



**Σχολή Θετικών Επιστημών και Τεχνολογίας**  
**Χημική και Βιομοριακή Ανάλυση Msc**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**“Αναδυόμενοι Οργανικοί Ρύποι (EOCs)  
και Ατμοσφαιρική Ρύπανση”**

**ΜΑΡΙΑ ΣΠΥΡΟΥ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ  
ΜΠΑΚΕΑΣ**

**Κόρινθος, Ιούλιος 2023**



*Αφιερώνεται στην Οικογένειά μου.*

Θα ήθελα να εκφράσω ένα μεγάλο ευχαριστώ προς τον επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής μου εργασίας, κ. Ευάγγελο Μπακέα για την πλήρη καθοδήγηση, την υποστήριξη και την πολύτιμη συμβολή του όλο αυτό το χρονικό διάστημα για την εκπόνηση αυτής. Ακόμη, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην μητέρα μου που είναι πάντα δίπλα μου και στηρίζει τα όνειρά μου.

## Πίνακας περιεχομένων

Περίληψη.....	7
Abstract.....	9
Εισαγωγή.....	10
Νέες εξελίξεις σχετικά με τους αναδυόμενους οργανικούς ρύπους στην ατμόσφαιρα.....	17
Μεθυλ τριτ-βουτυλαιθέρας.....	17
Ιδιότητες και ατμοσφαιρικές πηγές.....	18
Διάχυση MTBE μέσω διαχωρισμού αέρα-νερού.....	18
MTBE εναέρια συγκέντρωση.....	19
MTBE ως πτητική οργανική ένωση VOC.....	19
Πτητικές μεθυλοσιλοξάνες.....	20
Ιδιότητες, απασχόληση και περιβαλλοντική διάχυση.....	20
Εναέρια συγκέντρωση VMS.....	21
Ναρκωτικές ουσίες στην ατμόσφαιρα.....	22
Αναδυόμενες VOCs.....	24
UFPs.....	24
Μηχανικά νανοσωματίδια (eNPs).....	25
Βιοαερολύματα.....	27
Επιπτώσεις των EOCs στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία.....	28
Υπερφθοριωμένες ενώσεις.....	29

Υποπροϊόντα απολύμανσης.....	30
DBP και Καρκίνος.....	31
DBP και άλλες επιδράσεις στην υγεία.....	34
Πρόσθετα Βενζίνης.....	36
Βιομηχανικά Νανοϋλικά.....	37
Αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των EOC στην ατμόσφαιρα.....	40
Δειγματοληψία.....	41
Δειγματοληψία ενεργού αέρα (AAS).....	41
Παθητική δειγματοληψία αέρα (PAS).....	43
Η μέθοδος LC-MS.....	45
Προετοιμασία δείγματος για ανάλυση LC–MS.....	47
Πρόοδος στον χρωματογραφικό διαχωρισμό.....	49
Μέθοδοι LC–MS πολλαπλών υπολειμμάτων: πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα.....	50
Χρήση φύλλων ως μέσο για τη βιοπαρακολούθηση για τη μελέτη της ατμοσφαιρικής ρύπανσης από τους EOCs.....	52
Αναλυτικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό των EOCs σε φύλλα δέντρων .....	53
Συμπεράσματα.....	57
Βιβλιογραφία.....	60



## Περίληψη

Η παρούσα εργασία πραγματεύεται την μελέτη των αναδυόμενων οργανικών ρύπων και την ατμοσφαιρική ρύπανση. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στις αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των ρύπων αυτών στην ατμόσφαιρα. Η έρευνα πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο της βιβλιογραφικής ανασκόπησης. Πιο συγκεκριμένα έγινε αναζήτηση της σύγχρονης διεθνούς βιβλιογραφίας στις βάσεις δεδομένων google scholar και science direct. Οι λέξεις κλειδιά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: αναδυόμενοι οργανικοί ρύποι, αναλυτικές τεχνικές, προσδιορισμός, ατμόσφαιρα και υγεία. Από τις μελέτες που προέκυψαν αποκλείστηκαν αυτές που ήταν πριν το 2000 καθώς το εν λόγω θέμα εμφανίζει σημαντικές εξελίξεις τα τελευταία χρόνια. Από την παρούσα έρευνα προέκυψε ότι ενώ πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα έχουν δημοσιευθεί στη βιβλιογραφία και φαίνονται εύλογα κατάλληλα για την αντιμετώπιση των περισσότερων αναδυόμενων στοιχείων, απαιτείται περαιτέρω έρευνα για τα επίπεδα EC, δεδομένου ότι είναι μάλλον νέα και, ως εκ τούτου, δεν έχουν ακόμη μελετηθεί. Υπό αυτή την έννοια, απαιτείται επείγοντως η ανάπτυξη αναλυτικών τεχνικών και πρωτοκόλλων δοκιμών για την αξιολόγηση της παρουσίας και του αντίκτυπου άλλων EC στον αέρα, συμπεριλαμβανομένης της συνδυασμένης επίδρασής τους. Προγράμματα μεγάλης κλίμακας συντονισμένα σε διεθνές επίπεδο μπορούν να βελτιώσουν με επιτυχία το συνολικό επίπεδο γνώσης και, τέλος, την ποιότητα της ζωής μας.





## Abstract

This work deals with the study of emerging organic pollutants and atmospheric pollution. Particular emphasis is placed on the analytical techniques used to determine these pollutants in the atmosphere. The research was carried out using the bibliographic review method. More specifically, the modern international bibliography was searched in the google scholar and science direct databases. The keywords used were: emerging organic pollutants, analytical techniques, determination, atmosphere and health. From the resulting studies, those that were before 2000 were excluded, as the subject in question shows significant developments in recent years. It emerged from the present research that while promising results have been published in the literature and seem reasonably well suited to address most emerging evidence, further research is needed on EC levels as they are rather new and thus understudied. In this sense, the development of analytical techniques and test protocols to assess the presence and impact of other ECs in air, including their combined effect, is urgently needed. Large-scale programs coordinated at an international level can successfully improve the overall level of knowledge and ultimately the quality of our lives.

## Εισαγωγή

Οι αναδυόμενοι οργανικοί ρύποι (EOCs) είναι μια κατηγορία χημικών μολυσματικών ουσιών που οι κίνδυνοι τους για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία δεν έχουν ακόμη μελετηθεί συστηματικά, αλλά προκαλούν αυξανόμενη ανησυχία. Αυτές οι προσμείξεις περιλαμβάνουν διάφορες ομάδες οργανικών ενώσεων, όπως βρωμιούχα επιβραδυντικά φλόγας (BFRs), πλαστικοποιητές (κυρίως φθαλικές ενώσεις), φαρμακευτικά προϊόντα και προϊόντα προσωπικής φροντίδας (PPCPs) και επιφανειοδραστικές ουσίες, όπως πολυαιθοξυλικές αλκυλοφαινόλη και σταθερούς μεταβολίτες της, αλκυλοφαινόλη και ουσίες πολυφθοροαλκυλίου (PFAS),

Πολλά από αυτά τα EOCs έχουν δυνατότητα βιοσυσσώρευσης αν και έχουν σχετικά υψηλή υδατοδιαλυτότητα και ορισμένα EOC ή οι μεταβολίτες τους αναγνωρίζονται ως έμμονοι οργανικοί ρύποι (POPs) λόγω της σχετικά υψηλής σταθερότητάς τους (De la Torre et al., 2018).

Μελέτες τοξικότητας έχουν δείξει ότι τα EOC διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη πολλών ασθενειών, συμπεριλαμβανομένων των ενδοκρινικών, αναπαραγωγικών, νευροαναπτυξιακών, ανοσολογικών, παχυσαρκικών νόσων, μεταξύ των οποίων οι δραστηριότητες ενδοκρινικής διαταραχής έχουν μελετηθεί περισσότερο. Οι Lyche et al. επανεξέτασαν τον κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία που σχετίζεται με τα BFR αξιολογώντας την ανθρώπινη έκθεση και πειραματικά στοιχεία για τις αρνητικές επιπτώσεις των

BFRs, αποδεικνύοντας ότι η έκθεση σε BFRs μπορεί να προκαλέσει αναπαραγωγικές, ενδοκρινικές και συμπεριφορικές επιδράσεις στον άνθρωπο . Οι Pal et al. απέδειξαν ότι τα EOC θα μπορούσαν να αποτελούν σημαντικό κίνδυνο για την υγεία, για παράδειγμα, επιλεγμένα EOCs όπως η δισφαινόλη A (BPA) μπορεί να αποτελούν καρκινογόνο κίνδυνο για τον άνθρωπο. Οι You et al. συζήτησαν ότι τα PPCP που χρησιμοποιούνται συνήθως ως βιολογικά ενεργές ενώσεις μπορούν δυνητικά να προκαλέσουν τοξικολογικές επιδράσεις σε μη στοχευμένους οργανισμούς και τα EDCs μπορεί να επηρεάσουν την ανάπτυξη, τη συμπεριφορά και την αναπαραγωγή των οργανισμών.

Ο Kannan παρουσίασε στοιχεία σχετικά με την πιθανή βλάβη της ανθρώπινης έκθεσης σε φθαλικές ενώσεις. Ως εκ τούτου, η έκθεση σε EOCs μπορεί να προκαλέσει πολλούς κινδύνους για τον άνθρωπο και υπάρχει μια αυξανόμενη απαίτηση για την αξιολόγηση της εμφάνισης EOCs στο περιβάλλον, ειδικά σε εσωτερικό περιβάλλον, καθώς πολλά από τα EOCs είναι μη στρατιωτικής χρήσης. Στη σύγχρονη κοινωνία, οι άνθρωποι τείνουν να περνούν τον περισσότερο χρόνο τους σε εσωτερικούς χώρους και σύμφωνα με τις στατιστικές, φτάνει περίπου στο 80-90% του συνολικού χρόνου (Busso et al., 2018).

Το εσωτερικό περιβάλλον είναι ακριβώς σαν ένας συμπυκνωτής EOCs που εκπέμπονται από διάφορα εμπορικά και βιομηχανικά προϊόντα. Τα περισσότερα από τα EOCs δεν συνδέονται χημικά με προϊόντα, όπως οι φθαλικές ενώσεις και ορισμένα BFR, και έτσι μπορούν εύκολα να απελευθερωθούν στο περιβάλλον. Επιπλέον, οι αργές διαδικασίες υποβάθμισης στο εσωτερικό περιβάλλον μπορεί να συσσωρεύσουν EOC σε εσωτερικούς χώρους και έτσι να προκαλέσουν περισσότερους κινδύνους για

την ανθρώπινη υγεία. Μερικές πρόσφατες μελέτες ανέφεραν την εμφάνιση EOCs στον αέρα εσωτερικών χώρων και διάφορα EOCs έχουν ανιχνευθεί σε διαφορετικά επίπεδα σε διαφορετικές χώρες και περιοχές.

Ως εκ τούτου, οι μακροπρόθεσμες επιπτώσεις της συνεχούς και χαμηλού επιπέδου έκθεσης σε EOCs σε εσωτερικό περιβάλλον είναι ένα μεγάλο ζήτημα για την ανθρώπινη υγεία. Προηγούμενες μελέτες δείχνουν επίσης τη σχέση μεταξύ των επιπέδων EOCs στο εσωτερικό περιβάλλον και του τύπου χρήσης του σπιτιού καθώς και της έκτασης και του χρόνου διακόσμησης εσωτερικών χώρων και για το οικιακό περιβάλλον μπορεί να σχετίζεται με το εισόδημα του νοικοκυριού. Κατά συνέπεια, τα τελευταία χρόνια, ένα σημαντικό μέρος της έρευνας έδωσε έμφαση στην ανάλυση αυτών των ιχνοεπιπέδων EOC σε εσωτερικούς χώρους, όπου η ανάπτυξη τεχνικών δειγματοληψίας στον αέρα εσωτερικού χώρου είναι επιτακτική.

Η δειγματοληψία EOCs είναι ένα θεμελιώδες βήμα για την ακριβή μέτρηση των EOCs, ακόμη και για την αξιολόγηση των επιπέδων EOCs για πιθανές επιπτώσεις στην υγεία. Η δειγματοληψία είναι ένα κρίσιμο βήμα στη διαδικασία της συνολικής ανάλυσης, εάν παρουσιαστεί οποιοδήποτε λάθος, οι συνέπειες θα είναι ανεπανόρθωτες. Ωστόσο, η δειγματοληψία EOC στον αέρα εσωτερικών χώρων είναι πάντα προκλητική λόγω της πολυπλοκότητας και της ποικιλομορφίας των στόχων (Busso et al., 2018). Επιπλέον, ο σχετικά μικρός όγκος στον εσωτερικό αέρα τον κάνει διαφορετικό από τον εξωτερικό, γεγονός που καθιστά δύσκολη τη δειγματοληψία χωρίς να διαταραχθούν τα μικροπεριβάλλοντα δειγματοληψίας. Οι ερευνητές έχουν καταβάλει μεγάλες προσπάθειες για να εξερευνήσουν τις κατάλληλες μεθόδους δειγματοληψίας

προσαρμοσμένες στις προσμείξεις που στοχεύουν και να βελτιστοποιούν τη συνεχή επιλογή της στρατηγικής δειγματοληψίας.

Οι δειγματολήπτες αναπτύχθηκαν κυρίως με βάση είτε τις τεχνικές ενεργητικής δειγματοληψίας αέρα (AAS) είτε τις τεχνικές παθητικής δειγματοληψίας αέρα (PAS). Πολλά άρθρα ανασκόπησης έχουν δημοσιευτεί πρόσφατα σχετικά με τις μεθόδους δειγματοληψίας για τον αέρα εσωτερικών χώρων, ωστόσο, η πλειονότητα έχει επικεντρωθεί σε παραδοσιακούς οργανικούς ρύπους, όπως POPs, πτητικούς οργανικούς ρύπους (VOCs) και ημι-πτητικούς οργανικούς ρύπους (SVOCs). Η δειγματοληψία των παραδοσιακών οργανικών ρύπων διαφέρει από αυτή των EOCs. Πρώτον, οι περισσότερες μελέτες σχετικά με τους παραδοσιακούς οργανικούς ρύπους στον αέρα εσωτερικών χώρων προηγουμένως επικεντρώθηκαν κυρίως σε VOCs ή SVOCs σε αέρια φάση αγνοώντας τη φάση σωματιδίων, ενώ η πλειοψηφία των EOCs ειδικά εκείνων που αφορούν αυτή τη μελέτη ανήκουν σε SVOCs και η κατανομή τους σε σωματίδια δεν μπορεί να αγνοηθεί. Επιπλέον, οι Melymuk et al. συνέκριναν την κατανομή των παραδοσιακών και αναδυόμενων SVOCs σε εσωτερικό περιβάλλον και διαπίστωσε ότι τα παραδοσιακά SVOCs ήταν σε ισορροπία σε εσωτερικούς χώρους, ενώ τα αναδυόμενα SVOCs ήταν σε κατάσταση μη ισορροπίας σε εσωτερικούς χώρους. Έτσι, η δειγματοληψία για EOCs δεν μπορεί να γενικευτεί λόγω της ποικιλομορφίας των EOCs. Όσον αφορά τα EOCs, οι ανασκοπήσεις έχουν επικεντρωθεί σε άλλες μήτρες όπως το υδάτινο περιβάλλον και η ατμόσφαιρα του περιβάλλοντος. Για τις μελέτες σχετικά με τα EOCs σε εσωτερικούς χώρους, η σκόνη εσωτερικού χώρου μελετάται συχνά λόγω της δυνατότητας δειγματοληψίας. Οι Ma et al. εξέτασαν διεξοδικά την εμφάνιση πολλών EOCs

(BPA, TBBPA, φθαλικές ενώσεις, parabens κ.λπ.) στη σκόνη εσωτερικών χώρων. Πρόσφατα, είναι διαθέσιμες αξιολογήσεις για επιβραδυντικά φλόγας και PFAS. Ωστόσο, τα EOCs στον αέρα εσωτερικών χώρων δεν έχουν μελετηθεί εκτενώς, πόσο μάλλον να συνοψιστούν. Μόνο μία ανασκόπηση μπορεί να βρεθεί σχετικά με τις μεθόδους δειγματοληψίας EOCs στον αέρα εσωτερικού χώρου. Το 2009, οι Garcia et al. επανεξέτασαν τις μεθόδους ανάλυσης καθώς και τις μεθόδους δειγματοληψίας αρκετών ρύπων που σχετίζονται με τη βιομηχανική ανάπτυξη στον αέρα εσωτερικών χώρων. Ωστόσο, η ανασκόπηση επικεντρώθηκε κυρίως στις μεθόδους ανάλυσης και οι προσεγγίσεις δειγματοληψίας δεν επανεξετάστηκαν συστηματικά.

Η ανάλυση των ECs απαιτεί χρωματογραφικές τεχνικές για τον διαχωρισμό των ενώσεων-στόχων. Χρησιμοποιούνται τόσο αέρια χρωματογραφία (GC) (περίπου 80% των συγγραφέων) όσο και υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) (περίπου 20%). Μέχρι σήμερα, οι δημοσιευμένες μεθοδολογίες περιορίζονταν σε χημικές οικογένειες ρύπων. Περισσότερο από το 50% αναπτύχθηκε για την ομάδα των PFAS και BFR και μόνο λίγες μελέτες έχουν ασχοληθεί με την ανάλυση των ECs πολλαπλών υπολειμμάτων σε μήτρες αέρα. Για παράδειγμα, οι Ferrey et al. (2018) ανέλυσαν πρόσφατα έως και 126 ουσίες, συμπεριλαμβανομένων φαρμακευτικών προϊόντων, PCP και άλλων εμπορικών χημικών ουσιών με LC-MS /MS και GC-MS. Η MS είναι η μέθοδος ανίχνευσης επιλογής λόγω της ειδικότητας και της ευαισθησίας της και της συνακόλουθης αναμφισβήτητης ταυτοποίησης και ποσοτικοποίησης με πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης (LODs) και, σε μικρότερο βαθμό, ηλεκτρονικής σύλληψης (ECD). Ιονισμού φλόγας (FID), διαδοχικής φασματομετρίας μάζας τριπλού τετραπόλου (QqQ) και χρόνου πτήσης (TOF).

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι οι περισσότερες μέθοδοι απαιτούν ένα βήμα παραγωγοποίησης για την ανάλυση ορισμένων από αυτές τις ενώσεις. Ως εκ τούτου, το LC-MS/MS παρουσιάζεται ως ένα βολικό εργαλείο για τη μείωση και την απλοποίηση της πειραματικής διαδικασίας, αποφεύγοντας την απώλεια αναλυτών. Άλλα πλεονεκτήματα του LC-MS/MS είναι η ευαισθησία, η επιλεκτικότητα και η χρήση τεχνικών ιονισμού ατμοσφαιρικής πίεσης που επιτρέπουν μαλακό ιονισμό με μικρό κατακερματισμό ενός ευρέος φάσματος ενώσεων (SalgueiroGonzalez et al., 2013). Όσον αφορά τις δημοσιευμένες μεθόδους LC, όλες καταφεύγουν σε αντίστροφη φάση, με το οκταδεκυλοσιλάνιο (C18) ως στατική φάση και μίγματα ακετονιτριλίου:μεθανόλης (Ferrey et al., 2018) και ακετονιτριλίου:νερού (Mastroianni et al., 2015) ως κινητές φάσεις, με κάποιους τροποποιητές όπως, για παράδειγμα, οξικό αμμώνιο, μυρμηκικό αμμώνιο (Mastroianni et al.), οξικό οξύ ή μυρμηκικό οξύ.

Στην παρούσα εργασία αρχικά γίνεται μια επισκόπηση της ανάπτυξης μεθόδων δειγματοληψίας στον αέρα εσωτερικών χώρων, συμπεριλαμβανομένης μιας σύντομης ιστορίας της ανάπτυξης της δειγματοληψίας σε εσωτερικούς χώρους, των αρχών της δειγματοληψίας και της περιγραφής ορισμένων μεθόδων δειγματοληψίας που χρησιμοποιούνται συνήθως. Στη συνέχεια, η προσοχή εστιάζεται στις προσεγγίσεις δειγματοληψίας στον αέρα εσωτερικών χώρων που χρησιμοποιούνται σε διάφορες συγκεκριμένες ομάδες EOC, BFR, PCP, φθαλικές ενώσεις και PFAS.



Έπειτα μελετώνται οι επιπτώσεις των EOCs στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία και οι αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των EOC στην ατμόσφαιρα.

Τέλος, εξάγονται συμπεράσματα και προοπτικές για μελλοντική έρευνα.

## Νέες εξελίξεις σχετικά με τους αναδυόμενους οργανικούς ρύπους στην ατμόσφαιρα

Τα τελευταία χρόνια, η περιβαλλοντική έρευνα έχει αποκτήσει αυξανόμενο ενδιαφέρον χάρη στην εμφάνιση μιας νέας κατηγορίας ενώσεων που ονομάζονται «Εμφανιζόμενες Μολύνσεις» (ECs). Το ακρωνύμιο ECs περιλαμβάνει μια μεγάλη ποικιλία ουσιών εκτός από αναγνωρισμένους ρύπους. Οι ECs κυμαίνονται από ανόργανες (π.χ. υπερχλωρικά, αντιμόνιο και κοβάλτιο) έως οργανικές χημικές ουσίες (π.χ. αλκυλοφαινόλες, βενζοτρίαζόλες, διοξάνη, σιλοξάνες, ναφθενικά οξέα, μόσχους, οργανοφωσφορικά, μεθυλτριτ-βουτυλαιθέρα πολυφθοροϊναλκοξίνη), όπως ενώσεις και παραπροϊόντα φυτοφαρμάκων), καθώς και νανοσωματίδια, ακόμη και μικροβιακές προσμείξεις (π.χ. αδενοϊοί και καλυκοϊοί). Αυτές οι χημικές ουσίες δεν περιλαμβάνονται επί του παρόντος σε προγράμματα παρακολούθησης ρουτίνας. Ωστόσο, μπορεί να είναι υποψήφια για μελλοντική ρύθμιση, με βάση τα αποτελέσματα των ερευνών σχετικά με την τοξικότητα, την εμφάνιση σε διάφορα περιβαλλοντικά τμήματα και την αντίληψη του κοινού (Richardson και Ternes 2011).

### Μεθυλ τριτ-βουτυλαιθέρας

## Ιδιότητες και ατμοσφαιρικές πηγές

Το MTBE είναι καρκινογόνο για τα ζώα. Ωστόσο, η ανθρώπινη καρκινογένεση του ικανότητα παραμένει ασαφής (Ahmed 2001). Εκτός από τις πιθανές τοξικολογικές επιπτώσεις στην υγεία, αποδείχθηκε ότι οι συγκεντρώσεις MTBE τόσο χαμηλές όσο 2–2,5 mg L<sup>-1</sup> μπορεί να οδηγήσουν σε ανίχνευση δυσάρεστης γεύσης και οσμής από ευαίσθητα άτομα (Borden et al. 2002). Το MTBE είναι μια άχρωμη ένωση με σημείο βρασμού 55°C. Παρασκευάζεται μέσω της αντίδρασης μεθανόλης με ισοβουτυλένιο. Το MTBE έχει χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο βενζίνης από το 1979 και υιοθετήθηκε ως ενισχυτής αριθμού οκτανίων, καθώς φαίνεται να βελτιώνει την απόδοση καύσης και να μειώνει τις εκπομπές όζοντος στο επίπεδο του εδάφους και άλλων τοξικών ουσιών. Με πιθανή εξαίρεση τη βιομηχανία, οι ποσότητες MTBE που απελευθερώνονται από διάφορες πηγές στην αστική ατμόσφαιρα δεν είναι επαρκώς τεκμηριωμένες. Συνεπώς, οι κύριες πηγές ατμοσφαιρικού MTBE δεν μπορούν να εντοπιστούν εύκολα (Barroso et al., 2018).

## Διάχυση MTBE μέσω διαχωρισμού αέρα-νερού

Η ανησυχία για την περιβαλλοντική εξάπλωση του MTBE προέρχεται συνολικά από την ανίχνευση σε υπόγεια ύδατα που χρησιμοποιούνται ως παροχή πόσιμου νερού. Το MTBE είναι πολύ διαλυτό στο νερό και κινείται στο έδαφος και τα υπόγεια ύδατα πιο γρήγορα από άλλα προϊόντα που προέρχονται από πετρέλαιο. Εκτός αυτού, από τη στιγμή που εναποτίθεται

στα υπόγεια ύδατα, αργεί να βιοδιασπαστεί (Moreels et al. 2004). Λόγω της υψηλής τάσης ατμών του σε κανονικές συνθήκες, το MTBE υπάρχει συνολικά ως αέρια φάση στην ατμόσφαιρα, όπου η χημική αποικοδόμηση ευθύνεται για τον κύριο τρόπο απομάκρυνσης (Busso et al., 2018).

### **MTBE εναέρια συγκέντρωση**

Παρά τις ενδείξεις στενών σχέσεων μεταξύ των πιθανών ζημιών που προκαλούνται από το MTBE και της ατμοσφαιρικής συγκέντρωσής του, οι έρευνες σχετικά με την εμφάνισή του στην ατμόσφαιρα είναι σπάνιες και συχνά έχουν διεξαχθεί σε κοντινές πηγές. Οι Chang και Chen (2009) παρακολούθησαν τα προφίλ συγκέντρωσης MTBE σε ένα εργοστάσιο παραγωγής MTBE στη Νότια Ταϊβάν, όπου η ετήσια παραγωγή MTBE έφτασε τους 140.000 τόνους. Και πάλι στην Ταϊβάν, οι Hsieh et al. μέτρησαν MTBE (με BTEX) στις γειτονιές έξι βιομηχανικών πάρκων, ενώ οι Lin et al. αποτίμησαν το MTBE σε πρατήριο καυσίμων (Hsieh et al. 2006). Vainiotalo et al. παρακολούθησε το MTBE ~ 50 m μακριά από τα προαύλια ενός αστικού σταθμού και μιας αυτοεξυπηρέτησης στην άκρη του δρόμου στη Φινλανδία (Vainiotalo et al. 1998).

### **MTBE ως πτητική οργανική ένωση VOC**

Λόγω του χαμηλού σημείου βρασμού του, το MTBE παρακολουθείται συχνά συγχρόνως με κοινές πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) (Hsieh et al. 2006; Lin et al. 2005). Συγκεκριμένα, οι Chang et al. πρότειναν το MTBE ως ένωση αναφοράς για την ανίχνευση ειδικά των εκπομπών κυκλοφορίας (Chang et al. 2003). Υπέθεσαν ότι στις αστικές περιοχές, το αερομεταφερόμενο MTBE προέρχεται από τις εξατμίσεις αυτοκινήτων και τις εκπομπές αναθυμιάσεων, εκτός από κάποιες μικρές διαρροές πρατηρίων καυσίμων κατά την άντληση.

## Πτητικές μεθυλοσιλοξάνες

### Ιδιότητες, απασχόληση και περιβαλλοντική διάχυση

Οι πτητικές μεθυλοσιλοξάνες (VMS) είναι χημικές ουσίες που αποτελούνται από μονάδες  $R_2SiO$  όπου το R είναι μια ομάδα μεθυλίου. Το VMS περιλαμβάνει κυκλικές σιλοξάνες (cVMS), οι πιο σημαντικές είναι εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνιο (D3), οκταμεθυλοκυκλοτετρασιλοξάνιο (D4), δεκαμεθυλοκυκλοπεντασιλοξάνιο (D5) και δωδεκαμεθυλοκυκλοεξασιλοξάνιο (D6), και γραμμικές σιλοξάνες, π.χ. λοξάνη (L4) και δωδεκαμεθυλοπεντασιλοξάνη (L5). Ιδιαίτερη προσοχή δίνεται στις σιλοξάνες D4 και D5 που είναι ανθεκτικές, βιοσυσσωρεύσιμες και τοξικές ουσίες, σύμφωνα με δοκιμές που έγιναν σε ζώα. Η εισπνοή και η στοματική έκθεση στα D4 και D5 των αρουραίων οδήγησαν σε εξασθένηση της γονιμότητας και αναπαραγωγικές ανεπάρκειες. Το D5 έχει δείξει πιθανή καρκινογένεση σε αρουραίους σε δόσεις εισπνοής άνω των 100 ppm (Wang et al. 2009).

Λόγω της πτητικότητας, της χαμηλής επιφανειακής τάσης, της διαφάνειας, της υδρόφοβης φύσης και της έλλειψης οσμής, οι σιλοζάνες χρησιμοποιούνται σε διάφορα προϊόντα όπως καλλυντικά, αποσμητικά, σαπούνια, μαλακτικά μαλλιών, βαφές μαλλιών, κεριά αυτοκινήτου, μαγειρικά σκεύη, καθαριστικά, γυαλιστικά επίπλων. , υδατοαπωθητικές επιστρώσεις παρμπρίζ και σε βιομηχανικές εφαρμογές όπως διαλύτες, λιπαντικά και στεγανωτικά (Richardson and Ternes 2011). Τόσο το κυκλικό όσο και το γραμμικό VMS εκπέμπονται στο περιβάλλον ως βιομηχανικά απορρίμματα, π.χ. κατά την κατασκευή πολυμερών σιλικόνης υψηλού μοριακού βάρους ή λόγω χρήσης προϊόντων πυριτίου. Μια άλλη οδός για την είσοδο των ενώσεων οργανοπυριτίου στην ατμόσφαιρα είναι η θερμική αποσύνθεση του πολυδιμεθυλοσιλοξανίου, η οποία οδηγεί σε εξαιρετικά πτητικές κυκλικές ενώσεις διμεθυλοσιλοξανίου (Wang et al. 2001).

### **Εναέρια συγκέντρωση VMS**

Πάνω από το 90% των cVMS που απελευθερώνονται στο περιβάλλον διαχέονται απευθείας στην ατμόσφαιρα. Ακόμη και όταν απελευθερωθούν στο νερό ή στο έδαφος, βρίσκουν γρήγορα τον τρόπο να φτάσουν στον αέρα. Στην ατμόσφαιρα, η κύρια “καταβόθρα” cVMS είναι ο σχηματισμός σιλανολών από προσβολή ριζών υδροξυλίου. Στη συνέχεια, οι σιλανόλες αποβάλλονται μέσω υγρής εναπόθεσης. Ο μέσος χρόνος ημιζωής για αυτόν τον μηχανισμό έχει υπολογιστεί ίσος με περίπου 30 ημέρες για το D3, 15 ημέρες για το D4 και 10 ημέρες για το D5. Το γραμμικό VMS επιβιώνει περίπου 9 ημέρες (Atkinson 1991; Whelan et al. 2004). Σύμφωνα με μελέτες μοντελοποίησης,

αυτοί οι χρόνοι ημιζωής επιτρέπουν στα cVMS να πραγματοποιεί μεταφορά μεγάλης εμβέλειας σε απομακρυσμένες περιοχές, συμπεριλαμβανομένης της Αρκτικής. Το 2009, εντοπίστηκαν cVMS σε όλες τις περιοχές της Αρκτικής που παρακολουθήθηκαν (Genualdi et al. 2011), σε επίπεδα που κυμαίνονται από κλάσμα έως δεκάδες νανογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο. Οι συγκεντρώσεις cVMS ήταν μία έως δύο τάξεις μεγέθους υψηλότερες από τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια και τα εξαχλωροκυκλοεξάνια, περιβαλλοντικούς ρύπους που ρυθμίζονται από τη Σύμβαση της Στοκχόλμης (De la Torre et al., 2018).

### Ναρκωτικές ουσίες στην ατμόσφαιρα

Έχουν περάσει μόνο λίγα χρόνια από τότε που ανακαλύφθηκε η παρουσία των ναρκωτικών στην ατμόσφαιρα (Postigo et al. 2009); Ωστόσο, η εμφάνισή τους στον κόσμο έχει αναγνωριστεί ως πανταχού παρούσα. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις κοκαΐνης και κανναβινοειδών στα σωματίδια της ατμόσφαιρας σε τέσσερις τοποθεσίες της Βραζιλίας καθώς και στη Χιλή, την Πορτογαλία, την Αλγερία και τη Σερβία. Έχουν πραγματοποιηθεί ευρύτερες εκστρατείες παρακολούθησης στην Ιταλία και την Ισπανία (Viana et al. 2010). Εκτός από το Αλγέρι στην Αλγερία και τη σερβική πόλη Pančevo, όπου υπήρχαν κανναβινοειδή αλλά δεν εντοπίστηκε κοκαΐνη, άλλες τοποθεσίες έδειξαν επίπεδα της παράνομης ουσίας που κυμαίνονταν από μερικά πικογραμμάρια έως μερικά νανογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο, ανάλογα με την τυπολογία της τοποθεσίας και την εποχή. Οι μελέτες που έχουν

πραγματοποιηθεί μέχρι τώρα φαίνεται να υποδηλώνουν ότι υψηλότερα επίπεδα κοκαΐνης επηρεάζουν τη Νότια Αμερική σε σύγκριση με την Ευρώπη. Ομοίως με άλλους ανθρωπογενείς οργανικούς ρυπαντές, τα ατμοσφαιρικά φάρμακα είναι επιρρεπή να συσσωρεύονται στο λεπτότερο κλάσμα των σωματιδίων και να παρουσιάζουν εποχιακές διαμορφώσεις που κορυφώνονται το χειμώνα.



## Αναδυόμενες VOCs

Οι πτητικές οργανικές ενώσεις είναι πρόδρομες ουσίες του όζοντος και των σωματιδίων PM<sub>2,5</sub> και έχουν παραδοσιακά υποστεί επεξεργασία για λόγους απλούστευσης, συγχωνεύοντάς τα σε οικογένειες σε μοντέλα ποιότητας αέρα (Seinfeld και Pandis 2006). Ωστόσο, ορισμένες VOC έχουν μεγαλύτερη επίδραση από άλλες στη χημεία της ποιότητας του αέρα και για την υγεία. Για το λόγο αυτό, θα πρέπει να εξετάζονται μεμονωμένα (για παρακολούθηση, μοντελοποίηση και επαλήθευση) και όχι κατά οικογένεια. Επιπλέον, απαιτούνται συνεχείς μετρήσεις των VOC στον Καναδά (μόνο ο μέσος όρος δειγματοληψίας 24 ωρών κάθε 3 ή 6 ημέρες μετράται από το NAPS την τρέχουσα στιγμή). Οι αβεβαιότητες σχετικά με τις καθημερινές μεμονωμένες μετρήσεις VOC είναι ένα βασικό κενό γνώσης που πρέπει να γεφυρωθεί για να αντιμετωπιστεί σωστά η επιστημονική γνώση του όζοντος και των πρόδρομων ουσιών PM<sub>2,5</sub>, της ατμοσφαιρικής χημείας και των επιπτώσεων στην υγεία (Barroso et al., 2018).

## UFPs

Στρέφουμε την προσοχή στην ευρύτερη κατηγορία σωματιδίων στην οποία ανήκουν τα UFPs (εξαιρετικά λεπτά σωματίδια). Τα εξαιρετικά λεπτά σωματίδια (UFP, αεροδυναμική διάμετρος <100 nm) εμπίπτουν στον παραπάνω ορισμό των αναδυόμενων ρύπων, καθώς δεν υπάρχει κανονισμός για τα UFP και υπάρχει η υποψία ότι προκαλούν σημαντική βλάβη στην υγεία

καθώς μπορούν να εναποτίθενται και να συσσωρεύονται βαθιά στους πνεύμονες και μέσα σε ολόκληρο το σώμα (Terzano et al.2010 ). Το εύρος μεγέθους UFP περιλαμβάνει το μέγεθος πυρήνων (<30 nm) και τις λειτουργίες Aitken ή συσσώρευσης (30–100 nm). Σε ένα αστικό περιβάλλον, τα UFP είναι ένα μείγμα ντίζελ, μαύρου άνθρακα και ιπτάμενης τέφρας (Terzano et al.2010 ) και είναι φορείς τοξικών συστατικών. Πρόσφατα, έχουν μετρηθεί υψηλές τιμές αριθμού εξαιρετικά λεπτών σωματιδίων στα αεροδρόμια (Lopes et al.2019 ) ή λόγω θαλάσσιων δραστηριοτήτων.

### Μηχανικά νανοσωματίδια (eNPs)

Διακρίνουμε εδώ τα νανοσωματίδια που παράγονται (μηχανικά) σε αυτά που εκπέμπονται από τις διαδικασίες καύσης (όπως περιγράφεται παραπάνω). Η εμφάνιση των eNPs θεωρείται ως μια «νέα βιομηχανική επανάσταση», η μεγαλύτερη μηχανική καινοτομία από τη Βιομηχανική Επανάσταση (η τελευταία έλαβε χώρα στα μέσα του 18ου έως τα μέσα του 19ου αιώνα ) (Gwinn and Vallyathan2006 ). Η νανοτεχνολογία αναπτύσσεται τόσο γρήγορα (ιατρική απεικόνιση, παράδοση φαρμάκων, θεραπεία καρκίνου, γονιδιακή θεραπεία, ηλεκτρονικά και μικροπληροφορική μεταξύ άλλων) που θα μπορούσε να καταστεί αδύνατο να ακολουθηθεί αυτή η «βιομηχανική επανάσταση» εάν δεν ληφθούν μέτρα μεγάλης κλίμακας για καλύτερη παρακολούθηση και να αξιολογήσουν τον αντίκτυπό τους στην υγεία (Gwinn και Vallyathan2006 ). Η αυξανόμενη χρήση σύνθετων υλικών οδηγεί σε

μεγαλύτερη απώλεια στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον (αποτέφρωση, χρήση, π.χ. φθορά φρένων και ελαστικών κ.λπ.) (De la Torre et al., 2018).

## Βιοαερολύματα

Το ενδιαφέρον για τις πηγές και τις επιπτώσεις των βιοαερολυμάτων στην υγεία και το κλίμα έχει αυξηθεί έντονα τα τελευταία χρόνια (Wozniak, Solmon, and Steiner et al.2018). Ωστόσο, η κατανόηση των επιπτώσεων των βιοαεροζόλ στην ατμοσφαιρική σύνθεση, το κλίμα και την ανθρώπινη υγεία παραμένει αδύναμη. Τα βιοαερολύματα (γύρη, βακτήρια, σπόρια) θα μπορούσαν να θεωρηθούν ως αναδυόμενοι ρύποι καθώς 1) υπάρχει μικρή ή καθόλου ρύθμιση στο αστικό περιβάλλον (π.χ. παρουσία αμβροσίας, σημύδας ή άλλων αλλεργιογόνων φυτών) (Klein et al.2012 ), 2) υπάρχει μικρή παρακολούθηση της γύρης στον Καναδά (οποιαδήποτε υπάρχουσα παρακολούθηση διεξάγεται από τον ιδιωτικό τομέα και ορισμένα πανεπιστήμια), 3) παρουσιάζουν σοβαρές πιθανές επιπτώσεις στην υγεία που αλληλεπιδρούν με την ατμοσφαιρική ρύπανση (Barroso et al., 2018) και, 4) είναι πιθανό να αυξηθούν στο μέλλον (σύμφωνα με σενάρια κλιματικής αλλαγής· D'Amato et al.2015 και παραπομπές σε αυτό).

## Επιπτώσεις των EOCs στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία

Οι νεοεμφανιζόμενες προσμείξεις είναι χημικές ουσίες ή ενώσεις που χαρακτηρίζονται από μια αντιληπτή ή πραγματική απειλή για το περιβάλλον ή την ανθρώπινη υγεία με έλλειψη δημοσιευμένων κριτηρίων υγείας. Ένας «αναδυόμενος» ρύπος μπορεί επίσης να εντοπιστεί από μια άγνωστη πηγή, μια νέα έκθεση σε ανθρώπους ή μια νέα προσέγγιση ή τεχνολογία ανίχνευσης . Οι αναδυόμενοι ρύποι περιλαμβάνουν μια εκτεταμένη σειρά συνθετικών χημικών ουσιών σε παγκόσμια χρήση, όπως υπερφθοριωμένες ενώσεις, υποπροϊόντα απολύμανσης νερού, πρόσθετα βενζίνης, φαρμακευτικά προϊόντα, τεχνητά νανοϋλικά και φίλτρα UV, τα οποία είναι σημαντικά για την ανάπτυξη της σύγχρονης κοινωνίας . Λόγω της ταχέως αυξανόμενης χρήσης τους στη βιομηχανία, τις μεταφορές, τη γεωργία και την αστικοποίηση, αυτές οι χημικές ουσίες εισέρχονται στο περιβάλλον σε αυξανόμενα επίπεδα ως επικίνδυνα απόβλητα και μη βιοαποδομήσιμες ουσίες (Lopes et al.2019 ).

Επιπλέον, δεν έχουν τεκμηριωθεί επαρκείς και αξιόπιστες επιδημικές πληροφορίες για τη συμπεριφορά και την τύχη τους στο παγκόσμιο περιβάλλον, καθώς και για την έκθεση του ανθρώπου, τις συγκεντρώσεις στον αέρα και τους ιστούς και τις απειλές για την οικολογική και ανθρώπινη υγεία. Ως εκ τούτου, αυτή η ανασκόπηση δίνει έμφαση στην τρέχουσα συναίνεση και τις αντιπροσωπευτικές μελέτες στα σχετικά πεδία. Εδώ, θα συζητήσουμε ορισμένους αναδυόμενους ρύπους που προκαλούν γενική ανησυχία και θα

συνοψίσουμε τα στοιχεία σχετικά με τις έννοιες, την ταξινόμηση και την εφαρμογή και, ειδικότερα, θα σκιαγραφήσουμε πιθανές δυσμενείς επιπτώσεις στον άνθρωπο με βάση μια σειρά εκτενών βιβλιογραφικών εκθέσεων επιδημίας και αντιπροσωπευτικές αναφορές περιπτώσεων (De la Torre et al., 2018).

### Υπερφθοριωμένες ενώσεις

Οι υπερφθοριωμένες ενώσεις (PFCs), οι οποίες παράγονται από τα τέλη της δεκαετίας του 1940, αποτελούνται από μια πλήρως φθοριωμένη υδρόφοβη αλκυλική αλυσίδα συνδεδεμένη σε μια υδρόφιλη τελική ομάδα. Το υπερφθοροοκτανοσουλφονικό (PFOS), το υπερφθοροοκτανοϊκό οξύ (PFOA) και τα άλατά τους είναι τα πιο απαραίτητα αντιπροσωπευτικά PFC και χρησιμοποιούνται ευρέως σε πυροσβεστικούς αφρούς, λιπαντικά, επιμετάλλωση μετάλλων και απορρυπαντικά, μελάνια, βερνίκια, σκευάσματα επικάλυψης (για τοίχους, έπιπλα, χαλιά και συσκευασίες τροφίμων), κεριά και απωθητικά νερού και λαδιού για δέρμα, χαρτί και υφάσματα. Τα PFC εμφανίζουν υψηλή θερμότητα, φως και χημική σταθερότητα και δεν αποικοδομούνται εύκολα από τον μικροβιακό μεταβολισμό. Ως εκ τούτου, τα PFC θεωρούνται ως ανθεκτικά, βιοσυσσωρεύσιμα και δυνητικά επικίνδυνα για τα ζώα και τον άνθρωπο. Ωστόσο, οι οδοί μεταφοράς τους και η παγκόσμια μοίρα δεν έχουν τεκμηριωθεί επαρκώς μέχρι σήμερα.

Οι PFC υφίστανται ευρεία μεταφορά σε όλα τα περιβαλλοντικά μέσα, συμπεριλαμβανομένων των άμεσων πηγών, όπως η παραγωγή, η χρήση και

η απόρριψη καταναλωτικών προϊόντων που περιέχουν αυτές οι ενώσεις, και έμμεσων πηγών, όπως η αποδόμηση πτητικών και ουδέτερων πρόδρομων PFC. Επί του παρόντος, PFOA και PFOS έχουν ανιχνευθεί στα επιφανειακά ύδατα, τη θάλασσα, την άγρια ζωή και το πόσιμο νερό, τον ανθρώπινο ορό, ακόμη και το μητρικό γάλα. Σύμφωνα με μια μελέτη για τους PFC, η παρουσία αυτών των ειδών σε ορό, τρόφιμα, ουσίες εσωτερικού χώρου και καταναλωτικά προϊόντα και η επαγγελματική έκθεση συμβάλλουν στην έκθεση σε PFC. Ωστόσο, υπάρχουν ανεπαρκή και περιορισμένα δεδομένα σχετικά με τις δυσμενείς επιπτώσεις στον άνθρωπο που εκτίθεται στο περιβάλλον.

### Υποπροϊόντα απολύμανσης

Οι χημικές ουσίες απολύμανσης που χρησιμοποιούνται στον καθαρισμό της πισίνας και του πόσιμου νερού είναι βασικά συστατικά που προστατεύουν τον άνθρωπο από ασθένειες που μεταδίδονται με το νερό. Αυτές οι χημικές ουσίες, που είναι συνήθως οξειδωτικοί παράγοντες, διαθέτουν ισχυρές χημικές δραστηριότητες που όχι μόνο εξαλείφουν τους παθογόνους παράγοντες αλλά επίσης αντιδρούν με πολλούς αποοξειδωτικούς παράγοντες. Ως αποτέλεσμα, δημιουργούνται ανεπιθύμητα υποπροϊόντα κατά τις διαδικασίες απολύμανσης.

Η ευρεία και συχνή χρήση αυτών των χημικών ουσιών παράγει υποπροϊόντα απολύμανσης (DBPs), ιδιαίτερα χλωριωμένα DBPs (CDBPs) σε καθαρό νερό, και σχεδόν όλοι οι άνθρωποι εκτίθενται σε αυτές τις χημικές ουσίες στις ανεπτυγμένες περιοχές μέσω πισινών και πόσιμου νερού. Έχουν ανακαλυφθεί περισσότερα από εξακόσια DBPs, συμπεριλαμβανομένων των

ιωδιούχων τριαλομεθανίων (THMs), αλδεΐδων, κετόνων, αλογονομεθανίων, υδροξυοξέων, καρβοξυλικών οξέων, αλκοόλων, κετοοξέων, εστέρων, ακόμη και νιτροζαμινών (NDMA). Τα THM και τα HAA είναι οι δύο κύριοι τύποι αλογονωμένων DBPs, που αντιπροσωπεύουν πάνω από το 80% (Barroso et al., 2018).

### DBP και Καρκίνος

Οι καρκινογόνες επιδράσεις των THM έχουν επιβεβαιωθεί από πολυάριθμες μελέτες σε πειραματόζωα, οι οποίες δείχνουν ότι τα THM στο πόσιμο νερό σχετίζονται με όγκους του παχέος εντέρου και όγκους της ουροδόχου κύστης (BC). Μέχρι σήμερα, δεν έχουμε βρει επαρκή, αιτιολογικά στοιχεία που να υποστηρίζουν τη σχέση μεταξύ καρκίνου και THM σε τυπικές δόσεις σε ζώα. Δυστυχώς, αραιά ευρήματα έχουν παρατηρηθεί σχετικά με τις δυσμενείς επιπτώσεις στον άνθρωπο κατά την έκθεση σε THM.

Οι Villanueva et al. διερεύνησαν εάν ο καρκίνος της ουροδόχου κύστης σχετίζεται με την έκθεση σε THM μέσω στοματικών και αναπνευστικών οδών ή με τη δερματική απορρόφηση νερού κατά τη διάρκεια του μπάνιου και της κολύμβησης. Σε αυτή τη μελέτη συμμετείχαν 1.219 άτομα και 1.271 ταιριαστοί συμμετέχοντες σε μια μελέτη περιπτώσεων ελέγχου στην Ισπανία κατά την περίοδο 1998-2001. Η μακροχρόνια έκθεση σε THM σχετιζόταν με διπλάσια συχνότητα εμφάνισης καρκίνου της ουροδόχου κύστης, με OR 2,10 και 95% CI από 1,09 έως 4,02 για μέσες συγκεντρώσεις THM οικιακής χρήσης >49 και ≤8 μg/ λίτρο . Σε σύγκριση με συμμετέχοντες που δεν έπιναν χλωριωμένο



νερό, εκείνοι με έκθεση σε THM  $\geq 35$   $\mu\text{g}/\text{ημέρα}$  με κατάποση εμφάνισαν OR 1,35 και 95% CI από 0,92 έως 1,99. Το OR για τη διάρκεια ντους ή μπάνιου με βάση τη συγκέντρωση THM ήταν 1,83 με 95% CI από 1,17 έως 2,87 για το υψηλότερο σε σύγκριση με το χαμηλότερο τεταρτημόριο. Η κολύμβηση σε πισίνες συσχετίστηκε με OR 1,57 (95% CI: 1,18–2,09). Ο καρκίνος της ουροδόχου κύστης σχετιζόταν με μακροχρόνια έκθεση σε THM από χλωριωμένο νερό, τυπική της έκθεσης που βιώνεται σε ανεπτυγμένες περιοχές (De la Torre et al., 2018).

Παρόλα αυτά, μια μεγάλης κλίμακας μελέτη περιπτώσεων ελέγχου που διεξήχθη από τους Michaud et al. στην Ισπανία έδειξε ότι η κατάποση νερού σχετίζεται αρνητικά με τον καρκίνο της ουροδόχου κύστης χωρίς να λαμβάνονται υπόψη οι συγκεντρώσεις έκθεσης σε THM. Οι Chang et al. ανίχνευσε επίσης εάν η έκθεση στο DBP ήταν σχετική με τον καρκίνο της ουροδόχου κύστης. Οι συγγραφείς σχεδίασαν μια μελέτη ταιριασμένων ζευγών για να αναλύσουν τη σχέση μεταξύ της έκθεσης σε ολικά τριαλομεθάνια (TTHM) στο πόσιμο νερό και του ποσοστού θνησιμότητας από καρκίνο της ουροδόχου κύστης μεταξύ 65 συμμετεχόντων σε μια επαρχία της Ταϊβάν. Τα προσαρμοσμένα OR της θνησιμότητας από καρκίνο της ουροδόχου κύστης για τα επίπεδα TTHM του δήμου στο πόσιμο νερό ήταν 1,8 (95% CI: 1,18–2,74) και 2,11 (95% CI: 1,43–3,11), αντίστοιχα, στην υψηλότερη και στην ενδιάμεση ομάδα.

Το αποτέλεσμα αυτής της έρευνας έδειξε ότι υπήρχαν θετικές συσχετίσεις μεταξύ των επιπέδων TTHM στο επεξεργασμένο νερό και της ηθικής του καρκίνου της ουροδόχου κύστης. Salas et al. διεξήγαγε μια μελέτη περιπτώσεων ελέγχου που στρατολόγησε 559 νοσοκομειακούς ελέγχους και

548 περιπτώσεις περιστατικών για να διερευνήσει πιθανούς μηχανισμούς μεταξύ της έκθεσης σε THM και του καρκίνου της ουροδόχου κύστης. Ωστόσο, τα στοιχεία σχετικά με τη συσχέτιση μεταξύ της έκθεσης σε DBP και του καρκίνου ήταν μικτά. Μια μελέτη περιπτώσεων ελέγχου για τα DBP και τον καρκίνο του παχέος εντέρου ενσωματώθηκε από τους King et al., οι οποίοι χώρισαν τους συμμετέχοντες σε δύο ομάδες (περισσότερα από 35 χρόνια έκθεσης και όχι περισσότερα από 10 χρόνια έκθεσης σε χλωριωμένο νερό). Το OR του καρκίνου του παχέος εντέρου ήταν 1,63 (1,07–2,48) για  $\geq 75$   $\mu\text{g/L}$  και το OR του καρκίνου του ορθού ήταν 0,91 (0,55–1,51) για  $\geq 75$   $\mu\text{g/L}$ . Για τους άνδρες, η μακροχρόνια έκθεση στο DBP έδειξε υπερβολικό κίνδυνο καρκίνου του παχέος εντέρου. Και οι γυναίκες που εκτέθηκαν σε DBP δεν συσχετίστηκαν με κίνδυνο καρκίνου του παχέος εντέρου (Lopes et al. 2019).

Η συσχέτιση μεταξύ του κινδύνου καρκίνου του ορθού και των συμμετεχόντων που εκτέθηκαν σε DBP δεν παρατηρήθηκε σε αυτή τη μελέτη. Οι Rahman et al. ανακάλεσαν τη μελέτη του King και άλλες 12 μελέτες για τη διερεύνηση του καρκίνου του παχέος εντέρου και του παχέος εντέρου με μετα-ανάλυση. Οι συγγραφείς πρότειναν ότι, για τον καρκίνο του παχέος εντέρου, λόγω των ασυνεπειών των αποτελεσμάτων και της κακής ποιότητας των σχετικών ερευνών, δεν μπορούμε να βγάλουμε συμπεράσματα. Άλλοι καρκίνοι, όπως του μαστού, του παγκρέατος, του οισοφάγου, του πνεύμονα, των νεφρών και του εγκεφάλου, διερευνήθηκαν από σποραδικές μελέτες, από τις οποίες δεν μπορούν να εξαχθούν ουσιαστικά συμπεράσματα. Επιπλέον, για το μελάνωμα και το μη μελάνωμα, τη λευχαιμία και τον καρκίνο του δέρματος,

δεν μπορεί να επιβεβαιωθεί σημαντική συσχέτιση με το DBP λόγω των τρεχόντων ανεπαρκών στοιχείων.

Συνολικά, ένας μικρός αριθμός σημείων στο ανθρώπινο σώμα έχει αναγνωριστεί από τα διαθέσιμα στοιχεία ως ύποπτοι στόχοι, ειδικά η ουροδόχος κύστη, αλλά η εξαγωγή κρίσιμων συμπερασμάτων σχετικά με την αιτιότητα εμποδίζεται από εγγενή ερωτήματα όπως μεθοδολογικά μειονεκτήματα, περιορισμοί αξιολόγησης έκθεσης. Συγκεκριμένα, ποιες DBPs είναι οι πιο σημαντικές ενώσεις και οι μοριακοί μηχανισμοί τους στον άνθρωπο και η σχέση δόσης-απόκρισης μένει να διευκρινιστεί (Barroso et al., 2018).

### **DBP και άλλες επιδράσεις στην υγεία**

Πρόσφατα, αυτά τα υποπροϊόντα έχουν υποψιαστεί ως παράγοντες κινδύνου για στειρότητα, απώλεια εμβρύου, μεγάλη διάρκεια κύησης και κακή εμβρυϊκή ανάπτυξη και εμβρυϊκές ανωμαλίες, πολλά από τα οποία έχουν ανακριθεί σε δημοσιευμένα αρχεία ή τρέχουσες μελέτες. Ορισμένες μελέτες διερεύνησαν τα DBPs στο νερό της βρύσης και την ποιότητα του σπέρματος και ανέφεραν αρνητική επίδραση της έκθεσης σε DBP στη φυσιολογική συγκέντρωση και τη μορφολογία του σπέρματος, αλλά όχι στο ποσοστό κινητικότητας. Και αυτές οι μελέτες έδειξαν ότι η κακή ποιότητα του σπέρματος στον άνθρωπο δεν συσχετίστηκε με την έκθεση σε επίπεδα DBPs κοντά ή κάτω από το ρυθμιστικό πρότυπο και συνέστησαν περαιτέρω μελέτη.

Μια άλλη μελέτη ανέλυσε τη συσχέτιση μεταξύ των DBP και της λειτουργίας του εμμηνορροϊκού κύκλου με βάση δεδομένα από μια προοπτική μελέτη και

πρότεινε ότι η έκθεση σε THM μπορεί να επηρεάσει τη λειτουργία των ωοθηκών με μειωμένο μήκος κύκλου και μήκος ωοθυλακικής φάσης. Waller et al. διεξήγαγε μια μελέτη και κατέληξε στο συμπέρασμα αυξημένου κινδύνου αυτόματης αποβολής για γυναίκες με κατανάλωση πέντε ή περισσότερων ποτηριών ημερησίως κρύου νερού βρύσης που περιέχει  $\geq 75$   $\mu\text{g}$  / λίτρο συνολικών THM. Hoffman et al. επικεντρώθηκε στην έκθεση σε DPBs και στην ανάπτυξη του εμβρύου, η οποία δεν παρουσίασε καμία συσχέτιση εκτός από τις μέσες συγκεντρώσεις σε κατοικίες πάνω από τα ρυθμιστικά όρια. Όσον αφορά την εμβρυϊκή δυσπλασία, οι Agopian et al. ανέλυσαν δεδομένα από την Εθνική Μελέτη Πρόληψης Γεννητικών Ανωμαλιών (NBDPS) που παραδόθηκε κατά την περίοδο 2000-2007 και διαπίστωσαν ότι η γαστροσχιστία μπορεί να σχετίζεται με τη διάρκεια του ντους, αλλά όχι με τη διάρκεια του μπάνιου ή τη συχνότητα του ντους.

Οι Righi et al. έκαναν μια μελέτη ελέγχου περιπτώσεων στην Ιταλία για διαφορετικές συγγενείς δυσπλασίες το 1917 και έδειξε υψηλότερο κίνδυνο νεογνών με νεφρικές ανωμαλίες (OR: 3,30; 95% CI: 1,35–8,09), ελαττώματα του κοιλιακού τοιχώματος (OR: 6,88, 95% CI: 1,67 –28,33) και σχιστία υπερώας (OR: 4,1; 95% CI: 0,98–16,8) όταν η έκθεση της μητέρας στο επίπεδο χλωρίου ήταν 700  $\mu\text{g/L}$ . Και υψηλότεροι κίνδυνοι νεογνών με αποφρακτικά ουροποιητικά ελαττώματα (OR: 2,88; 95% CI: 1,09-7,63), σχιστία υπερώας (OR: 9,60; 95% CI: 1,04-88,9) και δισχιδή σπονδυλική στήλη (OR: 4,94; 95% : 1,10–22) παρατηρήθηκαν σε γυναίκες που εκτέθηκαν σε επίπεδο χλωρίου 200  $\mu\text{g/L}$ . Αυτό το αποτέλεσμα μπορεί να οφείλεται στο ότι το μεγαλύτερο μέρος του απολυμαντικού νερού στην Ιταλία είναι διοξείδιο του χλωρίου (Lopes et al.2019 ).

## Πρόσθετα Βενζίνης

Η βενζίνη περιλαμβάνει περισσότερα από πεντακόσια συστατικά, όπως τις γνωστές ή πιθανολογούμενες καρκινογόνες ουσίες βενζόλιο, 1,3-βουταδιένιο και μεθυλτριπ-βουτυλαιθέρα (MTBE). Το MTBE, το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο οξυγονωμένο καύσιμο, χρησιμοποιείται διάχυτα ως νέο πρόσθετο αμόλυβδης βενζίνης, ιδιαίτερα σε αναπτυσσόμενες περιοχές. Το MTBE όχι μόνο ενισχύει το πρόσθετο οκτανίου που χρησιμοποιείται στη βενζίνη για να βελτιώσει την απόδοση καύσης της και να μειώσει το μονοξείδιο του άνθρακα και άλλα επικίνδυνα υλικά, όπως το όζον και το βενζόλιο, στα καυσαέρια αυτοκινήτων, αλλά μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την αντικατάσταση του τετρααιθυλικού μολύβδου ως αντικρουστικό είδος. Το MTBE είναι ένα άχρωμο, δύσοσμο υγρό με περιορισμένη υδατοδιαλυτότητα (4 g/100 g σε νερό) και διεισδύει εύκολα στο έδαφος και εξαπλώνεται στο περιβάλλον με εξάτμιση.

Το MTBE μπορεί επίσης να μολύνει τα επιφανειακά και τα υπόγεια ύδατα, απειλώντας σοβαρά τις πηγές πόσιμου νερού. Λόγω της ειδικής δομής και των ιδιοτήτων του, το MTBE έχει μεγάλο χρόνο ημιζωής στα υπόγεια ύδατα και είναι δύσκολο να υποβαθμιστεί. Το MTBE απορροφάται ταχέως με έκθεση εισπνοής. Ο άνθρωπος μπορεί επίσης να εκτεθεί σε MTBE με δερματική απορρόφηση και κατάποση μολυσμένου νερού.

Μελέτες σε ζώα έχουν αποκαλύψει ότι το MTBE μπορεί να οδηγήσει σε καρκίνο των όρχεων, της μήτρας και των νεφρών και επίσης να βλάψει τα νεφρά, το ανοσοποιητικό σύστημα, το ήπαρ και το κεντρικό νευρικό σύστημα.

Το MTBE, που αναφέρεται ως ύποπτο καρκινογόνο, παρουσιάζει πιθανή τοξικότητα στο ανθρώπινο σώμα. Συμπτώματα, συμπεριλαμβανομένης της σιγχασίας, του πονοκεφάλου και της οπτικής και ρινικής διέγερσης, έχει υποψιαστεί ότι σχετίζονται με οξεία έκθεση σε MTBE.

Οι Johanson et al. μελέτησαν 10 υγιείς άνδρες για να μετρήσουν τις ανεπιθύμητες ενέργειες του MTBE. Υποκειμενικές αξιολογήσεις (διεγερτικά συμπτώματα, ενόχληση και συμπτώματα ΚΝΣ) και μετρήσεις ματιών (ερυθρότητα, βλάβη του επιπεφυκότα, συχνότητα αναλαμπής και χρόνος διάσπασης της δακρυϊκής μεμβράνης) και μύτης (εκπνευστική ροή κορυφής, ακουστική ρινομετρία και φλογιστικοί δείκτες στην πλύση ρινικού συστήματος) αναλύθηκαν. Η μυρωδιά διαλύτη ήταν η μόνη θετική βαθμολογία που σημειώθηκε καθώς το επίπεδο έκθεσης αυξήθηκε.

### Βιομηχανικά Νανοϋλικά

Τα κατασκευασμένα νανοϋλικά εξ ορισμού έχουν μέγεθος σωματιδίων περίπου 1–100 nm και παραδείγματα περιλαμβάνουν άμορφο διοξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ), νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) και διοξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ). Αυτά τα υλικά θεωρούνται ως αναδυόμενοι ρυπαντές. Τα βιομηχανοποιημένα νανοϋλικά χρησιμοποιούνται ευρέως σε αντηλιακά προϊόντα, τη γεωργία, τις μεταφορές, την υγειονομική περίθαλψη, τα υλικά, την ενέργεια και τις τεχνολογίες πληροφοριών. Ωστόσο, νέες μέθοδοι ανίχνευσης για την εξέταση των σχετικών υπολειμμάτων και των ρύπων νανοκλίμακας δεν έχουν καθιερωθεί λόγω της περιορισμένης παραγωγής τους και των σχετικά ανώριμων τεχνικών ανίχνευσης. Τα υλικά νανοκλίμακας

θα δημιουργήσουν φυσικές και χημικές ιδιότητες, όπως συγκεκριμένα επιφανειακά φαινόμενα, φαινόμενα μικρού μεγέθους και κβαντικά αποτελέσματα, τα οποία μπορεί να προκαλέσουν αβέβαια αποτελέσματα βιολογικού κινδύνου. Η ατομική διεπαφή των νανοϋλικών μπορεί να καλύψει το 15% έως 50% της συνολικής επιφάνειας και αυτή η δομή παρέχει στα νανοϋλικά ισχυρή ικανότητα προσρόφησης στον αέρα, το νερό και το έδαφος, τα οποία μπορούν να προσροφήσουν τοξικά αέρια ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  και άλλα), τοξικά βαρέα μέταλλα (χαλκός, μόλυβδος, υδράργυρος, κάδμιο και άλλα) και βιολογικά δραστικές ουσίες (πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, φυτοφάρμακα, μικροοργανισμοί, πρωτεΐνες, νουκλεοτίδια, πυρίμαχα οργανικά και άλλα) (Barroso et al., 2018).

Άλλες ειδικές ιδιότητες των νανοϋλικών, όπως ο καταλυτικός τους χαρακτήρας και η ανώτερη σκληρότητα και αντοχή, καθιστούν αυτά τα υλικά ανθεκτικά στην αποικοδόμηση χρησιμοποιώντας χημικές και βιολογικές μεθόδους. Τα κατασκευασμένα νανοϋλικά υφίστανται μακροχρόνια μετανάστευση, διεργασίες μετατροπής και πολύπλοκες χημικές αντιδράσεις στο περιβάλλον, ενώ απορροφούν διάφορα ανόργανα και οργανικά μόρια στις επιφάνειές τους. Ως αποτέλεσμα, σχηματίζονται νέοι ρύποι.

Σε δοκιμές σε ζώα και σε δοκιμές *in vitro*, τα κατασκευασμένα νανοϋλικά έχουν δείξει σαφώς καθορισμένες δυνατότητες καρκινογόνου δράσης, ιδιαίτερα αναπαραγωγική και αναπτυξιακή τοξικότητα σε υψηλές δόσεις. Ορισμένοι επιστήμονες έχουν προτείνει ότι τα νανοϋλικά μπορεί να είναι καρκινογόνα, ανεξάρτητα από τα χημικά συστατικά τους. Ορισμένες

επιδημιολογικές μελέτες σε διαφορετικές περιόδους και περιοχές υπολόγισαν τη συσχέτιση μεταξύ των επιπέδων έκθεσης στο  $\text{TiO}_2$  και του καρκίνου του πνεύμονα στους ανθρώπους, αλλά καμία δεν έχει δείξει στατιστικά σημαντικά αποτελέσματα.

Όσον αφορά τους CNTs, δεν έχουν δημοσιευθεί σχετικές μελέτες στον τομέα αυτό μέχρι σήμερα. Μια μετα-ανάλυση είκοσι οκτώ κοορτών και δεκαπέντε περιπτώσεων ελέγχου από τους Pelucchi et al. ερεύνησε τα επίπεδα έκθεσης σε πυρίτιο και κίνδυνο καρκίνου του πνεύμονα και δεν βρήκε σημαντικά στοιχεία που να υποστηρίζουν την καρκινογένεση του  $\text{SiO}_2$ . Τα θέματα βιολογικής ασφάλειας των νανοϋλικών έχουν προσελκύσει το παγκόσμιο ενδιαφέρον. Μέχρι σήμερα, οι μηχανισμοί στους οποίους βασίζεται η τοξικότητα σε ανθρώπους και ζώα παραμένουν άγνωστοι. Ως εκ τούτου, θα πρέπει να δοθεί μεγαλύτερη προσοχή στην περιβαλλοντική ασφάλεια των κατασκευασμένων νανοϋλικών και στην ενίσχυση της έρευνας που σχετίζεται με τις επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία.



## Αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των ΕΟC στην ατμόσφαιρα

Η περιβαλλοντική ανάλυση των ΕC είναι μια σύνθετη πρόκληση για τους ερευνητές της αναλυτικής χημείας. Λόγω των διαφορετικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους (Κοc, υδατοδιαλυτότητα, Henry's Law Constant (H), κ.λπ.), των χαμηλών συγκεντρώσεων αυτών των ρύπων και της πολυπλοκότητας των περιβαλλοντικών δειγμάτων, δεν υπάρχει μια καθολική στρατηγική για την προετοιμασία του δείγματος. Επιπλέον, στη συγκεκριμένη περίπτωση ατμοσφαιρικών ρύπων, η διαδικασία δειγματοληψίας είναι εξαιρετικά σημαντική για την αξιολόγηση αυτού του είδους της ρύπανσης.

Κατά τον προσδιορισμό ΕC στον αέρα, η φάση ατμού και η συγκεκριμένη ύλη (PM) αναλύονται συνήθως (Liu et al., 2015). Ορισμένοι συγγραφείς αναλύουν ακόμη και τις δύο φάσεις (Bossi et al., 2016) προκειμένου να καθορίσουν την κατανομή τους. Στην περίπτωση των PM, διαφορετικά μεγέθη και σχήματα όπως PM<sub>1</sub> (σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο 1 μικρόμετρο και μικρότερη) (De la Torre et al., 2018), PM<sub>2,5</sub> (σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο 2,5 μικρομέτρων και μικρότερη), PM<sub>7</sub> (σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο 7 μικρομέτρων και μικρότερη) ή PM<sub>10</sub> (εισπνεύσιμα σωματίδια, με αεροδυναμική διάμετρο που είναι γενικά 10 μικρόμετρα και μικρότερα) (Viana et al., 2011) έχουν αναλυθεί. Λίγοι συγγραφείς (De la Torre et al., 2018) ανέλυσαν τα συνολικά αιωρούμενα σωματίδια (TSP) (δηλαδή όλη την αερομεταφερόμενη ύλη ακόμα και εκείνα μεγαλύτερα από PM-10).

## Δειγματοληψία

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η δειγματοληψία είναι απαραίτητη για αξιόπιστα αποτελέσματα ανάλυσης, και ως εκ τούτου πρέπει να διεξάγεται με σωστές μεθόδους ώστε να διασφαλίζεται η αξιοπιστία και η αντιπροσωπευτικότητά της. Όπως και άλλοι οργανικοί ρυπαντές, για τις συγκεντρώσεις EOC στον αέρα εσωτερικών χώρων, οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι δειγματοληψίας έχουν αναπτυχθεί με βάση είτε τις μεθόδους AAS είτε τις προσεγγίσεις PAS. Επιπλέον, τεχνικές δειγματοληψίας ολόκληρου του αέρα έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί για την παρακολούθηση του αέρα. Ως εκ τούτου, κάνουμε πρώτα μια γενική εισαγωγή για το AAS, το PAS και τη δειγματοληψία ολόκληρου του αέρα εδώ.

### Δειγματοληψία ενεργού αέρα (AAS)

Οι τεχνικές AAS χρειάζονται μια αντλία που χρησιμοποιείται για να εξαναγκάσει τη ροή του δείγματος αέρα μέσα από την παγίδα. Απαιτείται ροόμετρο για τη μέτρηση και τον έλεγχο του όγκου ή του ρυθμού ροής του δείγματος, ο οποίος είναι συνήθως σε αρκετά λίτρα ανά λεπτό. Σε αυτή την περίπτωση, ο ρυθμός πρόσληψης μπορεί εύκολα να ληφθεί σύμφωνα με τον ρυθμό ροής. Καθώς ο ρυθμός πρόσληψης είναι μια κρίσιμη παράμετρος για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης, αυτού του είδους οι μέθοδοι AAS είναι αξιόπιστες όσον αφορά την ακρίβεια, αλλά μπορούν να παρέχουν ολοκληρωμένες συγκεντρώσεις μόνο σε σύντομο χρονικό διάστημα. Εκτός

αυτού, άλλοι παράγοντες μπορεί επίσης να επηρεάσουν την ακρίβεια της συνολικής ανίχνευσης, ειδικά την αποτελεσματικότητα ρόφησης των ροφητικών υλικών στο AAS. Δεδομένου ότι τα περισσότερα από τα EOC είναι SVOCs ή ακόμη και αναγνωρίζονται ως μη πτητικές ενώσεις, είναι απαραίτητο να ληφθούν υπόψη τόσο η σωματιδιακή φάση όσο και η φάση ατμού. Γενικά, στο AAS, τα χημικά σωματιδιακής φάσης παγιδεύονται σε ένα φίλτρο γυάλινων ινών (QFF/GFF) και τα χημικά σε φάση ατμού σε ροφητική κλίνη χαμηλής αντίστασης ροής αέρα, όπως αφρός πολυουρεθάνης (PUF), XAD-2 ρητίνη, Tenax, κάρβουνο, φίλτρο εμποτισμένο με ροφητικό, μοριακά αποτυπωμένα πολυμερή κ.λπ. Σύμφωνα με τον όγκο ροής δειγματοληψίας, οι τεχνικές AAS ταξινομούνται συνήθως σε δειγματολήπτες μεγάλου όγκου, μεσαίου όγκου και μικρού όγκου. Οι δειγματολήπτες μεγάλου όγκου διατίθενται στο εμπόριο εδώ και αρκετές δεκαετίες και έχουν μέτρια τιμή. Ωστόσο, λόγω των μεγάλων διαστάσεων, του θορύβου, της παραγωγής θερμότητας, των απαιτήσεων ισχύος και της έλλειψης φορητότητας, οι περισσότεροι από αυτούς τους δειγματολήπτες δεν είναι κατάλληλοι για εφαρμογές σε εσωτερικούς χώρους. Αντίθετα, οι δειγματολήπτες ενεργού αέρα μεσαίου και μικρού όγκου, οι οποίοι είναι πιο κατάλληλοι για τον περιορισμένο αέρα εσωτερικού χώρου, υιοθετούνται συχνότερα σε περιβάλλον εσωτερικού χώρου (Barroso et al., 2018).

Αυτοί οι δειγματολήπτες χρειάζονται μόνο δειγματοληψία αέρα χαμηλής ροής και μειώνουν σημαντικά τον κίνδυνο μόλυνσης κατά την προετοιμασία του δείγματος. Σύμφωνα με τα ροφητικά υλικά, οι τεχνικές AAS μπορούν να χωριστούν σε δύο τύπους εάν οι ενώσεις-στόχοι ανήκουν σε SVOCs. Οι ενεργές συσκευές δειγματοληψίας συνήθως αποτελούνται από ένα GFF ή ένα

QFF για τη συγκράτηση των ενώσεων της σωματιδιακής φάσης που ακολουθείται από ένα κατάλληλο ροφητικό χαμηλής αντίστασης ροής αέρα για τη συλλογή των ενώσεων στη φάση ατμού. Συγκεκριμένα, υπάρχει μια μέθοδος δειγματοληψίας μεικτής κλίνης, η οποία περιέχει ένα μείγμα διαφορετικών ροφητικών υλικών, όπως το PDMS/Tenax. Μια άλλη τεχνική ενεργών συστημάτων για δειγματοληψία εσωτερικού χώρου βασίζεται στη χρήση δίσκων ή φυσιγγίων εξαγωγής στερεάς φάσης (SPE) η οποία είναι κατάλληλη για τον περιορισμένο όγκο αέρα στον εσωτερικό αέρα (De la Torre et al., 2018).

### **Παθητική δειγματοληψία αέρα (PAS)**

Οι παθητικές δειγματοληψίες αέρα λειτουργούν χωρίς τη βοήθεια αντλίας και αποτελούνται από ροφητή με υψηλή ικανότητα συγκράτησης για τις ενώσεις-στόχους, για παράδειγμα, χρησιμοποιούνται συνήθως δίσκοι PUF. Το ροφητικό μπορεί να καλύπτεται κατά τη δειγματοληψία για να ελαχιστοποιηθεί η εναπόθεση σκόνης και σωματιδίων χονδροειδούς λειτουργίας. Η παθητική δειγματοληψία βασίζεται στην ελεύθερη ροή (σύμφωνα με τον πρώτο νόμο διάχυσης του Fick) ότι οι ενώσεις μεταναστεύουν από το δειγματοληπτικό μέσο σε ένα μέσο συλλογής μέσω μοριακής διάχυσης. Χωρίς αντλίες και ισχύ, οι κινητήριες δυνάμεις διάχυσης και οι μηχανισμοί διαχωρισμού εξαρτώνται από τα διαφορετικά χημικά δυναμικά των θέσεων προσρόφησης και της οπισθόχυσης (που παραμένουν στο δείγμα). Οι συσκευές που χρησιμοποιούνται για το PAS βασίζονται συνήθως στη διάχυση μέσω ενός

καλά καθορισμένου φραγμού διάχυσης ή στη διείσδυση μέσω μιας μεμβράνης. Για τη σημασία της απόκτησης του ακριβούς ρυθμού πρόσληψης, η μάζα που απορροφάται και η διάρκεια δειγματοληψίας μπορεί να μετρηθεί με μεγάλη ακρίβεια. Σε αυτή την περίπτωση, ο ρυθμός πρόσληψης είναι παρόμοιος με τον ρυθμό ροής λόγω του γεγονότος ότι οι δειγματολήπτες έχουν σχεδιαστεί για να λειτουργούν μόνο με διάχυση ή διείσδυση και όχι με αντλία. Επιπλέον, οι ρυθμοί πρόσληψης του παθητικού δειγματολήπτη σε διάφορους βαθμούς εξαρτώνται από το σχεδιασμό του δειγματολήπτη, του ροφητικού, των ενώσεων-στόχων, τη διάρκεια δειγματοληψίας και τις περιβαλλοντικές συνθήκες όπως η θερμοκρασία, η σχετική υγρασία και η ταχύτητα του αέρα. Για το PAS, τα συνήθως χρησιμοποιούμενα ροφητικά υλικά περιλαμβάνουν PUF, ρητίνη XAD, PUF εμποτισμένη με αλεσμένη ρητίνη XAD (SIP), συσκευή ημιπερατής μεμβράνης (SPMD), πολυμερές (οξικός βινυλεστέρας) επικαλυμμένο γυαλί (POG), αιθυλενο οξικό βινύλιο (EVA), φιλμ πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LDPE) και ίνες μικροεκχύλισης στερεάς φάσης (SPME).

## Η μέθοδος LC-MS

Τα τελευταία 20 χρόνια οι τεχνικές υγρής χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας (LC-MS) έχουν προχωρήσει δραματικά ως προς την ευαισθησία, την ειδικότητα και την αξιοπιστία τους. Η ανίχνευση των συγκεντρώσεων υπο-ppb γίνεται ρουτίνα για πολλές οργανικές αναλυόμενες ουσίες και έχουν αναφερθεί μέθοδοι που επιτυγχάνουν την ανίχνευση μερικών εκατοντάδων νανογραμμαρίων ορισμένων αναλυτών. Αυτή η πρόοδος οφείλεται κυρίως στην ανάπτυξη τεχνικών ενωμένων LC-tandem MS, οι οποίες είναι σήμερα οι μέθοδοι επιλογής για τον προσδιορισμό ιχνών οργανικών αναλυτών σε περιβαλλοντικά δείγματα. Η ταχεία ανάπτυξη στη χρήση LC-MS/MS για την ανάλυση οργανικών ρύπων σε περιβαλλοντικές μήτρες έχει επιβληθεί από την ανάγκη για δεδομένα υψηλής ποιότητας σχετικά με την εμφάνισή τους στο περιβάλλον σε πολύ χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης. Η σημερινή αξιοσημείωτη τάση στο περιβαλλοντικό Anal. Chem. μετατοπίζεται προς πολικούς ρύπους (Ribeiro et al., 2017).

Οι έμμονοι οργανικοί ρύποι (POP) και τα βαρέα μέταλλα που μέχρι πρόσφατα βρισκόταν στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος και της ευαισθητοποίησης ως ρύποι προτεραιότητας, είναι σήμερα λιγότερο σημαντικά για τις βιομηχανικές χώρες δεδομένου ότι έχει επιτευχθεί δραστική μείωση των εκπομπών λόγω της λήψης κατάλληλων μέτρων και εξάλειψης των κυρίαρχων πηγών ρύπανσης. Ωστόσο, ένα ευρύ φάσμα των λεγόμενων «αναδυόμενων» ή «νέων» μη ρυθμιζόμενων ρύπων έχει αναδειχθεί ως περιβαλλοντικό

πρόβλημα και έχει γίνει ένα καυτό θέμα για τους περιβαλλοντικούς αναλυτικούς χημικούς. Σήμερα, υπάρχουν αρκετές ομάδες ενώσεων που προέκυψαν ως ιδιαίτερα σημαντικές:

- Τοξίνες φυκιών και κυανοβακτηρίων.
- Βρωμιούχα επιβραδυντικά φλόγας (άλλα εκτός από PBDEs).
- Υποπροϊόντα απολύμανσης.
- Ορμόνες και άλλες ενώσεις που διαταράσσουν το ενδοκρινικό σύστημα.
- Ναρκωτικά κατάχρησης και οι μεταβολίτες τους.
- Οργανομεταλλικά.
- Οργανοφωσφορικά επιβραδυντικά φλόγας και πλαστικοποιητές.
- Νανοϋλικά (νανοσωματίδια).
- Υπερφθοριωμένες ενώσεις.
- Φαρμακευτικά προϊόντα και προϊόντα προσωπικής περιποίησης.
- Πολικά φυτοφάρμακα και προϊόντα αποδόμησης/μετατροπής τους.
- Τασιενεργά και οι μεταβολίτες τους.

Αυτό το κεφάλαιο επιχειρεί να ερευνήσει την τρέχουσα τεχνολογία αιχμής στην εφαρμογή των σύγχρονων τεχνικών LC-MS στην περιβαλλοντική ανάλυση. Η έρευνα σε τόσο ευρύ πεδίο είναι πολύ ενεργή και καταλήγει σε τεράστιο αριθμό εργασιών που δημοσιεύονται κάθε χρόνο. Δεδομένου ότι

είναι αδύνατο μια μεμονωμένη ανασκόπηση να είναι ολοκληρωμένη στην κάλυψη όλων των αναλυτών που ενδιαφέρουν έναν αναλυτικό χημικό, εστιάσαμε την προσοχή μας στις πρόσφατες τάσεις στην εφαρμογή του LC-MS, συμπεριλαμβανομένης της προετοιμασίας δειγμάτων, στην περιβαλλοντική ανάλυση πολλών σημαντικών κατηγοριών αναδυόμενων ρυπαντών, όπως φαρμακευτικά προϊόντα, φάρμακα κατάχρησης, πολιικά φυτοφάρμακα, υπερφθοριωμένες ενώσεις (PFCs) και νανοσωματίδια (NPs).

### Προετοιμασία δείγματος για ανάλυση LC-MS

Το κοινό πρόβλημα στην ανάλυση περιβαλλοντικών δειγμάτων είναι ότι το εκχύλισμα που λαμβάνεται με εξαντλητικές τεχνικές εκχύλισης τυπικά περιέχει μεγάλο αριθμό συστατικών μήτρας, τα οποία μπορεί να εκλούονται μαζί με τις αναλυόμενες ουσίες και να διαταράξουν την ποσοτική ανάλυση. Γενικά, εφαρμόζονται χρονοβόρες προεπεξεργασίες δειγμάτων, με στόχο τη μείωση της περιεκτικότητας της μήτρας και τον εμπλουτισμό των ενώσεων-στόχων. Τέτοια κουραστικά πρωτόκολλα εξαγωγής και καθαρισμού συχνά αποτελούν το σημείο συμφόρησης της αναλυτικής μεθόδου, καθώς αντιπροσωπεύουν περισσότερο από το 75% του χρόνου ανάλυσης. Ο αυξανόμενος αριθμός δειγμάτων προς ανάλυση σε εργαστήρια που εκτελούν μελέτες παρακολούθησης απαιτεί τη χρήση τεχνικών ανάλυσης υψηλής απόδοσης και πλήρως αυτοματοποιημένων (De la Torre et al., 2018).

Εξαιτίας αυτών των λόγων, καταβάλλεται μεγάλη προσπάθεια για την ανάπτυξη οικονομικών τεχνικών χειρισμού δειγμάτων που χαρακτηρίζονται



από την αποτελεσματικότητα και την απλότητα των λειτουργιών και των συσκευών. Γενικές τάσεις είναι (i) αυτοματισμός μέσω σύζευξης μονάδων προετοιμασίας δειγμάτων και συστημάτων ανίχνευσης (δηλαδή on-line εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE)-LC, on-line μικροεξαγωγή στερεάς φάσης (SPME)-LC), (ii) εφαρμογή προσαρμοσμένων ροφητικών (δηλ. μοριακά αποτυπωμένα πολυμερή, ανοσοπροσροφητικά, νανοϋλικά), (iii) ενσωμάτωση πολλών σταδίων προετοιμασίας δειγμάτων σε ένα (δηλαδή εφαρμογή παθητικών δειγματοληπτών για ταυτόχρονη δειγματοληψία, εκχύλιση και εμπλουτισμό ρύπων από υγρά και αέρια δείγματα). Τα τελευταία χρόνια, έχει αυξηθεί η χρήση αυτοματοποιημένων οργάνων που ενσωματώνουν το στάδιο εξαγωγής, καθαρισμού και ανίχνευσης.

Έχουν αναπτυχθεί αρκετές γενικές προσεγγίσεις για την on-line εξαγωγή δειγμάτων σε συνδυασμό με LC-MS χρησιμοποιώντας διαφορετικά στηρίγματα εκχύλισης ή ροφητές όπως φυσίγγια μιας χρήσης, υλικά περιορισμένης πρόσβασης (RAM), σωματίδια μεγάλου μεγέθους ή μονολιθικά υλικά. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα αυτοματοποιημένα εμπορικά συστήματα περιλαμβάνουν τα συστήματα Symbiosis και Prospekt-2 που κατασκευάζονται από τη Spark Holland, χρησιμοποιώντας φυσίγγια SPE μιας χρήσης και στήλες χρωματογραφίας τυρβώδους ροής (TFC) που διατίθενται στο εμπόριο από την Cohesive Technologies, χρησιμοποιώντας σωματίδια μεγάλης διαμέτρου.

## Πρόοδος στον χρωματογραφικό διαχωρισμό

Η συνολική τάση στη χρωματογραφική ανάλυση των περιβαλλοντικών δειγμάτων περιλαμβάνει τη χρήση μεθόδων fast-LC με χρήση κολώνων κοντών, στενών οπών, υψηλών ρυθμών ροής κινητής φάσης και υπερυψηλών πιέσεων. Η συντόμευση των χρόνων αναλυτικής εκτέλεσης είναι ένα σημαντικό βήμα προς την υψηλή απόδοση δειγμάτων που συχνά απαιτείται σε εργαστήρια που διεξάγουν μελέτες παρακολούθησης. Οι χρόνοι εκτέλεσης πολλών δεκάδων λεπτών δεν είναι ανεκτοί για αναλύσεις πραγματικά υψηλής απόδοσης και η έμφαση δίνεται στην επίτευξη μέγιστης χρωματογραφικής ανάλυσης σε δραστικά μειωμένο χρόνο. Μία από τις επιλογές, που χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο στην περιβαλλοντική ανάλυση, είναι η υγρή χρωματογραφία εξαιρετικά υψηλής απόδοσης (UHPLC) που χρησιμοποιεί στήλες γεμάτες με σωματίδια κάτω των 2  $\mu\text{m}$ , που επιτρέπουν την έκλυση των συστατικών του δείγματος σε πολύ στενότερες, πιο συγκεντρωμένες ζώνες, με αποτέλεσμα καλύτερη χρωματογραφική ανάλυση και αυξημένη χωρητικότητα αιχμής.

Η μείωση της διαμέτρου των σωματιδίων από 5 ή 3  $\mu\text{m}$  (τυπικές στήλες HPLC) σε κάτω από 2  $\mu\text{m}$  (UHPLC) έχει ως αποτέλεσμα πολλαπλή αύξηση της γραμμικής ταχύτητας (ταχύτητας) και της απόδοσης (χωρητικότητα αιχμής). Πρόσφατα, αναφέρθηκαν αρκετά παραδείγματα βελτιωμένης ταχύτητας και ευαισθησίας. Το UHPLC έχει χρησιμοποιηθεί για τον διαχωρισμό φυτοφαρμάκων, φαρμακευτικών προϊόντων, αντιβιοτικών, παράνομων φαρμάκων, μικροκυστινών. Μια άλλη πρόσφατη τάση είναι η

εφαρμογή της χρωματογραφίας υδρόφιλης αλληλεπίδρασης (HILIC) για τον διαχωρισμό πολικών ενώσεων όπως τα φαρμακευτικά προϊόντα και οι μεταβολίτες. Ο τρόπος διαχωρισμού HILIC περιλαμβάνει πολική στατική φάση (όπως στήλες πυριτικής πηκτής ή αμινοπροπυλίου HILIC) και υδατική-οργανική κινητή φάση πλούσια σε οργανικούς διαλύτες (συνήθως μεθανόλη, ακετονιτρίλιο ή τα μείγματά τους) στην οποία εισάγεται νερό για να παίξει το ρόλο της ισχυρότερης έκλουσης διαλυτικό μέσο. Η χρήση του HILIC φέρεται να αυξάνει την ευαισθησία στην ανίχνευση MS σε σύγκριση με το συμβατικό LC αντίστροφης φάσης.

Μέχρι στιγμής, οι περιβαλλοντικές εφαρμογές είναι σπάνιες. Πρόσφατα, οι Qin et al., (2008) χρησιμοποίησαν το HILIC για να προσδιορίσουν τα οιστρογόνα στο νερό του ποταμού, ενώ οι Hayama et al. προσδιόρισαν οργανοφωσφορικά φυτοφάρμακα.

### **Μέθοδοι LC-MS πολλαπλών υπολειμμάτων: πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα**

Λόγω της συνολικής προσέγγισής τους, οι αναλυτικές μέθοδοι πολλαπλών υπολειμμάτων έχουν γίνει προτιμώμενα εργαλεία για τον εντοπισμό διαφορετικών θεραπευτικών κατηγοριών έως και χαμηλά επίπεδα νανογραμμαρίων ανά λίτρο. Επιτρέπουν τον προσδιορισμό μεγάλου αριθμού μικρορύπων σε μία μόνο ανάλυση, μειώνοντας έτσι τον χρόνο και το κόστος του. Στην ιδανική περίπτωση, η αναλυτική μέθοδος πολλαπλών

κατηγοριών/πολλαπλών υπολειμμάτων για τον προσδιορισμό των ιχνών οργανικών ρύπων σε περιβαλλοντικές μήτρες θα πρέπει να πληροί διάφορα κριτήρια, όπως:

(1) η προετοιμασία του δείγματος και η προσυγκέντρωση επιτυγχάνονται σε ένα μόνο στάδιο, αν και οι αναλυόμενες ουσίες έχουν διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες ,

(2) LOD και όρια ποσοτικοποίησης (LOQ) αρκετά χαμηλά για κάθε αναλυόμενη ουσία,

(3) ανίχνευση ειδικής ουσίας,

(4) εύκολη εφαρμογή σε διάφορες μήτρες (π.χ. φυσικό νερό, πόσιμο νερό, λύματα).

Ωστόσο, η ταυτόχρονη ανάλυση ενώσεων πολλαπλών κατηγοριών με αρκετά διαφορετικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά συχνά επιβάλλει συμβιβασμούς μεταξύ των παραμέτρων απόδοσης. Μια άλλη πιθανή παγίδα των μεθόδων προσδιορισμού πολλαπλών υπολειμμάτων είναι η ενισχυμένη καταστολή σήματος, ιδιαίτερα κατά τη μελέτη σύνθετων δειγμάτων όπως τα λύματα. Στις μεθοδολογίες πολλαπλών υπολειμμάτων χρησιμοποιείται συνήθως απλή προεπεξεργασία δείγματος για τη μείωση του χρόνου ανάλυσης.

Αυτή η απλοποίηση του βήματος καθαρισμού του δείγματος μπορεί να οδηγήσει σε βρώμικα εκχυλίσματα με υψηλή περιεκτικότητα σε συνεκχυλιστική ουσία. Επομένως, ακόμη και όταν χρησιμοποιείτε LC–MS/MS, τα εφέ μήτρας πρέπει να λαμβάνονται υπόψη. Ένα άλλο βασικό ζήτημα στην παρακολούθηση των περιβαλλοντικών ρύπων είναι η επιβεβαίωση θετικών

ευρημάτων. Η αυξανόμενη ανησυχία σχετικά με την επιβεβαίωση των δεδομένων ευνόησε την ανάπτυξη διαφορετικών κριτηρίων για τη διασφάλιση της ποιότητας των δεδομένων και την αποφυγή της αναφοράς ψευδώς θετικών στοιχείων. Μία από τις σχετικά νέες έννοιες στην περιβαλλοντική ανάλυση είναι η επιβεβαίωση των ρύπων με βάση τη χρήση σημείων αναγνώρισης (IPs) που προτείνονται από κατευθυντήριες γραμμές της Ευρωπαϊκής Επιτροπής (απόφαση 2002/657/EK της Επιτροπής της ΕΕ) για τον προσδιορισμό και τον ποσοτικό προσδιορισμό οργανικών υπολειμμάτων και ρύπων. Αρχικά ορίστηκε για τον προσδιορισμό των οργανικών προσμείξεων σε δείγματα τροφίμων και έχει επεκταθεί σε άλλες μήτρες, συμπεριλαμβανομένων περιβαλλοντικών δειγμάτων.

#### **Χρήση φύλλων ως μέσο για τη βιοπαρακολούθηση για τη μελέτη της ατμοσφαιρικής ρύπανσης από τους EOCs**

Επί του παρόντος, τα προγράμματα παρακολούθησης της ποιότητας του αέρα βασίζονται στη χρήση ενεργών ή παθητικών δειγματοληπτών, στους οποίους η συσσώρευση ρύπων σε ροφητικά υλικά συμβαίνει με ή χωρίς τη χρήση αντλιών, αντίστοιχα (Xie & Ebinghaus, 2008). Το κύριο μειονέκτημά τους είναι ότι μπορούν να οδηγήσουν σε υψηλό κόστος απόκτησης και λειτουργίας, ωστόσο αυτοί οι εμπορικοί δειγματολήπτες παρέχουν χρήσιμα δεδομένα σχετικά με την κατανομή των οργανικών ρύπων στα εισπνεόμενα, θωρακικά και αναπνεύσιμα κλάσματα. Επιπλέον, δεν υπάρχουν διαθέσιμα ροφητικά για την αξιόπιστη παρακολούθηση του ευρέος φάσματος των

οργανικών ρύπων που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα, ειδικά στην περίπτωση των ECs (Barroso et al., 2018). Αυτές οι δυσκολίες μπορούν να σωθούν με τη χρήση των φύλλων των δέντρων ως βιοδείκτες της ατμοσφαιρικής ρύπανσης (Alalam, et al., 2017). Αποτελούν έναν εξαιρετικό και οικονομικά αποδοτικό τρόπο αξιολόγησης της έκθεσης σε αυτές τις ενώσεις. Επιπλέον, η χρήση αειθαλών ειδών θα επέτρεπε την αξιολόγηση της συσσώρευσης ρύπων μέσω μακροχρόνιας έκθεσης (Barroso et al., 2018). Οι ρύποι μπορεί να έχουν πρόσβαση στον φυτικό ιστό με αέρια ισορροπία που κατανέμεται μεταξύ της βλάστησης και του περιβάλλοντος αέρα και με ξηρή ή υγρή εναπόθεση δεσμευμένη σε σωματίδια στα φύλλα (πρωτεύουσα οδός) ή πρόσληψη μέσω των ριζών (δευτερεύουσα οδός) (Bartrons, Catalan, & Penuelas, 2016). Ωστόσο, γενικά το φύλλωμα αντιπροσωπεύει την κύρια οδό για την πρόσληψη του αέρα από τα φυτά.

Οι υδρόφοβες ενώσεις συσσωρεύονται στο λιπιδικό στρώμα που καλύπτει την επιφάνεια των φύλλων. Από την άλλη πλευρά, τα στομιά που υπάρχουν στα φύλλα, αλλά και στους βλαστούς και τους μίσχους, είναι υπεύθυνα για τη διάχυση των αερίων μορίων. Όσον αφορά την πρόσληψη από το έδαφος, οι υδρόφοβες ενώσεις δεν έχουν δείξει στοιχεία μεταφοράς από τα φυτά σε υπέργεια μέρη (Ribeiro et al., 2017).

### **Αναλυτικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό των EOCs σε φύλλα δέντρων**

Οι αναλυτικές μέθοδοι που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για τον προσδιορισμό των ECs ως ατμοσφαιρικών ρύπων χρησιμοποιώντας φύλλα

δέντρων ως βιοδείκτες είναι σπάνιες και μόνο ορισμένοι ECs όπως PFAS, PBDE, φίλτρα UV ή SMF έχουν αναλυθεί σε αυτές τις μήτρες. Η συλλογή των φύλλων γίνεται συνήθως με ψαλίδια κλαδέματος. Αφού κοπούν από το δέντρο, τα φύλλα αποθηκεύονται σε αλουμινόχαρτο (Barroso et al., 2018) ή σε πλαστικές σακούλες και διατηρούνται στο ψυγείο μέχρι να μεταφερθούν στο εργαστήριο. Τέλος, μόλις εισέλθουν στο εργαστήριο, τα φύλλα κόβονται, κοσκινίζονται και λυοφιλοποιούνται 24 ώρες το 24ωρο, ως μέρος της προεπεξεργασίας. Στις περισσότερες περιπτώσεις, τα φύλλα δεν πλένονται για να αποφευχθεί η απώλεια ρύπων που εναποτίθενται στην επιφάνειά τους. Η επεξεργασία του δείγματος πραγματοποιείται συνήθως σε δύο στάδια: εκχύλιση αναλυτών από τον κύριο όγκο της μήτρας και καθαρισμός του ληφθέντος εκχυλίσματος για την απομάκρυνση των συνεκχυλισμάτων που υπάρχουν στη μήτρα (Silva et al., 2015).

Η εξαγωγή ρύπων από μια τέτοια μήτρα χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή, καθώς ο στόχος είναι να επιτευχθεί πλήρης ανάκτηση των αναλυτών χωρίς συνεκχύλιση ή ακούσιες ενώσεις. Μεταξύ όλων των διαδικασιών εξαγωγής, η SAE είναι η πιο αναφερόμενη, παρέχοντας καλή ανάκτηση και αποτελεσματικότητα. Χρησιμοποιούνται διάφοροι διαλύτες εκχύλισης, όπως μεθανόλη, διχλωρομεθάνιο, εξάνιο/διχλωρομεθάνιο (Busso et al., 2018), για τον προσδιορισμό EC. Πρόσφατα, οι Barroso et al. (2018) ανέπτυξαν μια αναλυτική μέθοδο που βασίζεται στη SAE, τον καθαρισμό με d-SPE(εκχύλιση) και τον προσδιορισμό με LC-MS/MS για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό 15 EC (PFAS, πλαστικοποιητές, επιφανειοδραστικές ουσίες, BFR και συντηρητικά). Οι ανακτήσεις ήταν πάνω από 60% για τις περισσότερες από τις ενώσεις-στόχους χρησιμοποιώντας ένα μείγμα ακετονιτριλίου:ακετόνης (70:30, v:ό.)

ως εκχυλιστικό και florisol ως ροφητικό καθαρισμό. Η μέθοδος εφαρμόστηκε με επιτυχία στον προσδιορισμό των ενώσεων-στόχων σε φύλλα από τέσσερα είδη δέντρων που χρησιμοποιούνται ως αστικά καλλωπιστικά δέντρα (*Citrus aurantium*, *Celtis australis*, *Platanus hispanica* και *Jacaranda mimosifolia*). Όπως και στην περίπτωση άλλων στερεών περιβαλλοντικών δειγμάτων, προκειμένου να διευκολυνθεί η προεπεξεργασία του δείγματος, θα πρέπει να δοκιμαστούν νέες διαδικασίες εκχύλισης που βασίζονται σε τεχνικές οργάνων όπως MAE και PLE(εκχύλιση με πεπιεσμένο νερό) (Subedi et al., 2015).

Η θέρμανση με μικροκύματα είναι πολύ αποδοτική και αξίζει να τονιστεί ότι η χρήση της παρέχει καλύτερο έλεγχο των πειραματικών συνθηκών και μικρότερους χρόνους ανάλυσης, αποτρέποντας προβλήματα υποβάθμισης. Επίσης, τα τελευταία χρόνια, η γρήγορη, εύκολη, φθηνή, αποτελεσματική, ανθεκτική και ασφαλής τεχνική εκχύλισης (QuEChERS) έχει κερδίσει ιδιαίτερη προσοχή λόγω της καταλληλότητάς της για ανάλυση πολλαπλών υπολειμμάτων σε μήτρες όπως εδάφη και φυτά (Abdel-Ghany, Hussein, El Azab, 2016). Η διαδικασία QuEChERS περιλαμβάνει κυρίως τέσσερα στάδια: (1) Αρχικό στάδιο εκχύλισης με οργανικό διαλύτη. (2) Βήμα εκχύλισης/καταμερισμού με την προσθήκη μίγματος αλάτων. (3) Βήμα καθαρισμού ενός δείγματος των πρώτων υλών εκχυλίσματος. και (4) Απευθείας ανάλυση του ληφθέντος τελικού οργανικού εκχυλίσματος με το οργανικό σύστημα. Μια πρόσφατη εφαρμογή της μεθόδου QuEChERS που διεξήχθη από τους Ribeiro et al. (2017) αναπτύχθηκε για την ταυτόχρονη μέτρηση 11 SMF και 2 οργανικών φίλτρων UV σε πέντε είδη θάμνων της ακτής που συλλέχθηκαν σε 15 παραλίες του Matosinhos και της Vila Nova de Gaia (Πορτογαλία). Τα προκύπτοντα εκχυλίσματα αναλύθηκαν με GC-MS. Οι



ληφθείσες ανακτήσεις ήταν περίπου 93% και η σχετική τυπική απόκλιση (RSD) ήταν γενικά μικρότερη από 15%. Τα SMC ανιχνεύθηκαν σε επίπεδα που κυμαίνονται από 1,56 έως 350 ng g<sup>-1</sup> dw και φίλτρα UV από 2,9 έως 264 ng g<sup>-1</sup> dw. Ο χειρισμός των δειγμάτων φυτών περιλαμβάνει πολύ συγκεκριμένες διαδικασίες καθαρισμού. Οι πλούσιες σε λιπίδια δομές από το κηρώδες στρώμα των δειγμάτων φύλλων μπορεί να επηρεάσουν τη χρωματογραφική ανάλυση, καθώς οι ιδιότητες του πρώτου μπορεί να είναι παρόμοιες με εκείνες των οργανικών ρύπων-στόχων (Hubert, Popp, Wenzel, Engewald, & Schuurmann, 2003). Έτσι, η ανάλυση του φυτικού υλικού δεν είναι απλή. Η SPE εξακολουθεί να είναι η κυρίαρχη μέθοδος για τον καθαρισμό των εκχυλισμάτων εδάφους και την εξαγωγή υγρών δειγμάτων. Ένας μεγάλος αριθμός ροφητών χρησιμοποιείται για την απομόνωση οργανικών ενώσεων από τα εκχυλισμένα διαλύματα, συμπεριλαμβανομένης της πρωτοταγούς δευτεροταγούς αμίνης (PSA) C18 (Barroso et al., 2018), πυρίτιο και αλουμίνα (Silva et al., 2015). Τόσο για την αέρια φάση όσο και για το PM, οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται συχνότερα για τον διαχωρισμό και την αναγνώριση των EC είναι το GC και το LC συζευγμένο με MS.

## Συμπεράσματα

Οι EOCs μπορούν να προσδιοριστούν στην ατμόσφαιρα από διαφορετικές προσεγγίσεις που παρουσιάζονται σε αυτήν την ανασκόπηση. Η επιλογή της στρατηγικής δειγματοληψίας έχει αποκαλυφθεί ως κρίσιμη για την εξεύρεση αξιόπιστων αποτελεσμάτων. Ο έλεγχος της ατμοσφαιρικής μόλυνσης από οργανικούς ρύπους πραγματοποιείται συνήθως μέσω της ανάλυσης των σωματιδίων της ατμόσφαιρας χρησιμοποιώντας ενεργούς ή παθητικούς δειγματολήπτες. Δειγματολήπτες μεγάλου όγκου με συνδυασμούς GFF/QFF και PUF, PUF-XAD-2 έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς για δειγματοληψία. Μολονότι έχει σημειωθεί κάποια πρόοδος στις στρατηγικές δειγματοληψίας υπάρχει ακόμη ένα μεγάλο κενό που πρέπει να καλυφθεί στην παρακολούθηση στον αέρα.

Οι EOCs έχουν ορισμένους περιορισμούς, που σχετίζονται κυρίως με την πολυπλοκότητα της δειγματοληψίας και τη χαμηλή ικανότητα πρόβλεψης συμβάντων μόλυνσης. Απαιτούνται προσπάθειες για τη δειγματοληψία διαφορετικών κατηγοριών ECs με διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες ταυτόχρονα. Νέοι τύποι νανοπροσροφητικών όπως μεταλλικά νανοσωματίδια, μεταλλικά-οργανικά πλαίσια ή μεσοπορώδες υβριδικό υλικό, μεταξύ άλλων, θα διαδραματίσουν αποφασιστικό ρόλο βοηθώντας στην ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των ECs. Όσον αφορά τις διαδικασίες επεξεργασίας δειγμάτων, πολλές μελέτες ανέφεραν διαφορετικές τεχνικές εκχύλισης,

καθαρισμού και ανάλυσης για διαφορετικές οικογένειες ECs στον αέρα, αν και λίγες από αυτές αναπτύχθηκαν για ανάλυση πολλαπλών υπολειμμάτων. Οι μελλοντικές μεθοδολογίες θα πρέπει να επεκτείνουν το φάσμα των ενώσεων που μπορούν να προσδιοριστούν. Η SAE, d-SPE και LC-MS/MS εξακολουθούν να είναι οι πιο χρησιμοποιούμενες τεχνικές κατά την αντιμετώπιση των ECs στη μήτρα αέρα. Αν και αυτές οι τεχνικές είναι πλέον αυτοματοποιημένες, εξακολουθούν να είναι μεγάλες, χρονοβόρες και απαιτούν μεγάλους όγκους διαλυτών. Οι μελλοντικές προσπάθειες θα πρέπει να επικεντρωθούν στη φιλικότητα προς το περιβάλλον, το χαμηλό κόστος, τη σμίκρυνση, την αυτοματοποίηση και την απλότητα. Νέες εξελίξεις όπως η *in vivo*-SPME και η μικροδιάλυση έχουν αναγνωριστεί ως επιτυχημένες τεχνικές για τον *in situ* προσδιορισμό των EC σε καλλιέργειες και ως εκ τούτου μπορούν να επεκταθούν σε μήτρες. Επιπλέον, είναι σαφές ότι απαιτείται πρόσθετη έρευνα για να καλυφθεί το υφιστάμενο κενό μιας πολυπαραμένουσας αναλυτικής μεθοδολογίας για τον προσδιορισμό των EC και των προϊόντων ενδιάμεσης αποδόμησής τους καθώς και των εναντιομερών ενώσεων. Τα προϊόντα μετασχηματισμού και οι χειρόμορφες ενώσεις θα αποκτήσουν μεγαλύτερη περιβαλλοντική ανησυχία στο μέλλον και από ό,τι γνωρίζουμε δεν έχουν βρεθεί σχετικές πληροφορίες στο ατμοσφαιρικό διαμέρισμα. Για το σκοπό αυτό, η προσφυγή σε πλατφόρμες MS υψηλής ανάλυσης (τετραπολικός χρόνος πτήσης (QqTOF), τετραπολική γραμμική παγίδα ιόντων (QqLIT) και Orbitrap) έχει αυξηθεί σημαντικά, καθώς και ο προηγούμενος διαχωρισμός τέτοιων ενώσεων με τη χρήση χειρόμορφης χρωματογραφίας, συστήματα υδρόφιλης χρωματογραφίας αλληλεπίδρασης (HILIC) ή δισδιάστατης υγρής χρωματογραφίας (LCxLC).

Αυτή η ανασκόπηση ανοίγει επίσης την πιθανότητα ότι τα φύλλα ενός πανταχού παρόντος δέντρου στην πόλη μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αξιολόγηση της χωρικής συμπεριφοράς των ECs, επιτρέποντας μια ολοκληρωμένη κατανόηση της ποιότητας του αέρα των πόλεων σε περιοχές όπου δεν είναι διαθέσιμες κοινές συσκευές δειγματοληψίας αέρα. Ενώ πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα έχουν δημοσιευθεί στη βιβλιογραφία και φαίνονται εύλογα κατάλληλα για την αντιμετώπιση των περισσότερων αναδυόμενων στοιχείων, απαιτείται περαιτέρω έρευνα για τα επίπεδα EC, δεδομένου ότι είναι μάλλον νέα και, ως εκ τούτου, δεν έχουν ακόμη μελετηθεί. Υπό αυτή την έννοια, απαιτείται επείγοντως η ανάπτυξη αναλυτικών τεχνικών και πρωτοκόλλων δοκιμών για την αξιολόγηση της παρουσίας και του αντίκτυπου άλλων ECs στον αέρα, συμπεριλαμβανομένης της συνδυασμένης επίδρασής τους. Προγράμματα μεγάλης κλίμακας συντονισμένα σε διεθνές επίπεδο μπορούν να βελτιώσουν με επιτυχία το συνολικό επίπεδο γνώσης και, τέλος, την ποιότητα της ζωής μας.

## Βιβλιογραφία

Abdel-Ghany, M. F., Hussein, L. A., El Azab, N. F., El-Khatib, A. H., & Linscheid, M. W. (2016). Simultaneous determination of eight neonicotinoid insecticide residues and two primary metabolites in cucumbers and soil by liquid chromatography–tandem mass spectrometry coupled with QuEChERS. *Journal of Chromatography B*, 1031, 15-28.

Ahmed, F. E. (2001). Toxicology and human health effects following exposure to oxygenated or reformulated gasoline. *Toxicology letters*, 123(2-3), 89-113.

Al-Alam, J., Fajloun, Z., Chbani, A., & Millet, M. (2017). A multiresidue method for the analysis of 90 pesticides, 16 PAHs, and 22 PCBs in honey using QuEChERS–SPME. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 409, 5157-5169.

Barroso, P. J., Martín, J., Santos, J. L., Aparicio, I., & Alonso, E. (2018). Analytical method for the evaluation of the outdoor air contamination by emerging pollutants using tree leaves as bioindicators. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 410, 417-428.

Bartrons, M., Catalan, J., & Penuelas, J. (2016). Spatial and temporal trends of organic pollutants in vegetation from remote and rural areas. *Scientific reports*, 6(1), 1-10.

Borden, R. C., Daniel, R. A., LeBrun IV, L. E., & Davis, C. W. (1997). Intrinsic biodegradation of MTBE and BTEX in a gasoline-contaminated aquifer. *Water Resources Research*, 33(5), 1105-1115.

Bossi, R., Vorkamp, K., & Skov, H. (2016). Concentrations of organochlorine pesticides, polybrominated diphenyl ethers and perfluorinated compounds in the atmosphere of North Greenland. *Environmental Pollution*, 217, 4–10.

Busso, I. T., Tames, F., Silva, J. A., Ramos, S., Homem, V., Ratola, N., & Carreras, H. (2018). Biomonitoring levels and trends of PAHs and synthetic musks associated with land use in urban environments. *Science of the Total Environment*, 618, 93-100.

Chang, K. H., & Chen, C. H. (2009). MTBE concentration profiles near MTBE manufacturing plant: Modeling approach and modeling uncertainty. *Chemosphere*, 75(10), 1322-1328.

De la Torre, A., Barbas, B., Sanz, P., Navarro, I., Artinano, B., & Martínez, M. A. (2018). Traditional and novel halogenated flame retardants in urban ambient air: Gas-particle partitioning, size distribution and Health implication. *Science of the Total Environment*, 630, 154–163

Ferrey, M. L., Hamilton, M. C., Backe, W. J., & Anderson, K. E. (2018). Pharmaceuticals and other anthropogenic chemicals in atmospheric particulates and precipitation. *Science of the Total Environment*, 612, 1488–1497.

Genualdi, S., Harner, T., Cheng, Y., MacLeod, M., Hansen, K. M., van Egmond, R., ... & Lee, S. C. (2011). Global distribution of linear and cyclic volatile methyl siloxanes in air. *Environmental science & technology*, 45(8), 3349-3354.

Gwinn, M. R., & Vallyathan, V. (2006). Nanoparticles: health effects—pros and cons. *Environmental health perspectives*, 114(12), 1818-1825.

Hsieh, L. T., Yang, H. H., & Chen, H. W. (2006). Ambient BTEX and MTBE in the neighborhoods of different industrial parks in Southern Taiwan. *Journal of Hazardous Materials*, 128(2-3), 106-115.

Liu, B., Zhang, H., Yao, D., Li, J., Xie, L., Wang, X., ... Yang, B. (2015). Perfluorinated compounds (PFCs) in the atmosphere of Shenzhen, China: spatial distribution, sources and health risk assessment. *Chemosphere*, 138, 511–518.

Lopes, M., Russo, A., Monjardino, J., Gouveia, C., & Ferreira, F. (2019). Monitoring of ultrafine particles in the surrounding urban area of a civilian airport. *Atmospheric Pollution Research*, 10(5), 1454-1463.

Lyche, J. L., Rosseland, C., Berge, G., & Polder, A. (2015). Human health risk associated with brominated flame-retardants (BFRs). *Environment international*, 74, 170-180.

M., Ribeiro, L. C., Rizzetti, T. M., Martins, M. L., Adaime, M. B., Zanella, R., & Prestes, O. D. (2017). Evaluation of QuEChERS sample preparation for determination of avermectins residues in ovine muscle by HPLC-FD and UHPLC-MS/MS. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 28, 878-886.

Ma, W. L., Subedi, B., & Kannan, K. (2014). The occurrence of bisphenol A, phthalates, parabens and other environmental phenolic compounds in house dust: a review. *Current Organic Chemistry*, 18(17), 2182-2199.

Mastroianni, N., Postigo, C., Lopez de Alda, M., Viana, M., Rodriguez, A., Alastuey, A., ... Barcelo, D. (2015). Comprehensive monitoring of the occurrence of 22 drugs of abuse and transformation products in airborne particulate matter in the city of Barcelona. *Science of the Total Environment*, 532, 344–352.

Melymuk, L., Bohlin, P., Sáňka, O., Pozo, K., & Klánová, J. (2014). Current challenges in air sampling of semivolatile organic contaminants: sampling artifacts and their influence on data comparability. *Environmental science & technology*, 48(24), 14077-14091.

Moreels, D., Bastiaens, L., Ollevier, F., Merckx, R., Diels, L., & Springael, D. (2004). Evaluation of the intrinsic methyl tert-butyl ether (MTBE) biodegradation potential of hydrocarbon contaminated subsurface soils in batch microcosm systems. *FEMS microbiology ecology*, 49(1), 121-128.

Pal, A., He, Y., Jekel, M., Reinhard, M., & Gin, K. Y. H. (2014). Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle. *Environment international*, 71, 46-62.

Postigo, C., Lopez de Alda, M. J., Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Artinano, B., & Barcelo, D. (2009). Determination of drugs of abuse in airborne particles by pressurized liquid extraction and liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry. *Analytical chemistry*, 81(11), 4382-4388.



Qin, F., Zhao, Y. Y., Sawyer, M. B., & Li, X. F. (2008). Hydrophilic interaction liquid chromatography– tandem mass spectrometry determination of estrogen conjugates in human urine. *Analytical chemistry*, 80(9), 3404-3411.

Richardson, S. D., & Ternes, T. A. (2011). Water analysis: emerging contaminants and current issues. *Analytical chemistry*, 83(12), 4614-4648.

Subedi, B., Aguilar, L., Robinson, E. M., Hageman, K. J., Björklund, E., Sheesley, R. J., & Usenko, S. (2015). Selective pressurized liquid extraction as a sample-preparation technique for persistent organic pollutants and contaminants of emerging concern. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 68, 119-132.

Terzano, C., Di Stefano, F., Conti, V., Graziani, E., & Petroianni, A. (2010). Air pollution ultrafine particles: toxicity beyond the lung. *Eur Rev Med Pharmacol Sci*, 14(10), 809-821.

Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Postigo, C., de Alda, M. L., Barceló, D., & Artíñano, B. (2010). Drugs of abuse in airborne particulates in urban environments. *Environment international*, 36(6), 527-534.

Wang, D. G., Norwood, W., Alaei, M., Byer, J. D., & Brimble, S. (2013). Review of recent advances in research on the toxicity, detection, occurrence and fate of cyclic volatile methyl siloxanes in the environment. *Chemosphere*, 93(5), 711-725.

Wozniak, M. C., Solmon, F., & Steiner, A. L. (2018). Pollen rupture and its impact on precipitation in clean continental conditions. *Geophysical Research Letters*, 45(14), 7156-7164.

Xie, Z., Ebinghaus, R., Flöser, G., Caba, A., & Ruck, W. (2008). Occurrence and distribution of triclosan in the German Bight (North Sea). *Environmental Pollution*, 156(3), 1190-1195.

Zhang, X., Pandis, S. N., & Seinfeld, J. H. (2012). Diffusion-limited versus quasi-equilibrium aerosol growth. *Aerosol Science and Technology*, 46(8), 874-885.