₂ (α) και 2,3,4,7,8-PeCDF-¹³C₁₂ (β)

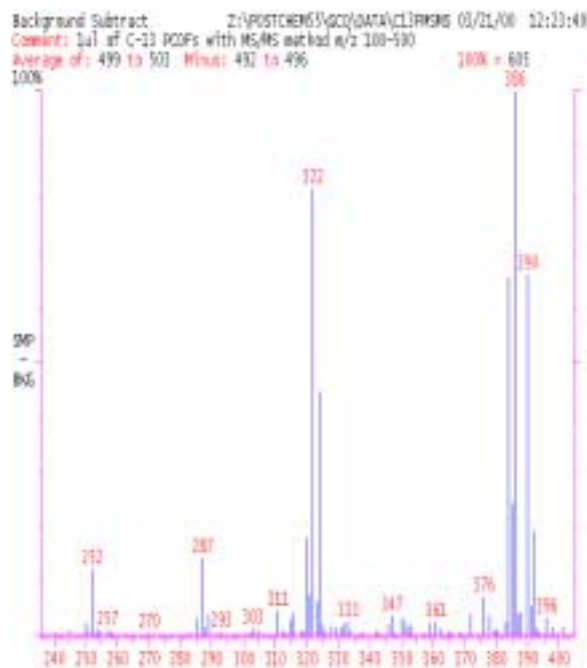


(γ)

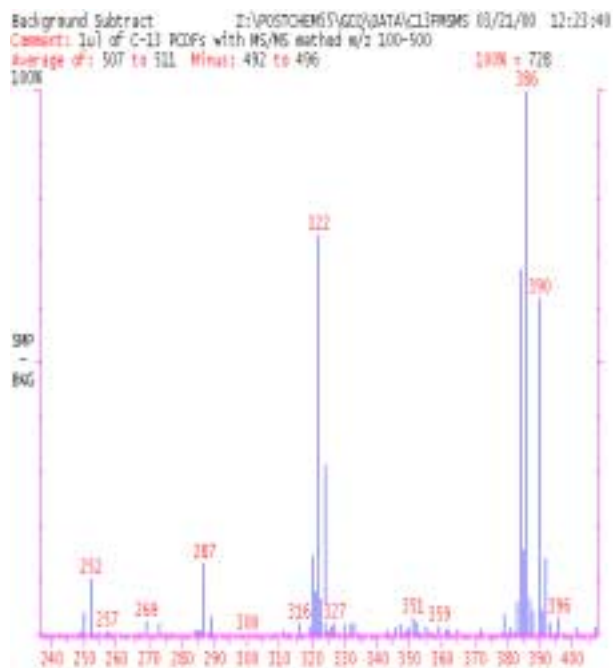


(δ)

Φ.Μ-2 Φάσματα μάζας των $1,2,3,7,8\text{-PeCDF-}^{13}\text{C}_{12}$ (γ) και $1,2,3,4,7,8\text{-HxCDF-}^{13}\text{C}_{12}$ (δ)

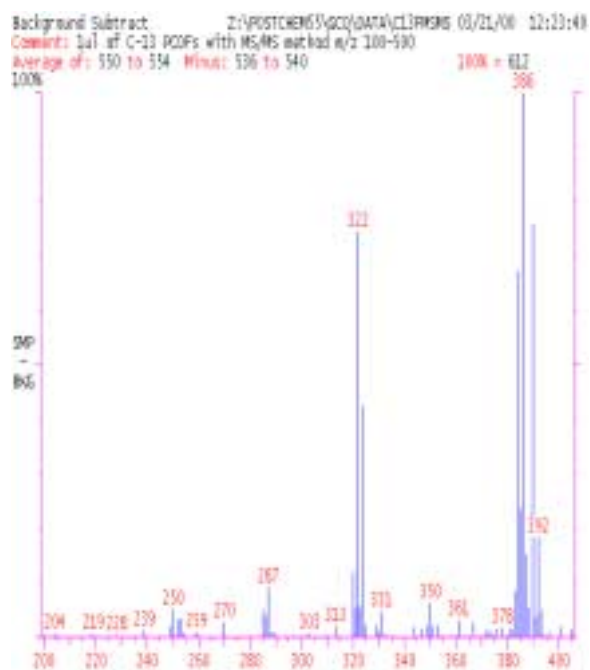


(ε)

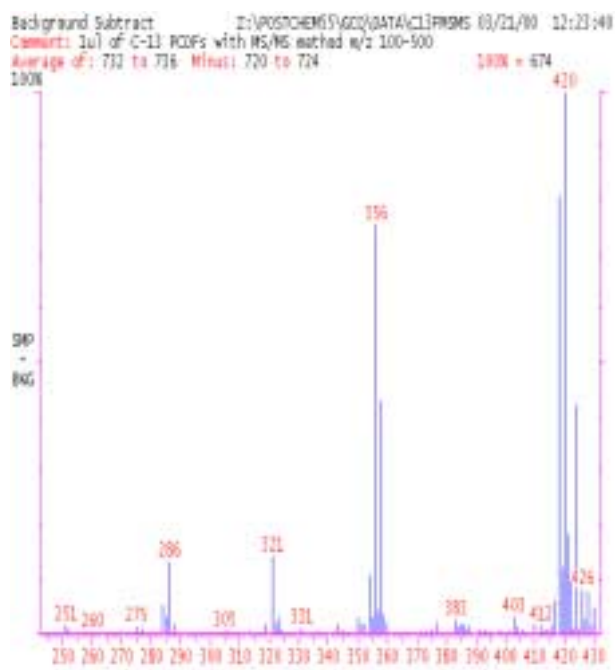


(σ)

Φ.Μ-3 Φάσματα μάζας των $1,2,3,6,7,8\text{-HxCDF-}^{13}\text{C}_{12}$ (ε) και $2,3,4,6,7,8\text{-HxCDF-}^{13}\text{C}_{12}$ (σ)

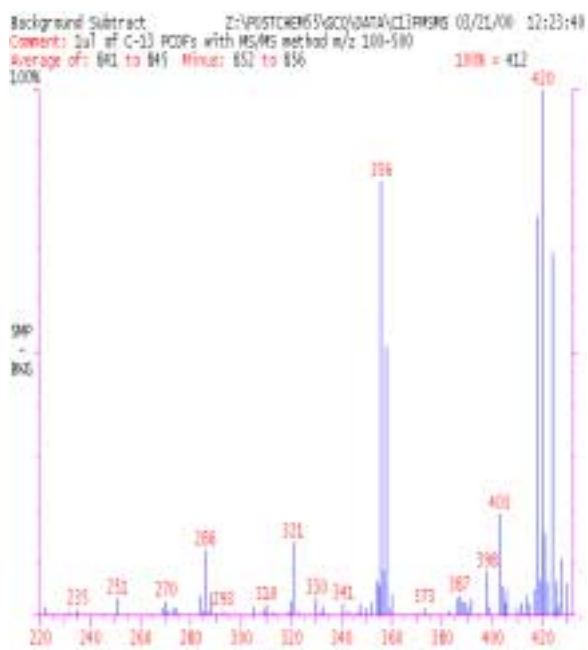


(ζ)



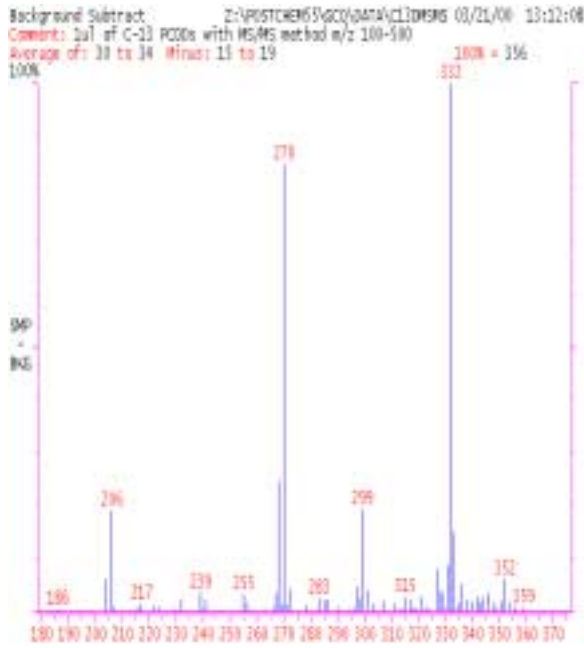
(η)

Φ.Μ-4 Φάσματα μάζας των 1,2,3,4,7,8-HxCDF-¹³C₁₂ (ζ) και 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF-¹³C₁₂ (η)

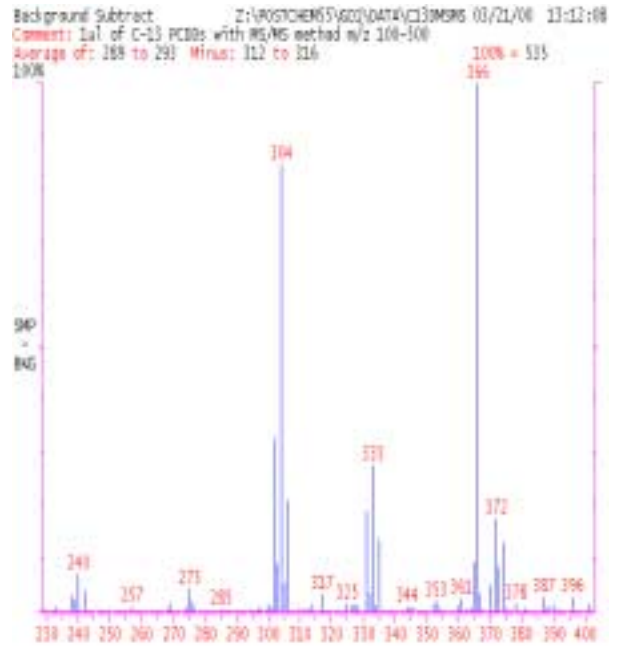


(θ)

Φ.Μ-5 Φάσματα μάζας του 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF-¹³C₁₂

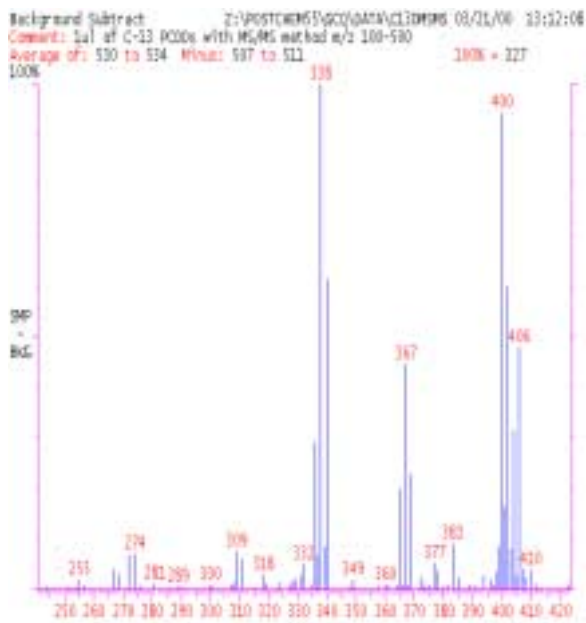


(α)

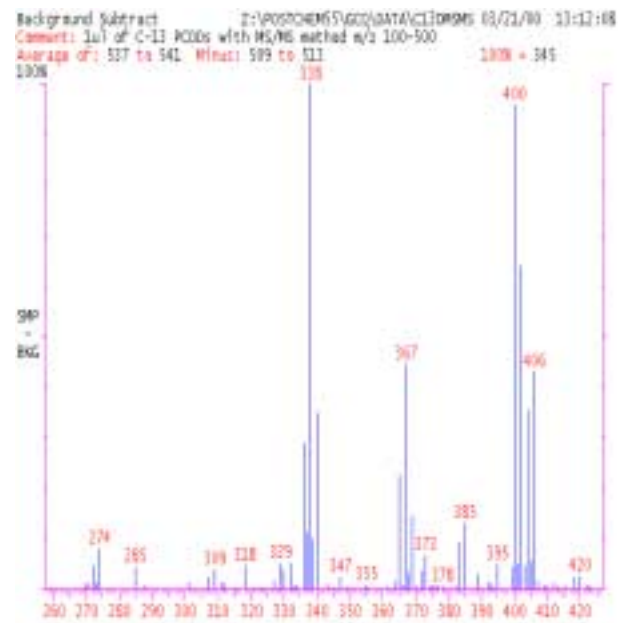


(β)

Φ.Μ-6 Φάσματα μάζας των 2,3,7,8-TCDD-¹³C₁₂ (α) και 1,2,3,7,8-PeCDD-¹³C₁₂ (β)

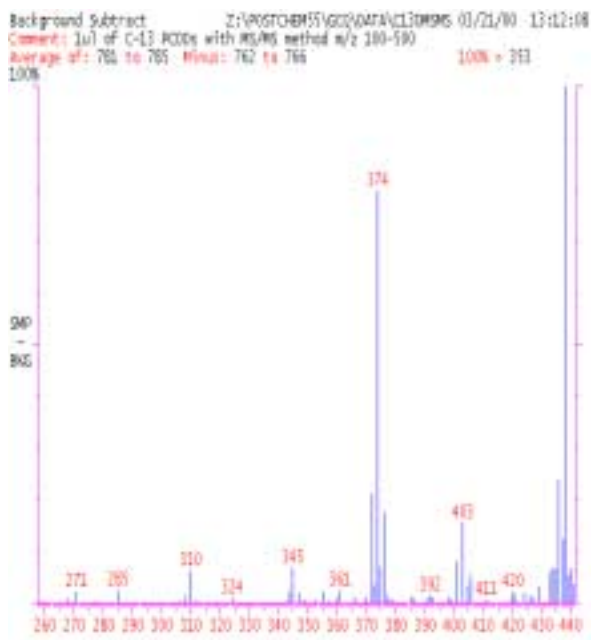


(γ)

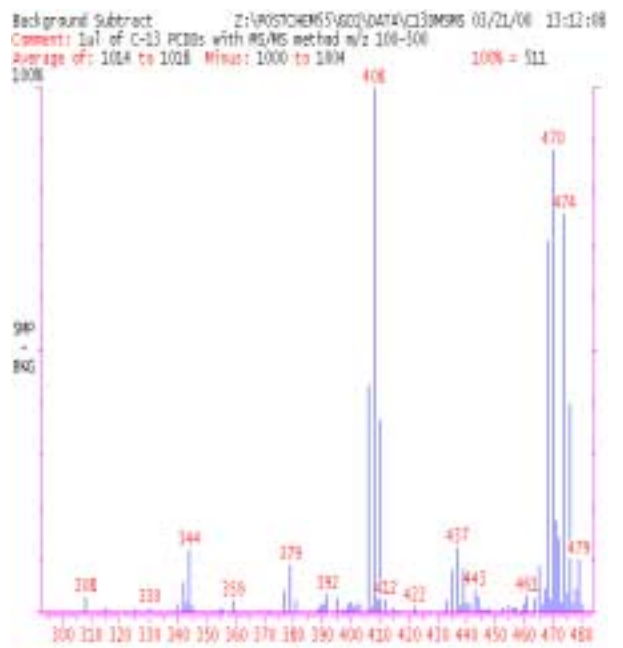


(δ)

Φ.Μ-7 Φάσματα μάζας των 1,2,3,4,7,8-HxCDD-¹³C₁₂ (γ) και 1,2,3,6,7,8-HxCDD-¹³C₁₂ (δ)



(ε)



(στ)

Φ.Μ-8 Φάσματα μάζας των 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD-¹³C₁₂ (ε) και OCDD-¹³C₁₂ (στ)