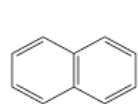


«Αναλυτικές τεχνικές προσδιορισμού ρύπων εκλυόμενων από φυσικές καταστροφές-ατυχήματα»

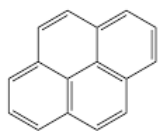
Δρ. Θωμάς Μάγγος, Κύριος Ερευνητής,
Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Ερευνών, ΙΠΡΕΤΕΑ,
ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

Ημερίδα: Συμβολή των Ερευνητικών Κέντρων στην αντιμετώπιση των φυσικών καταστροφών
EIE 29/11/2019

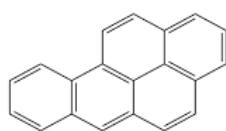
Πολυκυκλικοί
Υδρογονάνθρακες



Naphthalene



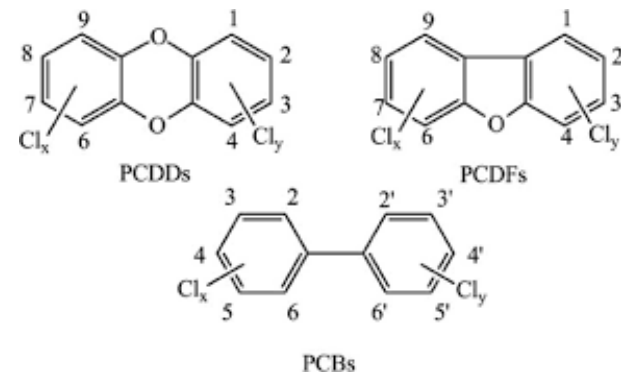
Pyrene



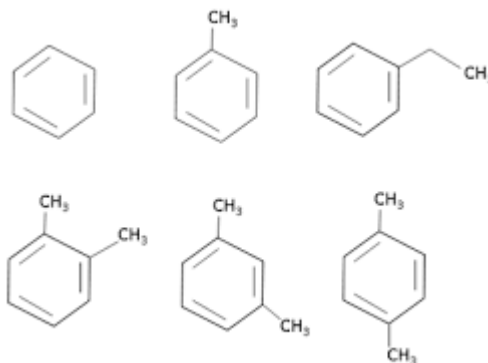
Benzo[a]pyrene



Πολυχλωριωμένες- π-
διοξίνες, φουράνια ,
PCBs



Πτητικές Οργανικές
Ενώσεις (Αρωματικοί
Υδρογονάνθρακες)





A. Πολυκυκλικοί Υδρογονάνθρακες

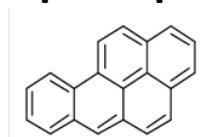
- Φυσικές πηγές (πυρκαγιές δασών και λιβαδιών, ηφαιστειακές εκρήξεις),
- Κυρίως ως αποτέλεσμα της ανθρώπινης δραστηριότητας και παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον εξαιτίας των παγκόσμιων εκπομπών τους.

Η αναγκαιότητα μετρήσεων ΠΑΥ:

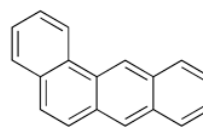
Οι ΠΑΥ έχουν αναγνωριστεί ως ομάδα δυνητικά επικίνδυνων χημικών ουσιών

- Ορισμένοι ΠΑΥ θεωρούνται ως **καρκινογόνοι**

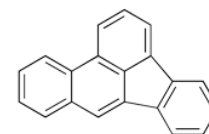
B[a]A, B[b]F, B[k]F, B[a]P, Chr,



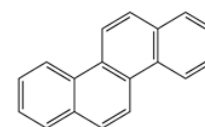
benzo[a]pyrene



benz[a]anthracene



benzo[b]fluoranthene



chrysene

ενώ άλλοι όπως Ant, Flut, fluorene, **δεν ταξινομούνται στην ίδια κατηγορία κίνδυνου για την υγεία.**

- Η κύρια οδός έκθεσης σε ΠΑΥ είναι μέσω των πνευμόνων και της αναπνευστικής οδού μετά από εισπνοή σωματιδίων που περιέχουν ΠΑΥ

	PAH	N number of rings	MW	IARC (2010) classification
1.	Naphthalene	2	128,17	-
2.	Acenaphthene	3	154,21	3
3.	Acenaphthylene	3	152,20	-
4.	Anthracene	3	178,23	3
5.	Phenanthrene	3	178,23	3
6.	Fluorene	3	166,22	3
7.	Fluoranthrene	4	202,26	3
8.	Benzo[a]anthracene	4	228,29	2B
9.	Chrysene	4	228,29	2B
10.	Pyrene	4	202,26	3
11.	Benzo[a]pyrene	5	252,32	1
12.	Benzo[b]fluoranthrene	5	252,32	2B
13.	Benzo[k] fluoranthrene	5	252,32	2B
14.	Dibenzo[a,h]anthracene	6	278,35	2A
15.	Benzo[g,h,i]perylene	6	276,34	3
16.	Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	6	276,34	2B

(International Agency for Research on Cancer – IARC)

Group 1: carcinogenic

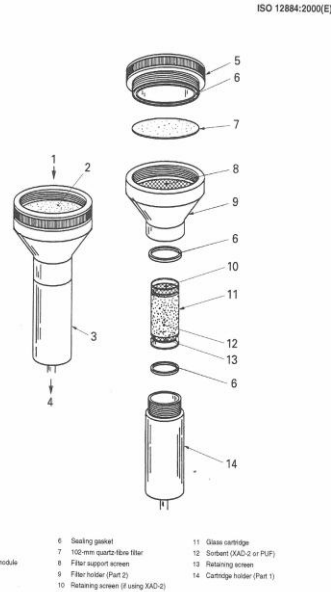
Group 2A: probably carcinogenic

Group 2B: possibly carcinogenic

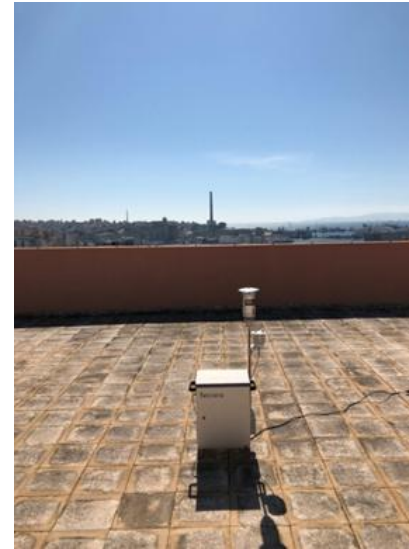
Group 3: (not classifiable)

- **Οι ΠΑΥ** που βρίσκονται στη **σωματιδιακή φάση** θεωρούνται οι πιο επικίνδυνοι για την ανθρώπινη υγεία.
- **Το B[a]P** χρησιμοποιείται συχνά ως **δείκτης για τη συνολική έκθεση σε καρκινογόνους ΠΑΥ** καθώς η συμβολή του στο συνολικό καρκινογόνο δυναμικό είναι υψηλή.
- Θεσπισμένο όριο για **B[a]P: 1ng/m³** στα PM10 (Directive **2004/107/EC** Ambient air Quality)

PAHs	Particle/gas phase distribution
Acenaphthene	Gas phase
Acenaphthylene	Gas phase
Anthracene	Particle gas phase
Phenanthrene	Particle gas phase
Pyrene	Particle gas phase
Benz[a]anthracene	Particle phase
Chrysene	Particle phase
Benzo[b]fluoranthene	Particle phase
Benzo[j]fluoranthene	Particle phase
Benzo[k]fluoranthene	Particle phase
Benzo[a]pyrene	Particle phase
Benzo[e]pyrene	Particle phase
Fluoranthene	Particle gas phase
Fluorine	Gas phase
Dibenz[a,h]anthracene	Partical phase
Benzo[ghi]perylene	Particle phase
Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	Particle phase



Η μεθοδολογία για μέτρηση ΠΑΥ σε
αέρια & σωματιδιακή φάση βασίζεται
στο **ISO 12884:2000**.



Η μεθοδολογία για μέτρηση ΠΑΥ σε
PM10 βασίζεται στο **BS EN**
15549:2008

Το Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Ερευνών του ΕΚΕΦΕ «Δ»
είναι διαπιστευμένο από το ΕΣΥΔ κατά EN 17025 με αριθμ.
πιστοπ. 446-3 για Δειγματοληψία και Ανάλυση ΠΑΥ

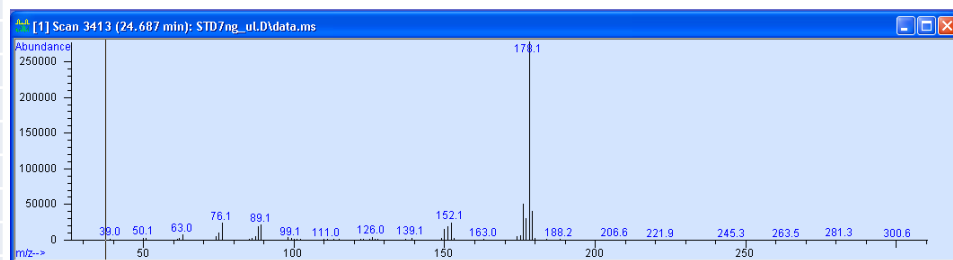
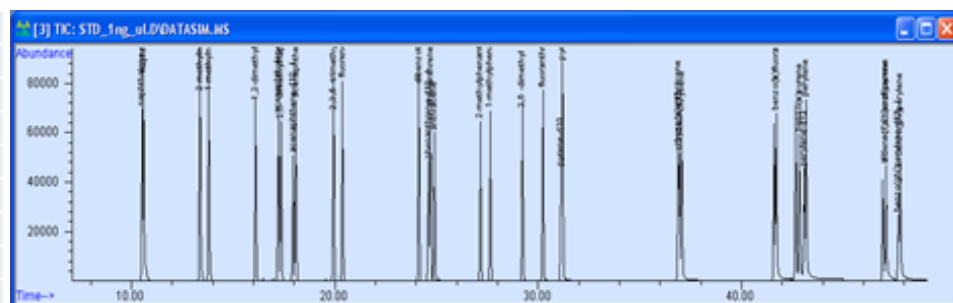


Αναλυτική διαδικασία

- Τα φίλτρα εκχυλίζονται σε Soxhlet extractor για 24h αφού έχει προηγηθεί προσθήκη δευτεριομένων ΠΑΥ (d8-Nap, d10-A, d10-Phe, d10-Chr, d10-Pyr, d12-B[ghi]P and d12- Perylene) για τον υπολογισμό της ανάκτησης.
- Ακολουθεί **συμπύκνωση, διαχωρισμός κλασμάτων** σε στήλη silica gel και ανάλυση σε GC/MS (Agilent Technologies 7890A GC System, 5975 C inertXL EI/CI MS Detector)

PAH	Uexp 95% k=2	LOD (pg/μl)	LOQ (pg/μl)
naphthalene	16.8	0.44	1.44
2-methylnaphthalene	13.5	0.35	1.15
1-methylnaphthalene	12.8	0.36	1.18
acenaphthylene	6.11	0.23	0.75
1,2-dimethylnaphthalene	8.22	0.30	0.98
2,6- dimethylnaphthalene	10.5	0.36	1.19
acenaphthene	10.3	0.29	0.96
2,3,5- trimethylnaphthalene	11.1	0.27	0.88
fluorene	10.7	0.41	1.35
phenanthrene	10.4	0.45	1.48
2-methylphenanthrene	11.8	0.40	1.30
1-methylphenanthrene	8.5	0.38	1.26
3,6 -dimethyl phenanthrene	12.0	0.36	1.18
anthracene	9.95	0.35	1.16
fluoranthrene	7.62	0.39	1.28
pyrene	9.65	0.36	1.18
benz(a)anthracene	17.5	0.71	2.33
chrysene	7.63	0.74	2.45
benzo(b)fluoranthene	20.0	1.94	6.39
benzo(k)fluoranthene	17.0	1.45	4.79
benzo(e)pyrene	17.0	1.84	6.08
benzo(a)pyrene	12.0	1.64	5.40
perylene	9.92	1.34	4.42
indeno(1,2,3-c,d)pyrene	20.6	1.92	6.33
dibenzo(a,h)anthracene	14.6	1.47	4.86
benzo(ghi)perylene	10.7	1.89	6.23

(Agilent Technologies 7890A GC System, 5975 C
 EI/CI MS Detector)



Γ. Διοξίνες (PCDDs), Φουράνια (PCDFs), Πολυχλωριωμένα Διφαινύλια (PCBs)

Η αναγκαιότητα μετρήσεων διοξινών και παρόμοιων τοξικών ουσιών

- Επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία :

Χλωρακμή

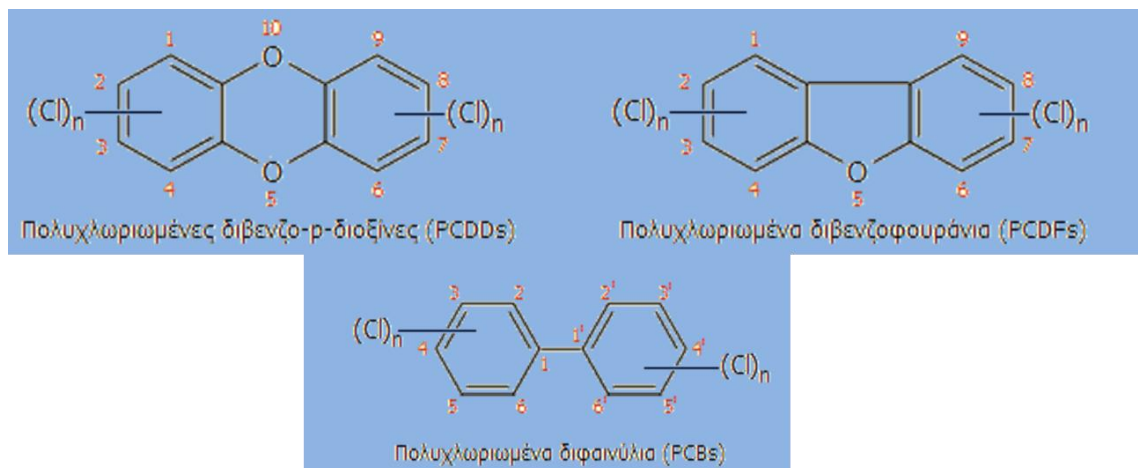
Ενδοκρινική τοξικότητα

Αναπτυξιακή τοξικότητα

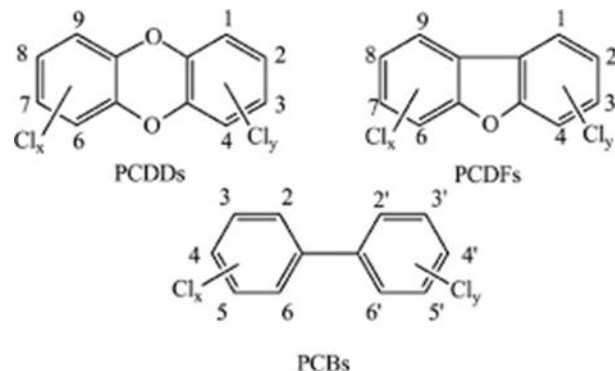
Ανοσοτοξικότητα

Νευροτοξικότητα

Τοξικότητα στην αναπαραγωγή

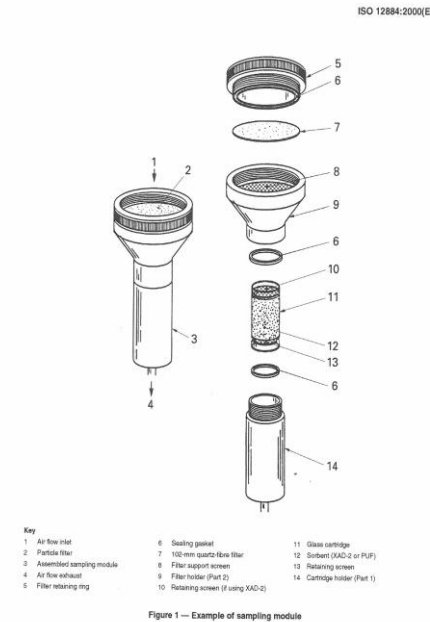


Σημαντικότερες πηγές: Καύση



- Παραπροϊόντα ανθρώπινων δραστηριοτήτων λόγω ατελούς καύσης οργανικών υλικών παρουσία χλωρίου
- Καύση υλικών όπως κάρβουνο ή ξύλο επεξεργασμένο με πενταχλωροφαινόλη
- **Πυρκαγιές και παράνομη καύση απορριμμάτων**
- **Καύση αστικών αποβλήτων** και ιατρικών αποβλήτων λόγω της καύσης προϊόντων PVC
- Βιομηχανικές διεργασίες όπως μεταλλουργία, τσιμέντα, παραγωγή κάποιων φυτοφαρμάκων, ζιζανιοκτόνων και παραγώγων πετρελαίου

Η μεθοδολογία για
 μέτρηση Διοξινών σε
 αέρια & σωματιδιακή
 φάση βασίζεται στα
 διεθνή πρότυπα
 EPA TO-9A, EN 1948-2010



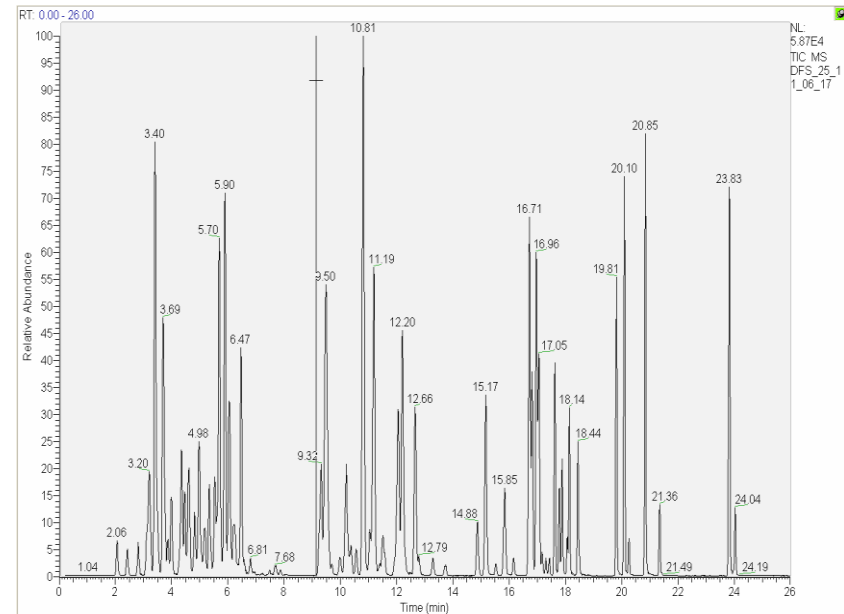
Επισήμανση με 37Cl-TCDD
Tetra chloro dibenzo dioxin

Το Εργαστήριο Φασματομετρίας Μάζας κι Ανάλυσης Διοξινών του ΕΚΕΦΕ «Δ»
είναι διαπιστευμένο κατά EN ISO/IEC 17025 από το ΕΣΥΔ (Αρ. Πιστ. 321-3) από
 το ΕΣΥΔ για την διεξαγωγή αναλύσεων διοξινών και PCBs σε τρόφιμα,
 ζωοτροφές, βιολογικά υγρά και αέρα.
 Έχει ορισθεί Εθνικό Εργαστήριο Αναφοράς της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την
 Ελλάδα και την Κύπρο.

Προετοιμασία δείγματος πριν την ανάλυση

- Προσθήκη εσωτερικού προτύπου ^{13}C -internal standard
- Ομογενοποίηση με Na_2SO_4
- Πλήρωση της κυψέλης εκχύλισης
- Τοποθέτηση στον εξοπλισμό εκχύλισης





High Resolution MS (Thermo DFS
double focusing MS)

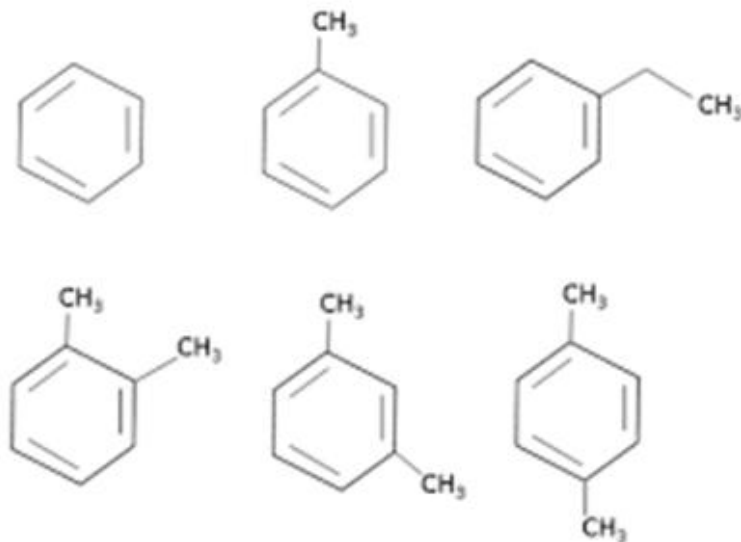
Το κάθε δείγμα χαρακτηρίζεται από την συνολική τοξικότητα (Σύνολο TEQ , Total Toxic Equivalency) για διοξίνες και "παρόμοια με διοξίνες" PCBs που προκύπτει από τον πολλαπλασιασμό της συγκέντρωσης κάθε ενός από τα 29 τοξικά ισομερή με το αντίστοιχο παράγοντα τοξικής ισοδυναμίας TEF (Toxic Equivalency Factor 2005).

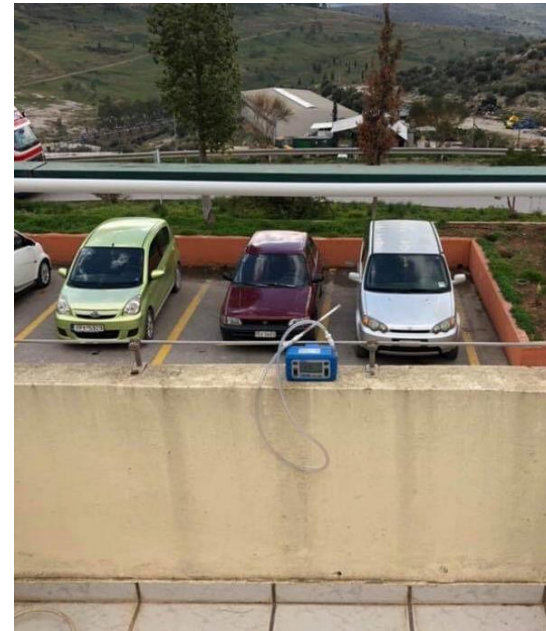
Γ. Πτητικές Οργανικές Ενώσεις (Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες)

Η αναγκαιότητα μετρήσεων:

Οι ΠΟΕ έχουν αναγνωρισθεί ως επικίνδυνες χημικές ουσίες

- ΠΟΕ που έχουν χαρακτηριστεί ως **καρκινογόνοι: Βενζόλιο**
- Θεσπισμένο όριο για **5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$** (Directive **2008/50/EC** Ambient air Quality)

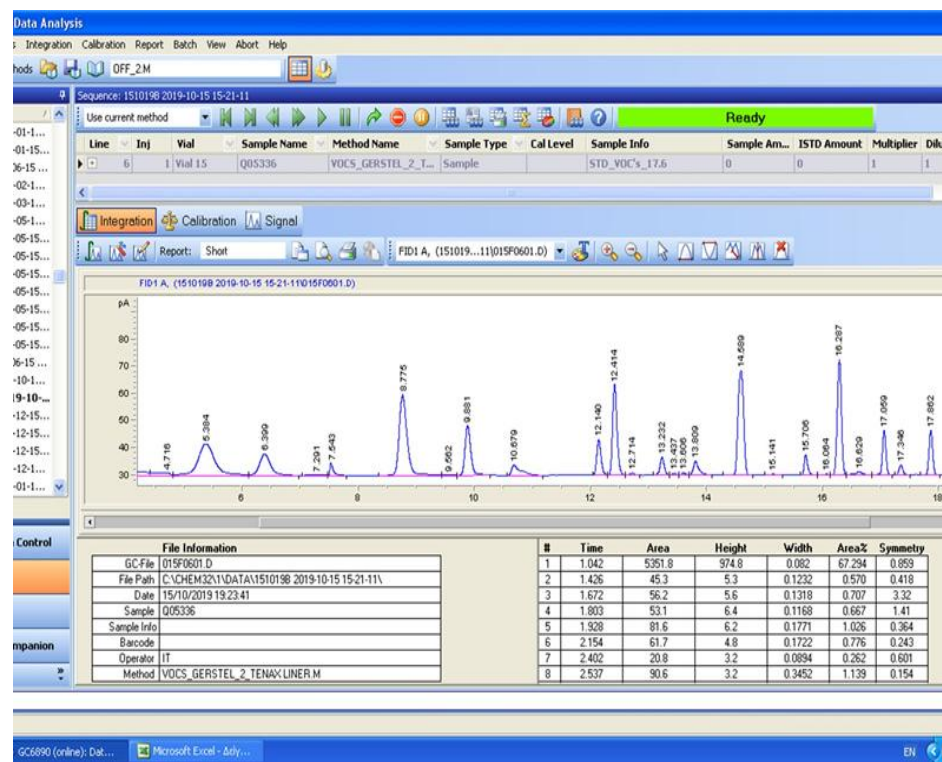




Η μεθοδολογία για μέτρηση ΠΟΕ
βασίζεται στο **ISO 16017-1:2000**

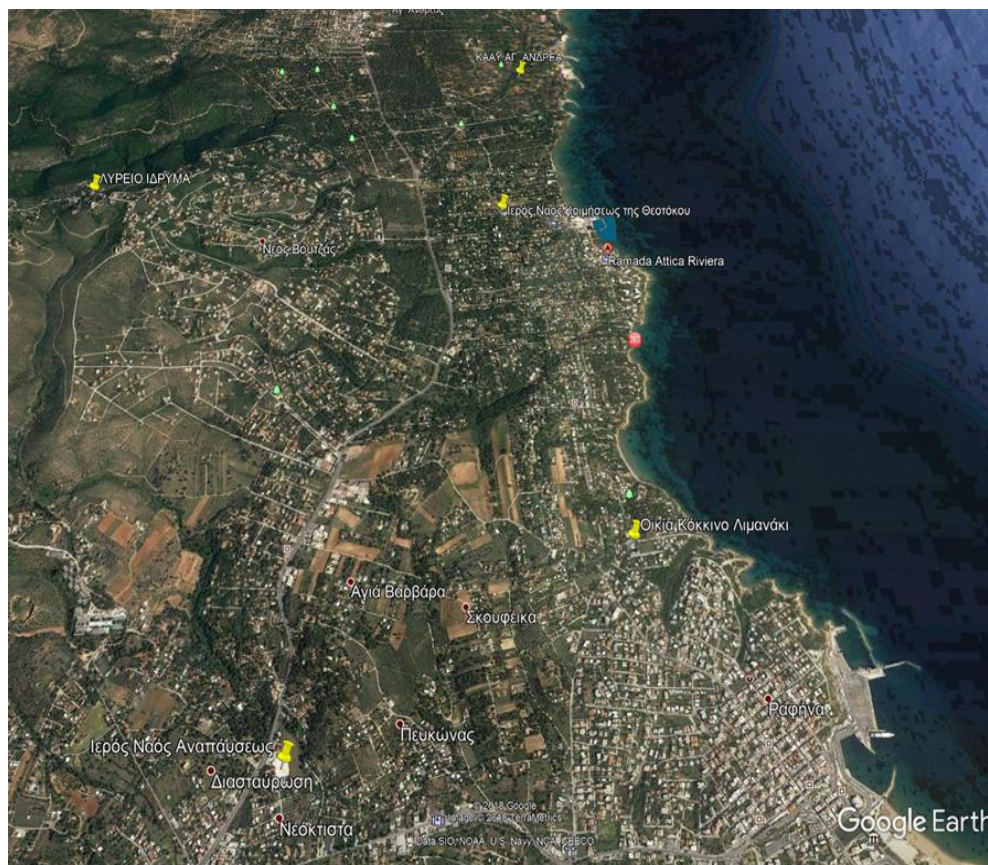


**Agilent Technologies 7890A
GC System coupled with
Gerstel Thermal
Desorption System, FID
Detector**



BENZENE	O-XYLENE
CYCLOHEXANE	N-NONANE
HEXANE	I-PROPYLBENZENE
N-HEPTANE	a-PINENE
TOLUENE	b-PINENE
N-OCTANE	124-TMB
ETHYLBENZENE	N-DECANE
M&P-XYLENES	123-TMB
STYRENE	LIMONENE

Εφαρμογή των παραπάνω αναλυτικών τεχνικών στον προσδιορισμό οργανικών ρύπων προερχόμενες από πυρκαγιές: Μάτι Αττικής (Αύγουστος 2018)



	ΣΗΜΕΙΟ	ΣΥΝΤΕΤΑΓΜΕΝΕΣ	
1	Ιερός Ναός Αναπάσεως Σωτήρος	38°01'19.15" N	23°58'59.28" E
2	Λύκειο Ίδρυμα	38°02'45.28" N	23°58'02.30" E
3	Ιερός Ναός Κοιμήσεως Θεοτόκου	38°02'49.36" N	23°59'35.43" E
4	Οικία Κόκκινο Λιμανάκι	38°01'45.52" N	24°0'0.10" E
5	ΚΑΑΥ Αγίου Ανδρέα	38°03'27.14" N	23°59'40.29" E



**Δειγματοληψία αέριας σωματιδιακής
φάσης για προσδιορισμό ΠΑΥ, Διοξίνες
PCBs**



**Συνεχής καταγραφή αέριων ανόργανων
ρύπων (NO_x , CO , SO_2)**

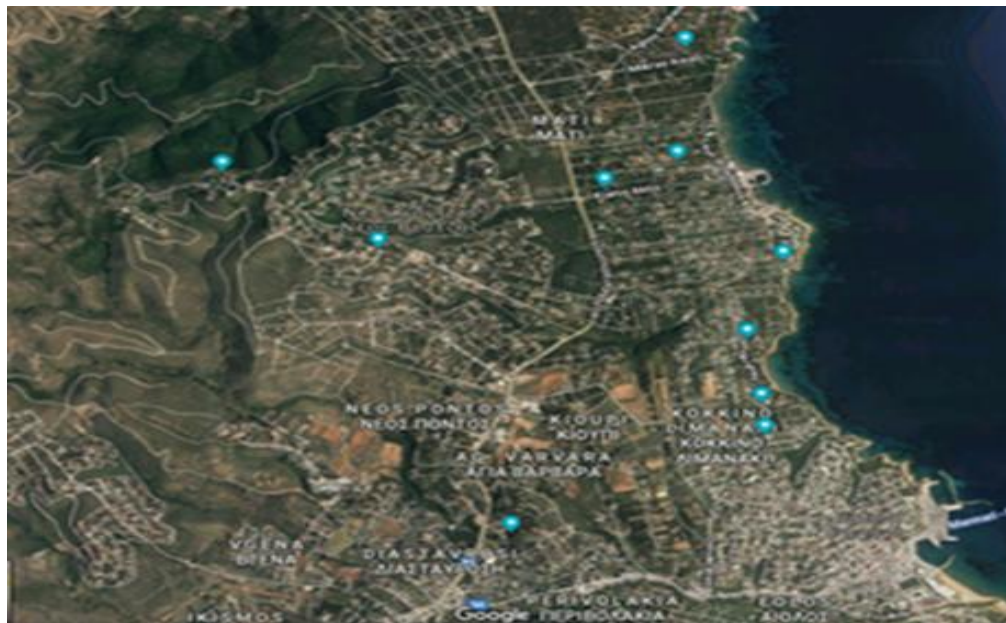
Ρύπος	Μέσος όρος συγκέντρωσης (από 5 σημεία δειγματοληψίας)	Όριο
PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	27,9	50
PM2.5 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	11,4	25
ΠΑΥ B[a]P (ng/m^3)	0,01	1
Βενζόλιο ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1,13	5
NO₂ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	7,47	200
CO (mg/m^3)	2,86	10
SO₂ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	8,89	125

- Οι συγκεντρώσεις των **πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (ΠΑΥ)** ανιχνεύτηκαν σε χαμηλά επίπεδα ενώ σε όλα τα δείγματα οι συγκεντρώσεις του Benzo[a]pyrene κυμάνθηκαν από 0,018 έως 0,024 ng/m^3 που είναι μικρότερες του θεσμοθετημένου ορίου του 1 ng/m^3 (Οδηγία 2004/107/ΕΚ)
- Οι μετρήσεις και των **πτητικών οργανικών ενώσεων (ΠΟΕ)** (π.χ βενζόλιο) όπως και των ανόργανων αέριων ρύπων (NO₂, CO, SO₂) κυμάνθηκαν σε επίπεδα χαμηλότερα των ορίων που ορίζει η Οδηγία 2008-50-ΕΚ.

Σημείο Δειγματοληψίας	TEQ PCDD/F fg/m ³	TEQ PCB fg/m ³	ind PCBs pg/m ³
Ιερός Ναός Αναλήψεως Σωτήρος	10.37	1.30	10.04
Λύκειο Ίδρυμα	9.53	0.95	8.86
Ιερός Ναός Κοιμήσεως Θεοτόκου	9.83	1.00	9.79
Οικία Κόκκινο Λιμανάκι	7.64	0.67	7.93
ΚΑΑΥ Αγίου Ανδρέα	8.39	0.82	9.81

- Οι τιμές συγκέντρωσης συνολικής τοξικότητας διοξινών και φουρανίων που μετρήθηκαν ήταν σε χαμηλά επίπεδα, από 7,64 έως 10,37 fg/m³ TEQ WHO, παρόμοιες με αυτές που έχουν μετρηθεί σε δημοσιευμένες μελέτες του Εργαστηρίου Φασματοσκοπίας Μάζης και Ανάλυσης Διοξινών (ΕΦΑΜΑΔ) σε αγροτικές περιοχές απομακρυσμένες από αστικές δραστηριότητες. Οι τιμές είναι σημαντικά χαμηλότερες από αυτές που ανιχνεύονται στο κέντρο της Αθήνας (42,0-73,0 fg/m³ TEQ WHO).
- Όσον αφορά στα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), οι μέσες τιμές συνολικής τοξικότητας κυμάνθηκαν από 0,67 έως 1,30 fg/m³ TEQ WHO και από 7,93 έως 10,04 pg/m³ αντίστοιχα, χαμηλότερες από αυτές που ανιχνεύονται στο κέντρο της Αθήνας και σημαντικά χαμηλότερες από αυτές που αξιολογεί το Γερμανικό Ομοσπονδιακό Υπουργείο Υγείας ως όρια όπου απαιτείται ειδικός καθαρισμός και τακτικός αερισμός (πάνω από 300 ng/m³).

- Χημικές αναλύσεις έγιναν σε **4 δείγματα υπογείων υδάτων** από γεωτρήσεις και **10 δείγματα εδάφους**
- Οι παράμετροι που μετρήθηκαν ήταν: διοξίνες, **PCBs, PAH και βαρέα μέταλλα** (Όξινη χώνευση σε φούρνο μικροκυμάτων και μέτρηση σε ICP-MS)
- **Δεν παρατηρήθηκαν υπερβάσεις οριακών τιμών** για καμία από τις παραπάνω μετρήσεις



ΑΜΕΣΟΤΗΤΑ ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΣΗΣ ΣΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΕΙΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΩΝ/ΑΤΥΧΗΜΑΤΩΝ

- ΕΤΟΙΜΟΤΗΤΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΩΝ: **v**
- Κόστος υλοποίησης δράσεων: Υπουργείο, Περιφέρεια, Δήμος, Ιδιώτης
- ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ: Σε ορισμένες περιπτώσεις ➔ κάλυψη από ιδίους πόρους

ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ:

- Διαθέσιμο κονδύλι για έκτακτες περιπτώσεις
- Σωστή και οργανωμένη διάχυση αποτελεσμάτων



Ευχαριστώ