



**3^ο ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟ
ΣΥΝΕΔΡΙΟ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ**

Θεσσαλονίκη • 14-17 Μαρτίου 2008

ΠΡΑΚΤΙΚΑ
ΒΙΒΛΙΟ ΠΕΡΙΛΗΨΕΩΝ & CD ΕΡΓΑΣΙΩΝ

PROCEEDINGS
**OF THE 3rd ENVIRONMENTAL
CONFERENCE OF MACEDONIA**
BOOK OF ABSTRACTS AND CD OF PAPERS

14-17 March 2008, Thessaloniki, Greece

Διοργάνωση
Ένωση Ελλήνων Χημικών – Περιφερειακό
Τμήμα Κεντρικής & Δυτικής Μακεδονίας

Organized by
Association of Greek Chemists – Regional
Branch of Central & West Macedonia

Συν-διοργάνωση
Περιφέρεια Κεντρικής Μακεδονίας
Νομαρχιακή Αυτοδιοίκηση Θεσσαλονίκης
Δήμος Θεσσαλονίκης
Οργανισμός Ρυθμιστικού Σχεδίου & Προστασίας
Περιβάλλοντος Θεσσαλονίκης
Σύνδεσμος ΟΤΑ
Μείζονος Θεσσαλονίκης
Τμήμα Χημείας ΑΠΘ
Πανελλήνια Ένωση Εκπαιδευτικών για την
Περιβαλλοντική Εκπαίδευση
Περιβαλλοντικό Δίκτυο Χημικών ENVNET
Βαλκανική Περιβαλλοντική Ένωση BENA

Co-Organized by
Region of Central Macedonia
Prefecture of Thessaloniki
Municipality of Thessaloniki
Organization for the Master Plan
& Environmental Protection of Thessaloniki
Local Authorities Association
of Greater Thessaloniki
Chemistry Department AUTh
Hellenic Association of Educators for the
Environmental Education
Chemists Environmental Network ENVNET
Balkan Environmental Association BENA

Υπό την αιγίδα
Υπουργείου Ανάπτυξης
Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης
Αλεξάνδρειου Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού
Ιδρύματος Θεσσαλονίκης

Under the Auspices of
Hellenic Ministry of Development
Aristotle University of Thessaloniki
Alexander Technological Educational Institution
of Thessaloniki

Επιμέλεια: Κώστας Νικολάου

Editor: Kostas Nikolaou

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΕΘΟΔΟΥ LVI – GC/MS ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΔΙΟΡΙΣΜΟ ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΩΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ (ΠΑΥ) ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΣ10 ΚΑΙ ΑΣ2.5

Ευαγγελόπουλος Β.¹, Αλμπάνης Τ.², Τριανταφύλλου Α.¹, Ζώρας Σ.¹, Ασβεστά Α.¹ και Γκάρας Σ.¹

¹ Εργαστήριο Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης και Περιβαλλοντικής Φυσικής
Τμήμα Γεωτεχνολογίας και Περιβάλλοντος, ΤΕΙ Δυτικής Μακεδονίας 50100 Κοζάνη
Τηλ/Fax: 2461041819, e-mail: vevangel@airlab.teikoze.gr, www.airlab.edu.gr

² Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή παρουσιάζεται μια μέθοδος προσδιορισμού των προσροφημένων πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (ΠΑΥ) στα ΑΣ10 και ΑΣ2.5, που εφαρμόστηκε στο Εργαστήριο Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης και Περιβαλλοντικής Φυσικής του ΤΕΙ Δυτικής Μακεδονίας. Κύρια χαρακτηριστικά της μεθόδου αυτής είναι το χαμηλό όριο ανίχνευσης, υψηλό ποσοστό ανάκτησης ακόμα και των μικρού μοριακού βάρους ΠΑΥ. Επιπρόσθετα χαρακτηρίζεται φιλική προς το περιβάλλον λόγω οικονομίας χρόνου και διαλυτών.

Η συλλογή των δειγμάτων έγινε με δειγματολήπτες μικρού όγκου, σε φίλτρα PTFE τα οποία θεωρούνται ιδανικά για τον προσδιορισμό πλήθους οργανικών ουσιών, συμπεριλαμβανομένων των ΠΑΥ. Η ανάκτηση των ουσιών έγινε με ανάδευση και επαναροή διαλύτη και σε δεύτερο στάδιο με χρήση λουτρού υπερήχων. Ο προσδιορισμός έγινε με αέρια χρωματογραφία και ανιχνευτή φασματογράφο μάζας (GC/MS), με ένεση μεγάλου όγκου(LVI).

DEVELOPMENT OF A LVI – GC/MS METHOD FOR DETECTING PARTICLE PAH BOUND IN PM10 AND PM2.5 SAMPLES

Evangelopoulos V.,¹ Albanis T.A.,² Triantafyllou A.G.¹, Zoras S.¹, Asvesta A.¹ and Garas S.¹

¹ Laboratory of Air Pollution and Environmental Physics
Technological Education Institute of West Macedonia
Kila, 50100 Kozani, Greece

Tel/Fax: 2461041819, e-mail: vevangel@airlab.teikoze.gr, www.airlab.edu.gr

² Department of Chemistry, University of Ioannina

ABSTRACT

In the present study is presented a method of detecting the particle bound PAHs in PM10 and PM2.5. This method has been developed in the Laboratory of Air Pollution and Environmental Physics of TEI West Macedonia. The main characteristics were low detection limit, hi percentage extraction even of the 3-rings PAHs, time and reagents saving and there fore friendly for the environment. The collection of samples took place with low volume samplers on PTFE filters that considered to be ideal for trapping various organic pollutants including PAHs. The extraction has been made in two stages. Firstly by reflux and then by using ultrasound bath. Chromatographic analysis has been carried out by GC/MS with PTV injector and LVI technique.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ΠΑΥ εκχυλίζονται από τα αιωρούμενα σωματίδια συνήθως με παραδοσιακές μεθόδους όπως με Soxhlet [1], με χρήση υπερήχων [2] και με ανάδευση [3]. Πιο σύγχρονες μέθοδοι, όπως η επιταχυνόμενη εκχύλιση διαλύτη (accelerated solvent extraction, ASE) δίνουν παραπλήσια ποσοστά ανάκτησης με τη Soxhlet, αλλά με τη χρήση μικρότερων ποσών διαλύτη και σε συντομότερο χρόνο.

Ο χρωματογραφικός προσδιορισμός των ΠΑΥ γίνεται συνήθως με υγρή χρωματογραφία με φθορισμομετρικό ανιχνευτή [2]. Η ανάγκη της ταυτοποίησης των ουσιών παρά το χαμηλότερο όριο ανίχνευσης της υγρής χρωματογραφίας, οδήγησε στην χρήση αέριου χρωματογράφου με φασματογράφο μάζας ως ανιχνευτή (GC-MS) [3-6]. Η αύξηση όμως των ορίων ανίχνευσης απαιτεί μεγάλη προσυγκέντρωση του εκχυλίσματος που οδηγεί σε μεγαλύτερη αβεβαιότητα των αποτελεσμάτων.

Πρόσφατες δημοσιευμένες έρευνες αναφέρουν τη χρήση ένεσης μεγάλου όγκου (LVI) στη αέρια χρωματογραφία για τον προσδιορισμό των ΠΑΥ [7] αλλά και άλλων ουσιών, όπως πολυχλωριωμένες διβενζο-ρ-διοξίνες [8] ή πολυχλωριωμένοι διφαινυλαιθέρες [9]. Με την τεχνική LVI μπορεί να αυξηθεί η ευαισθησία της αναλυτικής μεθόδου. Αντί των 2μl δείγματος που μπορεί να εγχυθεί σε μια συμβατική τεχνική, με τη LVI μπορούν να εγχυθούν όγκοι από 10μl μέχρι 150μl [10]. Τυπικοί LVI injectors είναι οι θερμικά προγραμματιζόμενοι εξατμιστές (programmable temperature vaporisers, PTV).

Οι PTVs είναι σύνθετα συστήματα που απαιτούν τη ρύθμιση πολλών παραμέτρων πριν χρησιμοποιηθούν σε μια αναλυτική διαδικασία. Επειδή τα ΠΑΥ βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις στα ΑΣ10 και ΑΣ2.5, είναι απαραίτητο να χρησιμοποιούνται τεχνικές με υψηλή ευαισθησία για περιπτώσεις όπου ο όγκος αέρα που φιλτράρεται είναι πολύ μικρός (<30m³).

Ενώ οι τυποποιημένες μέθοδοι στηρίζονται στα φίλτρα υαλονημάτων ή ινών χαλαζία για την παγίδευση των προσροφημένων ΠΑΥ στα αιωρούμενα σωματίδια, εδώ χρησιμοποιήσαμε φίλτρα μεμβράνης πολυτετραφθοροαιθυλενίου (PTFE, Pall, teflo, 2μm). Τα φίλτρα PTFE είναι ιδανικά για τη συλλογή των ΠΑΥ. Τα φίλτρα υαλονημάτων ή ινών χαλαζία ενδεχομένως να οδηγήσουν σε χημικές αντιδράσεις των ΠΑΥ με τον αέρα και άλλα οξειδωτικά [11]. Για αυτό το λόγο τα φίλτρα PTFE είναι ιδανικά για τη συλλογή των ΠΑΥ.

Η σταθερότητα αποθήκευσης είναι επίσης ένας σημαντικός παράγοντας για την επιλογή των φίλτρων. Σε συνθήκες δωματίου καμία απώλεια για το φλουορανθαίνιο μέχρι το κορωνοαίνιο δεν παρατηρήθηκε μέχρι 118 ημέρες μετά τη δειγματοληψία [12] με χρήση φίλτρων PTFE. Στην παρούσα εργασία τα φίλτρα μετά τη ζύγισή τους τοποθετήθηκαν σε καταψύκτη με θερμοκρασία μικρότερη των -4° C, όπου παρέμεναν μέχρι την ανάλυσή τους.

2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

2.1 Αντιδραστήρια και εξοπλισμός

Ο αέριος χρωματογράφος βαθμονομήθηκε με το πρότυπο για τους ΠΑΥ NIST SRM 1647c που περιέχει του 16 ΠΑΥ: Acenaphthene (Ace), Fluoranthene (Fl), Naphthalene (Np), Benzo(a)anthracene (B[a]An), Benzo(a)pyrene (B[a]Py), Benzo(b)fluoranthene, (B[b]Fl), Benzo(k)fluoranthene (B[k]Fl), Chrysene (Chry), Acenaphthylene (Acn), Anthracene (An), Benzo(ghi)perylene (B[ghi]Pe), Fluorene (F), Phenanthrene (Ph), Dibenz(a,h)anthracene (D[ah]An), Indeno(1,2,3-cd)pyrene (IPy), Pyrene (Py). Επίσης χρησιμοποιήθηκε πρότυπο τη ουσίας Benzo(e)pyrene (B[e]Py) που χρησιμοποιείται συχνά ως ουσία αναφοράς για τους ΠΑΥ.

Για την ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε ως εσωτερικό πρότυπο το μείγμα ημιπυρηνικών δευτεριωμένων ουσιών: Acenaphthene-d10, Chrysene-d12, 1,4-Dichlorobenzene-d4, Naphthalene-d8, Pyrene-d12.

Όλοι οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν υψηλής καθαρότητας (>99.9%) και προμηθεύτηκαν από τη LAB SCAN Dublin, Ireland. Τα πρότυπα διαλύματα προμηθεύτηκαν από την Supelco. Ο αέριος χρωματογράφος που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο GC-17A της Shimadzu με ανιχνευτή MS τον QP5050A και στήλη την EQUITY-5 με μήκος 30m, διάμετρο 0.25mm και φίλμ 0.25μm της Supelco. Ο PTV εγχυτήρας ήταν ο OPTIC 3 της ATAS GL.

2.2 Δειγματοληψία

Τα περιβαλλοντικά δείγματα συλλέχτηκαν με έναν αυτόματο δειγματολήπτη πολλαπλών φίλτρων (RAAS) της εταιρείας Andersen και ένα διχοτομικό δειγματολήπτη με κεφαλή εισόδου ΑΣ10 σε δύο διαφορετικές θέσεις. Ο δειγματολήπτης RAAS μπορεί να φέρει κεφαλή εισόδου ΑΣ10 ή ΑΣ2.5 ώστε να αποκόπτει σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από 10μm ή 2.5μm αντίστοιχα. Η συλλογή των αιωρούμενων γίνεται σε φίλτρα διαμέτρου 47mm. Στον διχοτομικό δειγματολήπτη αφού αποκοπτόταν τα σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη των 10 μm από την κεφαλή εισόδου, στη συνέχεια γινόταν διαχωρισμός αυτών σε δύο κλάσματα, από 0-2.5μm (fine) και 2.5-10μm(coarse). Τα φίλτρα στο διχοτομικό δειγματολήπτη, δύο σε κάθε δειγματοληψία ήταν διαμέτρου 37mm. Πριν τη δειγματοληψία τα φίλτρα παρέμεναν σε θάλαμο σταθερής υγρασίας και θερμοκρασίας για 24 ώρες μέχρι τη ζύγισή τους. Η ροή κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας παρέμενε σταθερή στα 16.67 l/min με διακύμανση μικρότερη από 2%.

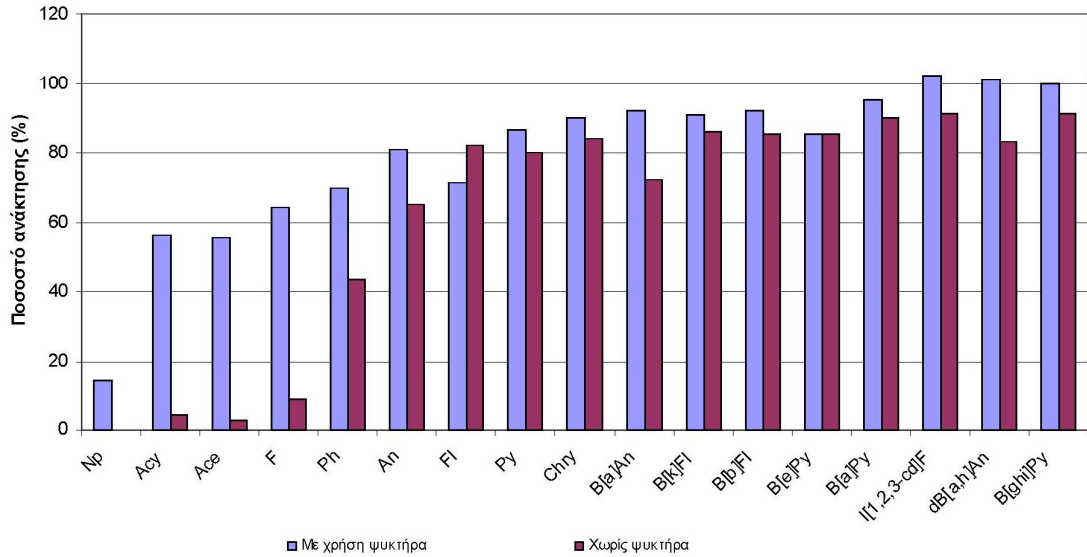
2.3 Εκχύλιση δειγμάτων

Με τη χρήση των υπερήχων οι ΠΑΥ μπορούν να ανακτηθούν γρήγορα και σε ικανοποιητικά ποσοστά, ωστόσο ιδιαίτερα όταν αυτοί βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις, οι υπέρηχοι μπορεί να οδηγήσουν σε μερική διάσπαση ορισμένων ΠΑΥ [14]. Έτσι τα φίλτρα PTFE αφού αποχωρίστηκαν από το δακτυλίδι πολυπροπυλενίου με προσοχή έτσι ώστε να αποφευχθεί η απώλεια μάζας του δείγματος εκχυλίστηκαν σε δυο στάδια. Στο πρώτο στάδιο τοποθετήθηκαν σε φιάλες των 50 ml όπου προστέθηκε 5ml εξάνιο. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε μαγνητικό αναδευτήρα και αναδευτήκαν για 30 min με θέρμανση κάτω από το σημείο βρασμού. Στο δεύτερο στάδιο αφού απομακρύνθηκε το εκχύλισμα προστέθηκαν 5ml εξάνιο - ακετόνη (1:1) και στη συνέχεια η φιάλη τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων για 15 min. Και στα δυο στάδια για να αποφευχθεί η απώλεια των μικρότερου μοριακού βάρους ΠΑΥ χρησιμοποιήθηκε ψυκτήρας νερού για υγροποίηση του διαλύτη και αποφυγή απώλειας των μικρότερου μοριακού βάρους ουσιών. Στο παρακάτω σχήμα 1 φαίνεται χαρακτηριστικά η επίδραση του ψυκτήρα στα ποσοστά ανάκτησης των μικρού βάρους ΠΑΥ.

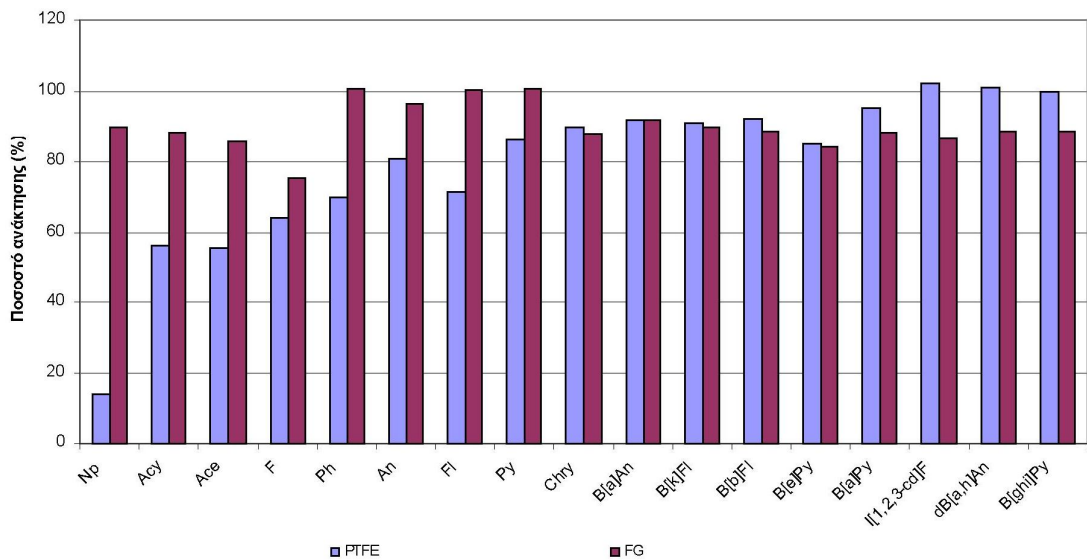
Μετά την απομάκρυνση του υπολείμματος του φίλτρου τα εκχυλίσματα μεταφέρθηκαν σε κωνικές φιάλες των 10ml όπου με εξάτμιση του διαλύτη ο όγκος τους μειώθηκε στο 1 ml με τη χρήση ρεύματος αέριου αζώτου και προστέθηκε εσωτερικό πρότυπο σε συγκέντρωση 10 ng/ml. Όλα τα υλικά, σύριγγες, φιαλίδια που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκχύλιση πριν τη χρήση πλενόταν με ακετόνη και εξάνιο. Τα δείγματα μετά από φυγοκέντριση για την απομάκρυνση στερεών υπολειμμάτων προφυλασσόταν από το φως και παρέμεναν στην κατάψυξη (-20° C) μέχρι την ανάλυσή τους.

Για το έλεγχο της εκχύλισης τυχαία δείγματα αλλά και κενά φίλτρα ξαναεκχυλίστηκαν χρησιμοποιώντας διαφορετικούς διαλύτες ή και συνδυασμούς αυτών αυξάνοντας τον χρόνο των υπερήχων. Σε κάθε περίπτωση το μέσο ποσοστό των ουσιών που

ανακτήθηκαν την πρώτη φορά σε σχέση με τη δεύτερη εκχύλιση για όλες τις ουσίες κυμάνθηκε από 95.8-99.9%. Έλεγχος της μεθόδου εκχύλισης έγινε και για φίλτρα υαλονημάτων (fg). Τα ποσοστά ανάκτησης σε αυτή την περίπτωση ήταν από 75-101% (75% για το ναφθαλίνιο) (Σχ. 2).



Σχήμα 1. Σύγκριση ποσοστών ανάκτησης ΠΑΥ σε φίλτρα PTFE με επαναροή και χωρίς επαναροή διαλύτη



Σχήμα 2. Σύγκριση ποσοστών ανάκτησης ΠΑΥ σε φίλτρα PTFE και FG

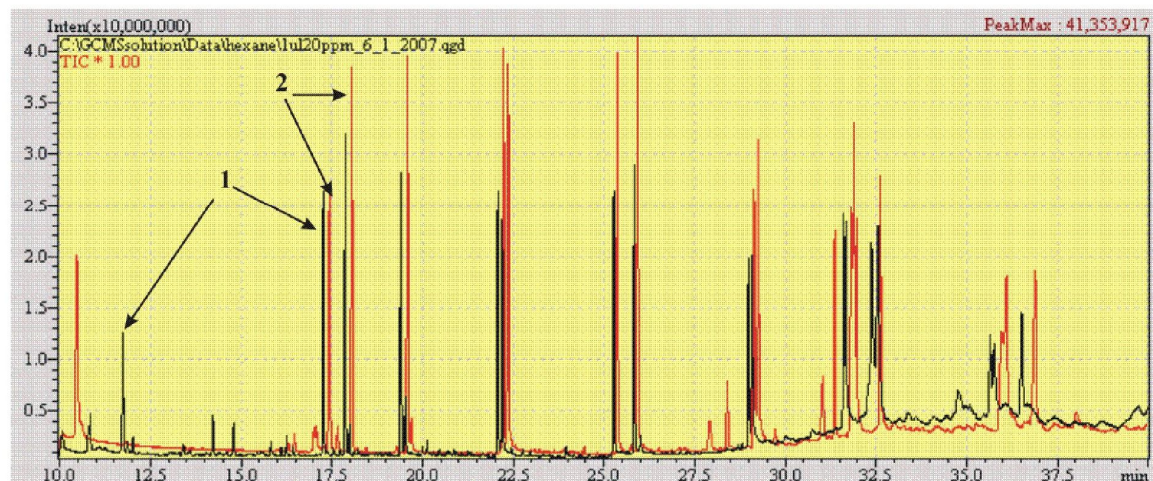
Έτσι το ποσοστό ανάκτησης ακόμα και για τους ΠΑΥ με μικρό μοριακό βάρος ήταν υψηλότερο σε σχέση με προηγούμενες μελέτες [13,14], ενώ ήταν οικονομική ως προς την ποσότητα των διαλυτών αλλά και το συνολικό χρόνο συγκρινόμενη με παραδοσιακές μεθόδους.

2.3 Βελτιστοποίηση της LVI

Προκειμένου να επιτύχουμε την εισαγωγή δείγματος μεγάλου όγκου θα πρέπει ο υποδοχέας του εκχυλίσματος (liner) να περιέχει κατάλληλο υλικό πλήρωσης. Το υλικό που επιλέχθηκε ήταν ινών χαλαζία, ειδικό για αέρια χρωματογραφία με αντοχή μεγαλύτερη των 600° C. Το υλικό εισαγόταν με προσοχή έτσι ώστε να βρίσκεται στο μέρος του PTV εγχυτήρα που θερμαινόταν. Πριν τη χρήση το υλικό πλήρωσης σταθεροποιούνταν σε θερμοκρασία 320° C για 2 ώρες με σταθερή ροή αερίου He. Ο μέγιστος όγκος του διαλύματος που μπορεί να εισαχθεί στα liner υπολογίστηκε περίπου στα 120μl.

Ένα άλλο σημαντικό βήμα που πρέπει να γίνει για την επίτευξη της LVI είναι ο υπολογισμός του χρόνου εξάτμισης του διαλύτη αλλά και του χρόνου εισαγωγής του δείγματος στη στήλη πριν ανοίξει η βαλβίδα εξαγωγής για τον καθαρισμό του liner, έτσι ώστε να αποφευχθεί η απώλεια των πτητικών ουσιών κατά την εξάτμιση.

Για να γίνει έλεγχος της διαδικασίας που ακολουθήθηκε έγιναν δυο ένεσεις πρότυπου διαλύματος. Η πρώτη με κλειστή τη βαλβίδα εξαγωγής διαλύτη και όγκο 1μl ενός δείγματος συγκέντρωσης 1μg/ml ενώ η δεύτερη 50μl συγκέντρωσης 20 ng/ml. Έτσι και στις δυο περιπτώσεις είχαμε την ίδια ποσότητα πρότυπης ουσίας. Από το συγκριτικό χρωματογράφημα (σχήμα 3) φαίνεται ότι η ρύθμιση των παραμέτρων που έγιναν ήταν ιδανική. Η διαφορά στο ύψος των κορυφών είναι χωρίς σημασία και οφείλεται στην διαφορετική απόκριση του ανιχνευτή από ένεση σε ένεση.



Σχήμα 3. Ένεση μεγάλου όγκου (2) και σύγκριση του χρωματογραφήματος με αυτό μικρότερου όγκου (1) αλλά ίσης ποσότητας ουσίας

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα της στήλης ήταν 42min και για την αποφυγή του πλατιάσματος των κορυφών χρησιμοποιήθηκε σε ένα σημείο στην αρχή της στήλης ένα σημείο χαμηλής θερμοκρασίας (-10° C), με τη βοήθεια κρυοπαγίδας υγρού αζώτου.

2.4 Ανάλυση

Ο PTV εγχυτήρας λειτουργούσε σε συνθήκες εξάτμισης διαλύτη. Για την ανάλυση 50μl εκχυλίσματος σε εξάνιο εγχύθηκαν στον εγχυτήρα με αρχική θερμοκρασία 30° C με μια μόνο ένεση. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα του ήταν: αρχικά 30° C, παραμονή 5s, αύξηση στους 305° C με ρυθμό 10° C/min, παραμονή 10 min. Η εξάτμιση του διαλύτη επετεύχθη με ροή He 100ml/min από τη βαλβίδα εξόδου για 23s. Ο χρόνος εισόδου του δείγματος με κλειστή την βαλβίδα εξόδου ήταν 5min. Η ροή He στη στήλη ήταν σταθερή σε όλη τη διάρκεια και ίση με 1ml/min.

Για τη στήλη χρησιμοποιήθηκε το ακόλουθο πρόγραμμα ανόδου θερμοκρασίας: 70 °C, παραμονή 2 min, άνοδο 120 °C με ρυθμό ανόδου 5 °C/min, παραμονή 2 min, άνοδο 310 °C με ρυθμό ανόδου 9 °C/min, παραμονή 7 min. Συνολική διάρκεια προγράμματος 42 min.

Για τον ανιχνευτή χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος ανίχνευσης επιλεγμένων ιόντων (Single Ion Monitoring, SIM), με παρακολούθηση τουλάχιστον ενός χαρακτηριστικού ιόντος κάθε ένωσης. Η επιλογή των ιόντων βασίστηκε στα δομικά χαρακτηριστικά της κάθε ένωσης, στη σχετική ένταση ιόντος στο φάσμα της ένωσης και στην απουσία παρεμπερών ιόντων άλλης ένωσης στην περιοχή ανίχνευσης. Διαχωρίστηκαν τέσσερις περιοχές ανίχνευσης με βάση το χρόνο κατακράτησης της κάθε ένωσης. Με αυτόν τον τρόπο αποφεύγονται οι ψευδείς θετικές ανιχνεύσεις, που προκαλούνται από την παρουσία άλλων ενώσεων που δίνουν ίδια θραύσματα ιόντων, τα οποία όμως ανήκουν σε άλλη περιοχή ανίχνευσης. Σε ορισμένες περιπτώσεις, για επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε παράλληλα και η μέθοδος πλήρους σάρωσης (full scan mode) (m/z 50-450). Στον παρακάτω πίνακα 1 δίνονται οι χρόνοι κατακράτησης, η περιοχή ανίχνευσης, ο αριθμός δακτυλίων και τα επιλεγμένα ιόντα των ΠΑΥ.

Πίνακας 1: Αναλυτικές παράμετροι των ΠΑΥ

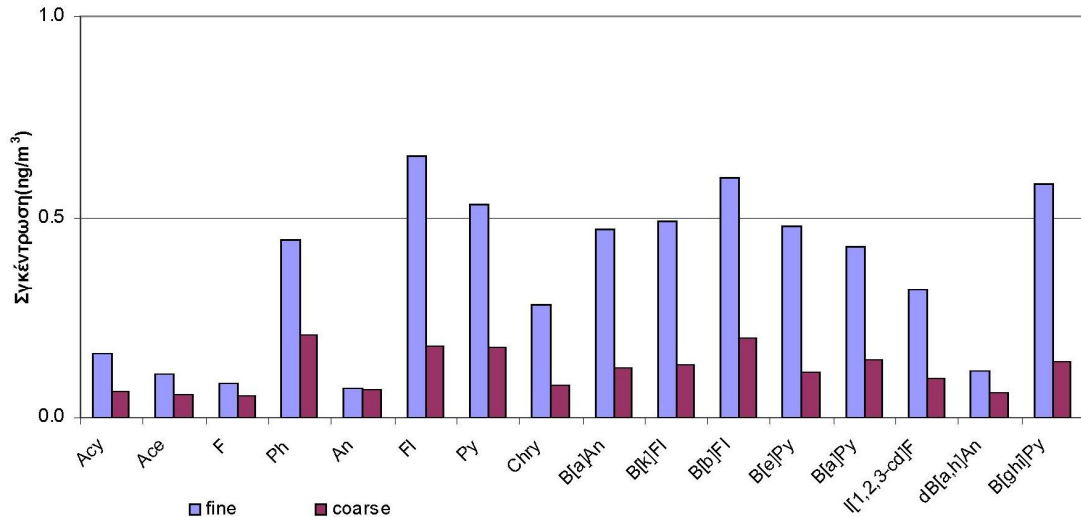
A/A	R.T.	SIM ion	Π.Α.	Α.Δ.
Np	11.021	128	1	2
Acy	18.606	152	1	3
Ace	19.357	153	1	3
F	21.209	166	2	3
Ph	24.483	178	2	3
An	24.617	178	2	3
Fl	27.952	202	2	4
Py	28.565	202	3	4
Chry	32.124	228	3	4
B[a]An	32.241	228	3	4
B[k]Fl	35.078	252	3	5
B[b]Fl	35.131	252	3	5
B[e]Py	35.47	252	3	5
B[a]Py	35.875	252	3	5
I[1,2,3-cd]Py	39.227	276	4	6
dB[a,h]An	39.337	278	4	5
B[ghi]Py	40.125	276	4	6

R.T.: χρόνο κατακράτησης ουσιών SIM ion: επιλεγμένο μοριακό ιόν. Π.Α.: περιοχή ανίχνευσης
Α.Δ.: αριθμός αρωματικών δακτυλίων

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ενώσεων πραγματοποιήθηκε με χρήση εσωτερικού προτύπου και με βάση τους συντελεστές σχετικής απόκρισης (relative response factors, RRF), που υπολογίσθηκαν για κάθε ουσία χρησιμοποιώντας μια σειρά από πέντε πρότυπα δείγματα. Περιοδικός έλεγχος των συντελεστών RRF γινόταν ανά πέντε δείγματα. Η ταυτοποίηση των ουσιών έγινε σε full scan mode ενώ η ποσοτικοποίηση σε SIM.

3.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Οι συγκεντρώσεις για τους 16 ΠΑΥ που υπολογίσθηκαν για τα fine και coarse φαίνονται στο σχήμα 4. Για το Np δεν υπολογίσθηκαν συγκεντρώσεις μιας και το ποσοστό ανάκτησής του ήταν χαμηλό.



Σχήμα 4. Συγκεντρώσεις των ΠΑΥ

Από το σχήμα 4 φαίνεται ότι οι συνολικές συγκεντρώσεις ΠΑΥ (ΣΠΑΥ) ήταν μεγαλύτερες στα fine από τα coarse (5.8 ng/m³ και 1.9ng/m³ αντίστοιχα).

Παρόλο που χρησιμοποιήσαμε μικρή ποσότητα διαλυτών (10ml), αυτή θα μπορούσε να μειωθεί ακόμα περισσότερο εξαιτίας της μικρής μάζας των PTFE φίλτρων (~4.5 mg). Επίσης το διάλυμα θα μπορούσε να συγκεντρωθεί σε όγκο μικρότερο από 1ml και βέβαια να γίνει ένεση όγκου μέχρι 100μl. Όλα αυτά θα μπορούσαν να αυξήσουν παραπέρα της ευαισθησία της μεθόδου. Για την παρούσα εργασία τα όρια ανίχνευσης κρίθηκαν ικανοποιητικά και όπως φαίνεται από το σχήμα 4 πολύ πιο κάτω από τις συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στα περιβαλλοντικά δείγματα.

Τα όρια ανίχνευσης του οργάνου για τη συγκεκριμένη μέθοδο ήταν (πίνακας 2) 0.025-0.333ng/ ml και θεωρώντας 24 ώρες δειγματοληψία με σταθερή ροή 16.67 l/min τα όρια θα είναι 0.03-0.014 ng/m³.

Πίνακας 2: Όρια ανίχνευσης των ΠΑΥ

	Np	Acy	Ace	F	Ph	An	Fl	Py	Chr y
ng/ml	0.093	0.108	0.143	0.333	0.049	0.065	0.027	0.025	0.050
ng/m³ *	0.004	0.004	0.006	0.014	0.002	0.003	0.001	0.001	0.002
	<i>B[a]A n</i>	<i>B[k]F l</i>	<i>B[b]F l</i>	<i>B[e]P y</i>	<i>B[a]P y</i>	<i>I[1,2,3-cd]F</i>	<i>dB[a,h]A n</i>	<i>B[ghi]Py</i>	
ng/ml	0.049	0.027	0.026	0.049	0.070	0.070	0.082	0.054	
ng/m³ *	0.002	0.001	0.001	0.002	0.003	0.003	0.003	0.002	

* Συγκέντρωση υπολογισμένη για 24ωρη δειγματοληψία για δειγματολήπτες μικρού όγκου (16.67 l/min)

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η χρήση της τεχνικής ένεσης μεγάλου όγκου στην αέρια χρωματογραφία, σε συνδυασμό με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας, μπορεί να αυξήσει δραστικά τα όρια ανίχνευσης ουσιών ακόμα και όταν τα δείγματα είναι επιβαρυνμένα με την παρουσία πολλών ουσιών. Η μέθοδος που αναπτύχθηκε μπορεί να χρησιμοποιηθεί όταν απαιτείται υψηλή ευαισθησία, όπως στην περίπτωση που οι όγκοι αέρα που συλλέγονται είναι μικροί, μιας και

οι περισσότεροι σύγχρονοι δειγματολήπτες είναι χαμηλής ροής. Επίσης ο συνδυασμός θέρμανσης με επαναροή διαλύτη και λουτρό υπερήχων με επαναροή έδωσε ικανοποιητικά ποσοστά ανάκτησης των ΠΑΥ σε σύντομο χρονικό διάστημα.

Η παραπάνω τεχνική που εφαρμόστηκε στο Εργαστήριο Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης και Περιβαλλοντικής Φυσικής του ΤΕΙ Δυτικής Μακεδονίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αναλύσεις ρουτίνας μιας και η συνεχής παρακολούθηση των συγκεντρώσεων των ΠΑΥ ακόμα και σε μικρές πόλεις πρέπει να αποτελεί προτεραιότητα της Πολιτείας, η οποία έχει και την ευθύνη για την προστασία της υγείας του πληθυσμού.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. M. Piñeiro-Iglesias, G. Grueiro-Noche, P. López-Mahía, S. Muniategui-Lorenzo and D. Prada-Rodríguez,(2004). ‘Assessment of methodologies for airborne BaP analysis’ *Sci. Tot. Environ.* 334–335,377.
2. Manoli E., Kouras A., Samara C., 2004. Profile analysis of ambient and source emitted particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from three sites in northern Greece. *Chemosphere* 56, 867-878.
3. Moreira Vaz Jorge, (2003). ‘Screening direct analysis of PAHS in atmospheric particulate matter with SPME’. *Talanta* 60, 687.
4. Easton M. D. L., D. Lusznik and E. Von der Geest, (2002). ‘Preliminary examination of contaminant loadings in farmed salmon, wild salmon and commercial salmon feed’ *Chemosphere* 46, 1053.
5. Voutsas D., Terzi H., Muller L. , Samara C., Kouimtzi Th.(2004).Profile analysis of organic micropollutants in the environment of a coal burning area, NW Greece. *Chemosphere* 55, 595–604
6. Cetin B., S. Yarkin, A. Bayram, M. Odabasi. ‘Ambient concentrations and source apportionment of PCBs and trace elements around an industrial area in Izmir, Turkey’. *Chemosphere* 69 (2007) 1267–1277
7. Yusa V., G. Quintas, O. Pardo, A. Pastor, M. de la Guardia. (2006) ‘Determination of PAHs in airborne particles by accelerated solvent extraction and large-volume injection–gas chromatography–mass spectrometry’. *Talanta* 69, 807–815
8. Eppe G., J.-F. Focant, C. Pirard, E. De Pauwn. (2004). ‘PTV-LV-GC/MS/MS as screening and complementary method to HRMS for the monitoring of dioxin levels in food and feed’. *Talanta* 63, 1135.
9. Reinhardt R., W. Engewald, S. Görög (1995).‘Gas chromatographic separation of the enantiomers of flumecinol and some related compounds’. *High Resolut. Chromatogr.*, 18,124.
10. Engewald W., J. Teske and J. Efer,(1999). ‘Programmed temperature vaporiser-based injection in capillary gas chromatography’. *J. Chromatogr. A* 856, 259-278.
11. Ping Sun, Linda K. Weavers, (2006). Sonolytic reactions of phenanthrene in organic extraction solutions. *Chemosphere* 65, 2268-2274.
12. Pleil Joachim D., Alan F. Vette and Stephen M. Rappaport,(2004). ‘Assaying particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from archived PM_{2.5} filters’ *J. Chromatogr. A* 1033, 9.
13. Manoli, E., Samara, C., (1995). Comparative study on the extraction of polynuclear aromatic hydrocarbons from urban atmospheric particulates by various techniques and solvents. *Fresenius Environmental Bulletin* 4, 74–79.
14. Mantis J., Chaloulakou A., Samara C., 2004. PM10-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Greater Area of Athens, Greece. *Chemosphere*, 59, 593.

ISBN: 978-960-7380-11-1

ISSN: 1791-4280

ΥΠΟ ΤΗΝ ΑΙΓΙΔΑ
ΤΟΥ
ΥΠΕΧΩΔΕ

Χορηγοί



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ

ΝΟΜΑΡΧΙΑΚΗ ΑΥΤΟΔΙΟΙΚΗΣΗ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΕΡΕΥΝΩΝ
ARISTOTLE UNIVERSITY OF THESSALONIKI
RESEARCH COMMITTEE



ΕΛΛΗΝΙΚΑ
ΠΕΤΡΕΛΑΙΑ

