

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ
(Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ)**



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΕΠΙΠΕΔΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΠΗΓΩΝ ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΩΝ
ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΤΟΥ
ΛΙΜΕΝΟΣ ΠΕΙΡΑΙΩΣ**

Ταβερναράκη Καλλιόπη

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2021

**UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

**POSTGRADUATE PROGRAM
ENVIRONMENTAL SCIENCES AND ENGINEERING**

ENVIRONMENTAL CHEMICAL PROCESSES LABORATORY (ECPL)



Master Thesis

**STUDY OF LEVELS AND SOURCES OF POLYCYCLIC AROMATIC
HYDROCARBONS AT PERAEUS PORT**

Tavernaraki Kalliopi

HERAKLION 2021

...στην οικογένειά μου...

Εξεταστική επιτροπή

Μιχαλόπουλος Νικόλαος (επόπτης)

Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Κανακίδου Μαρία

Καθηγήτρια, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Μπουγιατιώτη Κατερίνα

Ερευνήτρια Β, Ινστιτούτο Περιβαλλοντικής Έρευνας & Βιώσιμης Ανάπτυξης (IERSD), Εθνικό

Αστεροσκοπείο Αθηνών (NOA)

Ευχαριστίες

Η μεταπτυχιακή μου διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Νικόλαου Μιχαλόπουλου, στον οποίο θα ήθελα να εκφράσω τις βαθύτατες ευχαριστίες μου. Για μένα αποτελεί μεγάλη τιμή που με δέχθηκε στο εργαστήριο του, που με περιέβαλε με εμπιστοσύνη και για την καθοδήγηση που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια που ήμουν μέλος του εργαστηρίου.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά τα υπόλοιπα μέλη Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής, την Καθηγήτρια κα. Κανακίδου Μαρία (Πανεπιστήμιο Κρήτης) και την Ερευνήτρια Β' κα. Μπουγιατιώτη Κατερίνα (Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών), για τις εύστοχες παρατηρήσεις τους και τις πολύτιμες συμβουλές τους που συνέβαλαν στο τελικό αποτέλεσμα, καθώς και τα μέλη των εργαστηρίων τους, για το ευχάριστο κλίμα που είχε δημιουργηθεί και έκαναν πιο εύκολη την ενασχόληση στο εργαστήριο. Ειδικά θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτωρ Ειρήνη Τσιόδρα για την άριστη συνεργασία μας στο εργαστήριο και την πολύτιμη βοήθειά της, όποτε την χρειαζόμουν.

Επιπλέον θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω το Δρ. Κουβαράκη Γιώργο, για την πολύτιμη βοήθεια του σε ένα τμήμα των αποτελεσμάτων του μεταπτυχιακού μου (Εκτίμηση των πηγών εκπομπής των Πολυαρωματικών Υδρογονανθράκων με το στατιστικό εργαλείο PCA). Επιπροσθέτως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Γεώργιο Γρίβα για τις πολύτιμες πληροφορίες και την βοήθεια του, όσον αφορά ένα τμήμα της περαιτέρω επεξεργασίας των αποτελεσμάτων του μεταπτυχιακού μου (Εκτίμηση/ποσοτικός προσδιορισμός των πηγών εκπομπής των Πολυαρωματικών Υδρογονανθράκων με το στατιστικό εργαλείο PMF και διπαραμετρικά διαγράμματα συσχέτισης των συγκεντρώσεων EC και OC, με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου για την προέλευση των σωματιδίων PM_{2.5} κ.α). Τέλος, ευχαριστώ όλα τα μέλη της ομάδας του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών, που ασχολήθηκαν με την μελέτη της ποιότητας της Ατμόσφαιρας του λιμένου Πειραιά, οι οποίοι συνέλαβαν σημαντικά στα αποτελέσματα που προέκυψαν.

Καταληκτικά, Θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την στήριξή τους και την αγάπη τους τόσα χρόνια.

Βιογραφικό Σημείωμα

Προσωπικά στοιχεία

Όνομα: **Ταβερναράκη Καλλιόπη**

Ημερομηνία Γέννησης: 16 Απριλίου 1994, Ηράκλειο Κρήτης

Υπηκοότητα: Ελληνική

Στοιχεία Επικοινωνίας:
e-mail: pori_tavernaraki@yahoo.gr

Ακαδημαϊκό Υπόβαθρο

2018-παρόν **Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης «Επιστήμη και Μηχανική Περιβάλλοντος»:**
Εργαστήριο Χημικών και Περιβαλλοντικών Διεργασιών, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.

Τίτλος Πτυχιακής εργασίας: «Μελέτη πηγών και επιπέδων Πολυαρωματικών Υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα του λιμένος Πειραιά»

2013-2018

Πτυχίο Χημείας:

Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο. **(7.43/10)**

Τίτλος Πτυχιακής εργασίας: «Ιοντική Σύσταση Ατμοσφαιρικής Εναπόθεσης στον Σταθμό του Φινοκαλιά και στο Ηράκλειο».

Ερευνητική Εμπειρία

2017-παρόν Μέλος της ομάδας του εργαστηρίου «Χημικών και Περιβαλλοντικών Διεργασιών» του Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Κρήτης με επιβλέποντα καθηγητή τον κ. Νικόλαο Μιχαλόπουλο.

Εργασιακή Εμπειρία

07/2017-09/2017 Πρακτική Άσκηση στο Γενικό Χημείο του Κράτους, Ηράκλειο Κρήτης.

Διδακτική Εμπειρία

11/2016-01/2017 Εκπόνηση της « Πρακτικής Άσκησης Διδακτικής Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών » στο 3^ο Γενικό Λύκειο Ηρακλείου Κρήτης.

09/2018-12/2018

Βοηθός στο προπτυχιακό εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας II, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης. Υπεύθυνος καθηγητής Σαριδάκης Ιωάννης.

Ξένες Γλώσσες

Πολύ καλή γνώση Αγγλικών: Lower : Examination for the Certificate of Competency in English (ECCE), University of Michigan (2009).

Χειρισμός Η / Υ

1. Πρόγραμμα Πιστοποίησης Υπολογιστών (ECDL)
2. Πιστοποιητικό Πληροφορικής και Γνώσης Η/Υ από το τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Word, Excel, Internet, Power Point, Windows, Access, Microcal Origin

Τεχνικές Γνώσεις

Κατά την διάρκεια της Πτυχιακής Εργασίας σε Προπτυχιακό επίπεδο:

- 1) Ιοντική Χρωματογραφία (IC)

Κατά την διάρκεια της Πτυχιακής Εργασίας σε Μεταπτυχιακό επίπεδο:

- 1) Αέρια Χρωματογραφία – Φασματομετρία Μάζας (GC – MS)
- 2) Column Chromatography και Flash Column Chromatography
- 3) Dionex Accelerated Solvent Extraction (ASE)

Κατά την διάρκεια Εκπαίδευσης σε Μεταπτυχιακό επίπεδο στον Περιβαλλοντικό Σταθμό του Φινοκαλιά:

- 1) Nephelometer - ECO TECH
- 2) Magee Scientific - Aethalometer
- 3) Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)
- 4) Thermo Environmental Instruments – Gas Analyzers O₃ , NO_x , CO
- 5) Δειγματολήπτες Υψηλού και Χαμηλού Όγκου : Υγρής και Ξερής Εναπόθεσης και Αερολυμάτων

Σεμινάρια-Συνέδρια

1. 1^ο Επιστημονικό Συνέδριο της PANhellenic infrastructure for Atmospheric Composition and Climate ChAnge (PANACEA), Πανεπιστήμιο Κρήτης, **Ηράκλειο** 23-24 Σεπτεμβρίου 2019.

2. Πιστοποιητικό Επιμόρφωσης «Ειδικής Αγωγής και Εκπαίδευσης», Πανεπιστήμιο Αιγαίου, **Μυτιλήνη** 29/07/2019 – 29/02/2020.
3. 21^ο Συνέδριο Μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, **Ηράκλειο** 15-17 Μαΐου 2019.
4. **Poster Presentation:** 20^ο Συνέδριο Μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, **Ηράκλειο** 25-27 Ιουνίου 2018.
Τίτλος Παρουσίασης: «Ιοντική Σύσταση Ατμοσφαιρικής Εναπόθεσης στον Σταθμό του Φινοκαλιά και στο Ηράκλειο».
5. Σεμινάριο *Ασφάλεια Εργαστηρίου* IMBB-ITE, 7 Μαρτίου 2018, **Ηράκλειο**.
6. *Scientific Writing* workshop, Τμήμα Χημείας, **Ηράκλειο**, Μάρτιος 2018.
7. 19^ο Συνέδριο Μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, **Ηράκλειο** 2-4 Μαΐου 2017.
8. **Παρουσίαση Poster:** European Aerosol Conference – EAC 2020, August 31 – September 4.
Τίτλος Παρουσίασης: “The effect of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Greek urban environment”
9. **Παρουσίαση Poster:** 15th International Conference on Meteorology, Climatology and Atmospheric Physics COMECAP 2021 , May 16 – 19 2021. **(Abstract Accepted)**
Τίτλος Παρουσίασης: “Levels and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at Piraeus Port”

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) είναι οργανικά μόρια τα οποία αποτελούνται από δύο ή περισσότερους συμπυκνωμένους βενζοϊκούς δακτυλίους και χαρακτηρίζονται από πολύ καλά αναγνωρισμένα τοξικά και καρκινογόνα αποτελέσματα. Πρόκειται, επομένως, για προϊόντα ατελούς καύσης, σχηματίζονται κατά την καύση ή πυρόλυση οργανικής ύλης και παρά τον αντίκτυπό τους στην ανθρώπινη υγεία, οι εκτενείς μετρήσεις των ΠΑΥ λείπουν σαφώς στις ελληνικές αστικές περιοχές.

Σε αυτήν τη μελέτη, τα επίπεδα ΠΑΥ μετρήθηκαν σε εξήντα οκτώ (68) δείγματα κλάσματος αερολύματος $PM_{2.5}$ που συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια ενός έτους (Δεκέμβριος 2018 - Δεκέμβριος 2019) που πραγματοποιήθηκαν στον Πειραιά, το μεγαλύτερο λιμάνι της Ελλάδας και ένα από τα μεγαλύτερα λιμάνια στη Μεσογειακή περιοχή. Τα δείγματα $PM_{2.5}$ αναλύθηκαν για τους ΠΑΥ ακολουθώντας συγκεκριμένο πρωτόκολλο εκχυλίσεων και καθαρισμού των δειγμάτων, ενώ ακολούθησε ανάλυση μέσω αέριας χρωματογραφίας και ανίχνευση με φασματομετρία μάζας (GC-MS). Τέλος πραγματοποιήθηκε επεξεργασία των αποτελεσμάτων και ο ποσοτικός προσδιορισμός των ΠΑΥ έγινε με τη μέθοδο του εσωτερικού προτύπου (Internal Standard, IS).

Τριάντα τρία μέλη ΠΑΥ εντοπίστηκαν και διερευνήθηκαν τα επίπεδα και η μηνιαία και εποχική μεταβλητότητά τους. Η συγκέντρωση των ΠΑΥ ήταν σημαντικά υψηλότερη το χειμώνα, ειδικά κατά τη διάρκεια επεισοδίων έντονης ατμοσφαιρικής ρύπανσης, σε σύγκριση με το καλοκαίρι. Η μέση τιμή της συνολικής συγκέντρωσης των 33 μελών ΠΑΥ (Σ_{33} ΠΑΥ) τον χειμώνα ήταν $16,13 \text{ ng/m}^3$, ενώ το καλοκαίρι ήταν $2,51 \text{ ng/m}^3$. Στην περιοχή του Πειραιά παρατηρείται αυξημένη συγκέντρωση των ΠΑΥ τους καλοκαιρινούς μήνες του Ιουνίου και Ιουλίου, γεγονός το οποίο μπορεί να αποδοθεί στις τοπικές δραστηριότητες της λιμενικής περιοχής.

Για να σχηματισθεί μία πληρέστερη εικόνα σχετικά με το είδος των πηγών (τοπικές/περιοχικές) και τον εντοπισμό πιθανών περιοχών προέλευσης σωματιδίων, παρουσιάζονται διπαραμετρικά διαγράμματα συσχέτισης των συγκεντρώσεων EC και OC, με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου. Είναι εμφανής η επίδραση τόσο των άμεσα τοπικών πηγών, όσο και αυτών από την ευρύτερη λιμενική ζώνη στα δυτικά, με μεγαλύτερη ένταση τη θερμή περίοδο.

Επιπλέον προκειμένου να προσδιοριστούν οι πιθανές πηγές του κλάσματος των σωματιδίων $PM_{2.5}$ πραγματοποιήθηκαν συσχετίσεις Pearson μεταξύ του συνόλου των μελών ΠΑΥ και των υπολοίπων σωματιδιακών συστατικών που προκύπτουν από το κλάσμα των $PM_{2.5}$ σωματιδίων όπως τα ιόντα, τα μέταλλα και ο στοιχειακός και οργανικός άνθρακας, αλλά και τις συγκεντρώσεις των $PM_{2.5}$. Ακολούθησαν συσχετίσεις Pearson και με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τις δειγματοληψίες του χημικού ειδοταυτοποιητή αερολυμάτων - ACSM, που επικεντρώνεται στο κλάσμα των σωματιδίων PM_1 (οργανικό αερόλυμα (OA) και σωματιδιακά ιόντα όπως SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+) και του αιθαλομέτρου («μαύρος άνθρακας» από καύσεις βιομάζας και ορυκτά καύσιμα), αλλά και με άλλους αέριους ρυπαντές όπως τα NO_x . Οι συσχετίσεις αυτές

δίνουν πολύ χρήσιμες πληροφορίες για τις κοινές πηγές προέλευσης των ΠΑΥ με ορισμένα χημικά συστατικά που σχετίζονται ευρύτερα με πρωτογενείς εκπομπές καύσης.

Στη συνέχεια για να αποκτήσουμε ένα καλύτερο προφίλ των πηγών εκπομπής των αιωρούμενων σωματιδίων $PM_{2.5}$ χρησιμοποιήθηκαν κατάλληλα μοντέλα ποιοτικού (PCA) και ποσοτικού προσδιορισμού (PMF) των πηγών χημικών ενώσεων. Συγκεκριμένα οι ΠΑΥ Μεσαίου και Υψηλού Μοριακού βάρους ομαδοποιούνται με στοιχεία που προκύπτουν από διαδικασίες καύσεις όπως οι καύσεις βιομάζας και από άμεσες οδικές εκπομπές.

Οι ΠΑΥ είναι ενώσεις γνωστές για την μεταλλαξογόνο και καρκινογόνο δράση τους και ορισμένες από αυτές είναι βιοσυσσωρεύσιμες. Σημαντική είναι η εκτίμηση του παρατεταμένου κινδύνου για καρκινοπάθεια (ECR – excess cancer risk) από την καθημερινή εισπνοή των ΠΑΥ στα $PM_{2.5}$ σωματίδια στην ατμόσφαιρα του λιμένος. Ενώσεις όπως οι BaP, B(b)F, B(k)F, DBA, IPy και BaA βρέθηκαν ότι συνέβαλαν περισσότερο στις ισοδύναμες συγκεντρώσεις του BaP (BaP_{eq}). Ο εκτιμώμενος κίνδυνος για καρκινοπάθεια του πνεύμονα κατά τη διάρκεια ζωής από τις ενώσεις ΠΑΥ, στην ατμόσφαιρα του λιμένος Πειραιά είναι $65,6 \times 10^{-6}$ με βάση τον WHO και $0,83 \times 10^{-6}$ με βάση το CalEPA (ΟΕΗΗΑ).

Τέλος, τα επίπεδα των συγκεντρώσεων ΠΑΥ και B(a)P στο λιμάνι του Πειραιά συγκρίνονται με τα αντίστοιχα στο Θησείο της Αθήνας (2016 – 2018) και σε κάποιες παράκτιες περιοχές εντός Ελλάδος, Μεσογείου, Ευρώπης αλλά και Κίνας.

Λέξεις κλειδιά: Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες, Βένζο[a]πυρένιο, Πειραιάς, καύσεις βιομάζας, αερολύματα

ABSTRACT

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are organic molecules with two or more fused benzene rings characterized by well-recognized toxic and carcinogenic effects. These compounds originate mainly from incomplete combustion processes, are formed during the combustion or pyrolysis of organic matter and despite their impact on human health, extensive measurements of PAHs are clearly missing in the Greek urban areas.

In this study, PAHs levels were measured in sixty-eight (68) PM_{2.5} aerosol fraction samples collected throughout a year (December 2018 – December 2019) at Piraeus, the largest port in Greece and one of the largest ports in the Mediterranean region. PM_{2.5} samples were analyzed for PAHs according to a specific sample extraction and purification protocol, followed by gas chromatography analysis and mass spectrometry (GC-MS) detection. Finally, the results were processed and the PAHs were quantified using the Internal Standard (IS) method.

Thirty-three PAH members were identified and their levels and monthly and seasonal variability were investigated. The concentration of PAHs was significantly higher in winter, especially during intense air pollution events, compared to summer. The average value of the total concentration of 33 PAH members (Σ_{33} PAH) in winter was 16,13 ng/m³, while in summer it was 2,51 ng/m³. In the area of Piraeus, the concentration of PAHs was increased in summer, especially during June and July, a fact which can be attributed to the local activities of the port area.

To get a clear picture of the type of sources (local or regional) and to identify possible origins of particles, biparametric diagrams of the correlation of EC and OC concentrations with wind direction and speed are presented. The effect of both direct local sources and those from the wider port area to the west is evident, with greater intensity during the warm season.

Further-more, in order to determine the possible sources of the PM_{2.5} particle fraction, Pearson correlations were conducted between all PAH members and the other measured particulate components in the PM_{2.5} particle fraction such as Ions, Metals, Elemental and Organic Carbon and also the mass concentrations of PM_{2.5}. This was followed by Pearson correlations with the results of ACSM sampling, which focused on a fraction of PM1 particles (organic aerosol (OA) and particulate ions such as SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺) and Aethalometer sampling ("Black Carbon" from biomass combustion and fossil fuels), but also with other gaseous pollutants such as NO_x. These correlations provide very useful information on the common sources of PAHs with certain chemical constituents that are related to primary combustion emissions.

Afterwards, suitable qualitative (PCA) and quantitative assay (PMF) models are used to obtain a better profile of PM_{2.5} particulate emission sources. Specifically, medium and high molecular weight PAHs are grouped with data resulting from combustion processes such as biomass combustion and direct road emissions.

Moreover, PAHs are compounds known for their mutagenic and carcinogenic effects and some of them are bioaccumulative. The assessment of the excess cancer risk (ECR) during the daily inhalation of PAHs in PM_{2.5} particles in the port atmosphere is important. Compounds such as BaP, B(b)F, B(k)F, DBA, IPy and BaA were found to contribute the most to the equivalent concentrations of BaP (BaP_{eq}). The estimated risk of lung cancer during lifetime by PAH compounds in the atmosphere of the port of Piraeus is $65,6 \times 10^{-6}$ based on WHO and $0,83 \times 10^{-6}$ based on CalEPA (OEHHA).

To conclude, the levels of PAH concentrations in the port of Piraeus are compared with the levels in Thissio, Athens (2016 - 2018) and those in some coastal areas within Greece, Mediterranean, Europe and China.

Key words: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Benzo[a]pyrene, Piraeus, biomass burning, aerosols

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1	ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ	1
1.1	ΓΕΝΙΚΑ	1
1.2	ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	2
1.3	ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΚΛΑΣΜΑ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΩΝ	2
1.4	ΠΗΓΕΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	3
1.5	ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΗΝ ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ	4
2	ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ	6
2.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	6
2.2	ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΠΑΥ	7
2.3	ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	8
2.3.1	Διαλυτότητα	8
2.3.2	Τάση Ατμών	10
2.3.3	Σταθερά Henry	10
2.4	ΠΗΓΕΣ ΤΩΝ ΠΑΥ	11
2.4.1	Ανθρωπογενείς Πηγές	11
2.4.2	Φυσικές Πηγές	13
2.5	ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΤΩΝ ΠΑΥ	14
2.5.1	Αέρια – Σωματιδιακή κατανομή των ΠΑΥ	14
2.5.2	Κατανομή των ΠΑΥ κατά μέγεθος	15
2.5.3	Χημικές διεργασίες απομάκρυνσης των ΠΑΥ	16
2.5.4	Ξερή και Υγρή Εναπόθεση της σωματιδιακής φάσης των ΠΑΥ	16
2.6	ΠΑΥ ΚΑΙ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ	17
2.6.1	Γενικά	17
2.6.2	Βιολογική Δραστητικότητα	18
3	ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	20
4	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	21
4.1	ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ	21
4.1.1	Σημείο δειγματοληψίας	21
4.1.2	Δειγματοληψία και χημικές αναλύσεις	22
4.2	ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΠΑΥ	22
4.2.1	Υλικά	23
4.2.2	Εκχύλιση δειγμάτων	23
4.2.3	Διαχωρισμός Οργανικού Υλικού	24
4.3	ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΑΥ - ΔΙΑΣΦΑΛΙΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ –ΑΝΑΚΤΗΣΕΙΣ	26
4.3.1	Ποσοτικός προσδιορισμός	26

4.3.2	Ποσοτικός προσδιορισμός των ΠΑΥ	27
4.3.3	Ανάλυση Τυφλών Δειγμάτων	30
4.4	ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ	30
4.4.1	Αέρια Χρωματογραφία – Φασματογράφος μάζας με τετραπολικό αναλυτή (GC –MS)	30
4.4.2	Online χημική σύσταση με χρήση φασματομετρίας μάζας αερολυμάτων	33
4.4.3	Online μετρήσεις BC με χρήση αιθαλομέτρου πολλαπλού μήκους κύματος	34
5	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	35
5.1	Εισαγωγή	35
5.2	Μηνιαία και Εποχική Διακύμανση	36
6	ΜΕΤΕΩΡΟΛΟΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ	41
6.1	Εισαγωγή	41
6.2	Ροδογράμματα	43
7	ΣΥΣΧΕΤΙΣΕΙΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ	46
7.1	Συσχετίσεις με τα σωματιδιακά συστατικά και την συγκέντρωση $PM_{2.5}$	46
7.1.1	Συσχετίσεις των ΠΑΥ με τα Ιόντα ανά εποχή	46
7.1.2	Συσχετίσεις των ΠΑΥ με τα Μέταλλα ανά εποχή	49
7.1.3	Συσχετίσεις των ΠΑΥ με τον Στοιχειακό και Οργανικό άνθρακα ανά εποχή	51
7.1.4	Συσχετίσεις των ΠΑΥ με την συγκέντρωση των $PM_{2.5}$ ανά εποχή	52
7.2	Συσχετίσεις με τους αέριους ρύπους NO_x και τις παραμέτρους του ACSM και του Αιθαλομέτρου	53
7.2.1	Συσχετίσεις των ΠΑΥ με τους αέριους ρύπους NO_x Χειμώνας - Καλοκαίρι	53
7.2.2	Συσχετίσεις των ΠΑΥ με τις παραμέτρους του Αιθαλομέτρου Χειμώνας – Καλοκαίρι	54
7.2.3	Συσχετίσεις των ΠΑΥ με τις παραμέτρους του ACSM Χειμώνας – Καλοκαίρι	56
7.3	Συσχετίσεις των ΠΑΥ ομαδοποιημένων σε Μεσαίου και Υψηλού Μοριακού Βάρους και του $B(\alpha)$ Πυρενίου	58
8	ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΩΝ ΠΗΓΩΝ ΤΩΝ ΕΚΠΕΜΠΟΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΣΤΟ ΚΛΑΣΜΑΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ $PM_{2.5}$	60
8.1	Εισαγωγή	60
8.2	Εκτίμηση των πηγών των ενώσεων ΠΑΥ στο κλάσμα των σωματιδίων $PM_{2.5}$	61
9	ΠΙΘΑΝΟΤΗΤΑ ΚΑΡΚΙΝΟΠΑΘΕΙΑΣ ΣΧΕΤΙΖΟΜΕΝΗ ΜΕ ΠΑΥ	68
9.1	Εισαγωγή	68
9.2	Εκτίμηση της πιθανότητας καρκινοπάθειας	69
10	ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΕΠΙΠΕΔΩΝ ΤΩΝ ΠΑΥ ΤΟΥ ΛΙΜΕΝΟΣ ΠΕΙΡΑΙΑ ΜΕ ΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΟΥ ΘΗΣΕΙΟΥ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ ΚΑΙ ΜΕ ΠΑΡΑΚΤΙΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ	72
10.1	Σύγκριση των επιπέδων των ΠΑΥ στον Πειραιά με το Θησείο της Αθήνας	72
10.2	Σύγκριση των επιπέδων ΠΑΥ στον Πειραιά με παράκτιες περιοχές της Ελλάδος, Μεσογείου, Ευρώπης και Κίνας	75
11	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	79
12	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	82
13	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	90

1 ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

1.1 ΓΕΝΙΚΑ

Η ατμόσφαιρα περιβάλλει τον πλανήτη σαν ένα λεπτό στρώμα από αέρια και αιωρούμενα σωματίδια. Με τον όρο αιωρούμενα σωματίδια αναφερόμαστε σε κάθε σώμα, στερεό ή υγρό, εκτός του ύδατος, που βρίσκεται σε διασπορά και έχει διάμετρο μεγαλύτερη 0,002μm από και μικρότερη από περίπου 100μm. Οι κυριότερες διεργασίες στις οποίες συμμετέχουν τα σωματίδια στην ατμόσφαιρα περιλαμβάνουν αντιδράσεις με αέρια, συμπύκνωση ατμών και υδρατμών στην επιφάνεια τους, συσσωμάτωση μικρότερων σε μεγαλύτερα, ενσωμάτωση σε σταγονίδια νερού και τελικά κατακρήμνιση μέσω βαρύτητας ή μετά από ενσωμάτωση στις ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις (βροχές, χιόνια).

Μία σημαντική αρνητική επίπτωση των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας είναι η μείωση ορατότητας. Τα σωματίδια διασπείρουν (σκεδάζουν) κατά ένα μέρος το ηλιακό φως δημιουργώντας μια ατμόσφαιρα θολή (αιθαλομίχλη). Το φαινόμενο παρατηρείται έντονα σε περιοχές όπου παράγονται μεγάλες ποσότητες σωματιδίων, με χαρακτηριστικό παράδειγμα τα μεγάλα αστικά κέντρα στα οποία τα «επεισόδια φωτοχημικής ρύπανσης» είναι έντονα και με μεγάλη σχετικά συχνότητα. Η σκέδαση και η απορρόφηση του φωτός έχει άμεσα αποτελέσματα στο μικροκλίμα της περιοχής, μεταβάλλοντας το ποσό του ηλιακού φωτός που φτάνει τελικά στην επιφάνεια της Γης. Τα αιωρούμενα σωματίδια επιδρούν και έμμεσα στο κλίμα μέσω των συνεπειών τους στα σύννεφα, ενεργώντας ως πυρήνες συμπύκνωσης σύννεφων. Τα σωματίδια πιθανόν να οδηγούν σε υπερθέρμανση του κατώτερου στρώματος της ατμόσφαιρας (τροπόσφαιρα), εάν σε αυτή περιλαμβάνεται κυρίως στοιχειακός άνθρακας ο οποίος απορροφά ισχυρά στο ορατό. Τέλος, εκτός από την επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων στην ορατότητα και το κλίμα μιας περιοχής, έχουν σημαντικές επιδράσεις και στην υγεία.



Εικόνα 1.1. Αιθαλομίχλη στην Αθήνα. [Πηγή: Του Δ. Κρεμαστινού, Τα Νέα, 9/1/2014]

1.2 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Τα σωματίδια με διάμετρο $D > 2,5 \mu\text{m}$ (PM_{10}) ονομάζονται χονδρόκοκκα σωματίδια (coarse particles), ενώ εκείνα με διάμετρο $D < 2,5 \mu\text{m}$ χαρακτηρίζονται ως λεπτόκοκκα σωματίδια (fine particles). Συνήθως στη κατηγορία των λεπτών σωματιδίων περιλαμβάνεται το μεγαλύτερο μέρος του πλήθους των σωματιδίων και ένα μεγάλο μέρος της συνολικής μάζας (περίπου το 1/3 της μάζας για μη-αστικές περιοχές και το 1/2 αυτής για αστικές περιοχές).

Η κατηγορία των λεπτόκοκκων σωματιδίων ($\text{PM}_{2.5}$ και PM_1) μπορεί με τη σειρά της να διαχωριστεί σε τρεις μικρότερες κατηγορίες:

- Σωματίδια Συσσώρευσης (Accumulation)
- Σωματίδια Aitken
- Σωματίδια Πυρηνοποίησης (Nucleation) (Ultra – Fine)

Χαρακτηρισμός Σωματιδίων			Εύρος Αεροδυναμικής Διαμέτρου
Χονδρόκοκκα (Coarse)		PM_{10}	$\leq 10 \mu\text{m}$
Λεπτόκοκκα (Fine)	Συσσώρευσης (Accumulation)	$\text{PM}_{2.5}$	$\leq 2.5 \mu\text{m}$
		PM_1	$\leq 1 \mu\text{m}$
	Aitken	Ultra Fine	$\leq 0,1 \mu\text{m}$
	Πυρηνοποίησης (Nucleation)		$\geq 0.001 \mu\text{m}$

Εικόνα 2.2. Κατηγορίες Αιωρούμενων σωματιδίων ανάλογα με τη διάμετρο.

1.3 ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΚΛΑΣΜΑ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΩΝ

Το οργανικό κλάσμα (organic fraction) του αερολύματος είναι ιδιαίτερα πολύπλοκο και τουλάχιστον για ένα ποσοστό 80%, μη προσδιορίσιμο ως προς την ταυτότητα των οργανικών ενώσεων που το αποτελούν (Goldstein & Galbally, 2007). Οι ενώσεις, των οποίων η ταυτότητα έχει προσδιορισθεί, περιλαμβάνουν (Finlayson-Pitts & Pitts Jr 1999):

- κ-αλκάνια,
- iso/anteiso ισομερή των κ-αλκανίων,
- κ-αλκανοϊκά οξέα,
- στεράνια, πολυκυκλικά τριτερπάνια
- αλειφατικά δικαρβοξυλικά οξέα,
- διτερπενοϊκά οξέα και ρετένιο,
- αρωματικά πολυκαρβοξυλικά οξέα,

- ΠΑΥ και Νιτρο-ΠΑΥ,
- πολυκυκλικές αρωματικές κετόνες και κινόνες,
- στεροειδή,
- πολυχλωριωμένα διαφαινύλια (PCBs), οργανοχλωριωμένα παρασιτοκτόνα (OCPs),
- διβενζοδιοξίνες/διβενζοφουράνια (PCDD/DFs) και άλλες ενώσεις.

Επιπλέον, οι (Pandis et al., 1992) διέκριναν τρεις μηχανισμούς δημιουργίας δευτερογενούς αερολύματος:

- Συμπύκνωση των προϊόντων οξειδωσης από φωτοχημικές αντιδράσεις
- Προσρόφηση ημιπτητικών οργανικών ενώσεων (π.χ. αλκάνια, ΠΑΥ) σε υπάρχοντα σωματίδια
- Διάλυση δραστικών ατμών (π.χ. αλδεΐδες) στα σωματίδια εκείνα, όπου λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις

Η συνεισφορά των βιογενών υδρογονανθράκων, όπως τα μονοτερπένια, εκτός από το ισοπρένιο (Claeys et al., 2004), είναι σημαντική (10%) για τη δημιουργία δευτερογενούς αερολύματος (Engelhart et al., 2008), (Fehsenfeld et al., 1992), (Kavouras et al., 1999). Στο Los Angeles βρέθηκε ότι το τολουόλιο είναι υπεύθυνο κατά 19% για τη δημιουργία δευτερογενούς αερολύματος και άλλες αρωματικές ενώσεις κατά 46%, ενώ τα αλκάνια κατά 15% (Pandis et al., 1992). Σε μια σχετικά νεότερη μελέτη, καταβάλλεται προσπάθεια να διερευνηθεί η συνεισφορά των ημι πτητικών και μη πτητικών οργανικών ενώσεων, που εκπέμπονται απευθείας στην αέρια φάση από βενζινοκίνητα οχήματα, στη δημιουργία δευτερογενούς αερολύματος, στις οποίες περιλαμβάνονται τα κ-αλκάνια και οι ΠΑΥ και λιγότερο τα τερπενοειδή και οι άλλες ενώσεις (Schauer et al., 2002).

1.4 ΠΗΓΕΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Οι πηγές των αιωρούμενων σωματιδίων διακρίνονται σε φυσικές και ανθρωπογενείς.

Φυσικές πηγές

- Τα κύματα των ωκεανών (σταγονίδια που περιέχουν διάφορα άλατα, από την επίδραση του ανέμου στην επιφάνεια της θάλασσα (Ghahremaninezhad et al., 2016b).
- Οι εκρήξεις ηφαιστείων (Mills et al., 2016).
- Οι βιολογικές διεργασίες (σπόροι, γύρη, ιοί, βακτηρίδια) (Ziemba et al., 2016).
- Ο άνεμος που μεταφέρει χώμα, σκόνη, άμμο, οικοδομικά υλικά (Salvador et al., 2016).

- Προϊόντα φυσικής μετατροπής αερίου σε σωματίδιο (για παράδειγμα θειικά, από ενώσεις του θείου που εκπέμπομαι από την επιφάνεια του ωκεανού) (Liang et al., 2016).

Ανθρωπογενείς πηγές

- Βιομηχανικές δραστηριότητες: παραγωγή τσιμέντου, γύψου, χυτήρια μεταλλεύματος, θερμοηλεκτρικοί σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (Yang et al., 2016).
- Εξορυκτικές δραστηριότητες (Volkamer et al., 2006), κατασκευαστικές/οικοδομικές δραστηριότητες (Weber et al., 2007).
- Οι συσκευές οικιακής θέρμανσης (καλοριφέρ, τζάκια) (Weber et al., 2007).
- Τα πάσης φύσης μηχανοκίνητα τροχοφόρα οχήματα (κυρίως πετρελαιοκίνητα οχήματα και δίκυκλα δύο ταχυτήτων). Η συμμετοχή των τροχοφόρων οχημάτων οφείλεται, κυρίως, στην καύση του καυσίμου (Rogge et al., 1993), στη φθορά των ελαστικών (Thorpe & Harrison, 2008) και στην επαναιώρηση (G. Wang et al., 2006).
- Διάφορες καύσεις, όπως πυρκαγιές, αγροτικές δραστηριότητες, καύση κάρβουνου/λιθάνθρακα στις ψησταριές (Ghahremaninezhad et al., 2016a).
- Ενώ στο εσωτερικό περιβάλλον, εκτός των άλλων, ανθρωπογενούς προέλευσης πηγές αποτελούν το κάπνισμα και το μαγείρεμα (S. Wang et al., 2007).

1.5 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΗΝ ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ

Σε μία αστική περιοχή συνήθως η πυκνότητα κατοίκων ανά τετραγωνικό χιλιόμετρο είναι πολλαπλάσια μεγαλύτερη. Αυτός είναι ίσως ο σημαντικότερος λόγος που ώθησε τους ερευνητές εδώ και πολλά χρόνια να μελετήσουν τις πιθανές επιπτώσεις που ενδεχομένως να προκαλούν τα σωματίδια και δη αυτά που προέρχονται άμεσα ή έμμεσα από ανθρωπογενείς δραστηριότητες.

Η σωματιδιακή ρύπανση σε μια αστική περιοχή δεν είναι μονάχα ένα πρόβλημα αισθητικής εξαιτίας της καλούμενης «αιθαλομίχλης» που δημιουργείται, αλλά και ένα σημαντικό θέμα που αφορά την ανθρώπινη υγεία. Τα σημαντικότερα προβλήματα υγείας που μπορούν να προκαλέσουν τα αιωρούμενα σωματίδια είναι η μείωση της δυνατότητας αναπνευστικής λειτουργίας, την αύξηση των συμπτωμάτων στην αναπνευστική οδό (βήχας, μείωση αναπνοής, επεισόδια άσθματος), όπως επίσης χρόνιες πνευμονικές παθήσεις, καρδιοαγγειακές ασθένειες και τέλος, καρκίνο των πνευμόνων. Από τα σωματίδια της ατμόσφαιρας, τα πλέον επικίνδυνα για τον ανθρώπινο οργανισμό είναι τα λεπτά (fine) και τα υπέρλεπτα (ultrafine) σωματίδια καθώς αυτά έχουν πολύ μικρή διάμετρο που τα καθιστά ικανά να διεισδύσουν, μέσω της διαδικασίας

της αναπνοής, βαθιά στις κυψελίδες του ανθρώπινου πνεύμονα, δημιουργώντας έτσι μια σειρά από προβλήματα υγείας. Τα σωματίδια αυτά σήμερα παράγονται από τις καύσεις για την κίνηση τροχοφόρων οχημάτων και από άλλες ανθρωπογενείς δραστηριότητες.

Ωστόσο δεν είναι μονάχα το πλήθος των σωματιδίων σε ένα συγκεκριμένο εύρος διαμέτρου που είναι σημαντικό, αλλά και η χημική σύσταση του αερολύματος. Η χημική σύσταση είναι εκείνη που καθορίζει κατά κύριο λόγο το πώς θα αντιδράσει ένα ανθρώπινο όργανο ή σημείο όταν έρθει σε επαφή με τα σωματίδια. Είναι γνωστό ότι πολλά σωματίδια λειτουργούν ως μεταφορείς άλλων σωματιδίων ή αερίων χημικών ουσιών τα οποία απορροφώνται ή προσροφώνται στο αρχικό σωματίδιο. Αυτά τα μεταφερόμενα χημικά είδη μπορούν υπό προϋποθέσεις να λειτουργήσουν ως ενεργοποιητές για την πρόκληση ποικίλων προβλημάτων υγείας.

Συνοψίζοντας λοιπόν μπορούμε με βάση τις έρευνες που έχουν γίνει να πούμε ότι η μακροχρόνια εισπνοή σωματιδίων είναι δυνατόν να προκαλέσει καρδιαγγειακά, αναπνευστικά και πνευμονικά νοσήματα (άσθμα, πνευμοκονίαση) και καρκινογενέσεις, ενώ αερολύματα που περιέχουν οργανικές ενώσεις προκαλούν πολλές φορές αλλεργικές παθήσεις (Pope et al., 1995), (DCCT, 1993), (Schwartz et al., 1999), (Pekkanen et al., 1997), (Roemer et al., 1993). Όλα αυτά μας κάνουν να διαπιστώσουμε τη σημαντική επίδραση των αερολυμάτων στην δημόσια υγεία (Walters et al., 1994).

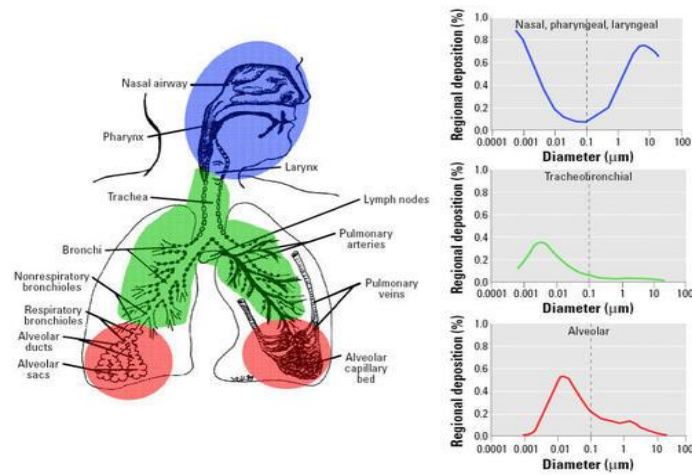
Οι μηχανισμοί απομάκρυνσης των σωματιδίων από το ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο κατηγορίες που δρουν ανταγωνιστικά (ICRP, 1994, EPA, 2002).

1. Μεταφορά σωματιδίων

Τα σωματίδια μεταφέρονται προς το γαστρεντερικό σύστημα και τους λεμφαδένες αλλά και από το ένα μέρος του αναπνευστικού συστήματος σε άλλο. Η μεταφορά πραγματοποιείται με το στρώμα βλέννας, τη λειτουργία των βλεφαρίδων και τη δράση των μακροφάγων κυττάρων.

2. Απορρόφηση στο αίμα

Αναφέρεται στη μεταφορά των συστατικών των σωματιδίων ή και των ίδιων των σωματιδίων στο αίμα. Πραγματοποιείται σε δύο γενικά στάδια, την διάσπαση των σωματιδίων σε συστατικά και την ανάληψη τους – διάλυση στο αίμα (ICRP, 1994).



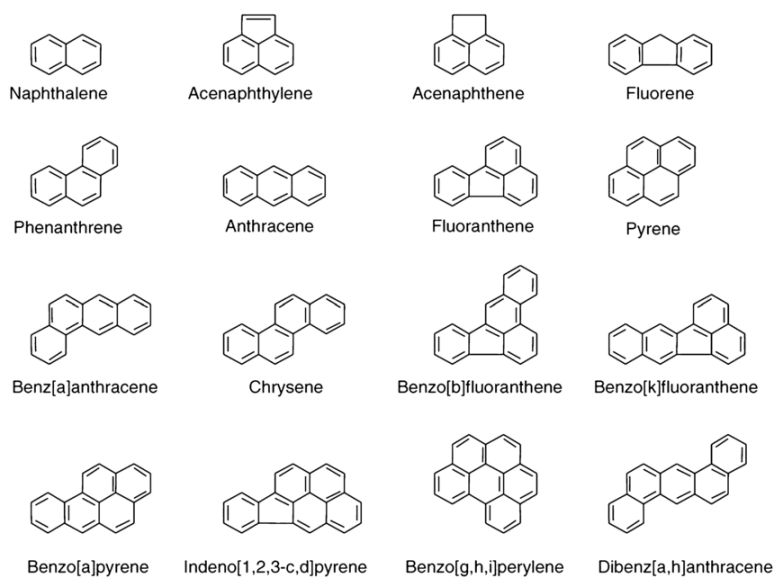
Εικόνα 1.3. Η επίδραση της διαμέτρου των αιωρούμενων σωματιδίων στον ανθρώπινο οργανισμό [Πηγή: (Oberdörster et al., 2005)].

2 ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες, ΠΑΥ (PAHs – Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) είναι οι οργανικές ενώσεις οι οποίες αποτελούνται από δύο ή περισσότερους συμπυκνωμένους βενζοϊκούς δακτυλίους (Schwarzenbach et al. 2005). Οι ΠΑΥ και τα ετεροατομικά παράγωγά τους (νιτρο-ΠΑΥ, οξυ-ΠΑΥ κτλ), έχουν γίνει αντικείμενο συνεχούς έρευνας. Πρόκειται, για προϊόντα ατελούς καύσης, σχηματίζονται κατά την καύση ή πυρόλυση οργανικής ύλης, απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα σαν συστατικά πολύπλοκων μιγμάτων οργανικών ενώσεων και απαντώνται στην αέρια φάση (υψηλής πτητικότητας με δύο δακτυλίους), ως ημιπτητικές ενώσεις 3-4 δακτυλίων κατανεμημένων μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης και ως στερεά προσροφημένοι ή απορροφημένοι στην επιφάνεια εισπνεύσιμων σωματιδίων (Finlayson-Pitts & Pitts Jr 2000).

Δεκαέξι μέλη ΠΑΥ έχουν χαρακτηριστεί ως ρυπαντές άμεσης προτεραιότητας (priority pollutants) από την Υπηρεσία Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών (USEPA, 2003) και έχουν επιλεγεί να συμπεριλαμβάνονται στη λίστα διότι χαρακτηρίζονται περισσότερο ύποπτα και επιζήμια από άλλα μέλη και παρουσιάζουν βλαβερές επιδράσεις που είναι αντιπροσωπευτικές εν γένει των μελών ΠΑΥ, υπάρχει μεγαλύτερη πιθανότητα έκθεσης σε αυτά τα μέλη σε σύγκριση με άλλα, παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα και περισσότερες λεπτομέρειες είναι διαθέσιμες για τα συγκεκριμένα μέλη.



Εικόνα 2.3. Συντακτικός τύπος και ονομασία των 16 μελών ΠΑΥ άμεσης προτεραιότητας κατά την ΕΡΑ. [Πηγή: (Lee et al., 2005)].

Όσον αφορά την Νομοθεσία, που έχει οριστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Ε.) για τα όρια των συγκεντρώσεων των Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων, το Βένζο(α)πυρένιο (BaP) χρησιμοποιείται ως δείκτης των ΠΑΥ. Επομένως, με βάση τις τιμές του BaP βγαίνει ένα συμπέρασμα για την συνολική ποσότητα των ΠΑΥ. Παρατηρείται ότι σύμφωνα με την Ε.Ε. η ποσότητα του BaP δεν πρέπει να ξεπερνά 1 ng/m^3 σε ετήσια κλίμακα (σύμφωνα με την οδηγία 2008/50ΕΚ).

2.2 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΠΑΥ

Οι ΠΑΥ σχηματίζονται κάθε φορά που ενώσεις με άνθρακα και υδρογόνο θερμαίνονται σε θερμοκρασίες πάνω από 700°C , όπως συμβαίνει κατά τις διαδικασίες πυρόλυσης ή ατελούς καύσης. Η συγκεκριμένη κάθε φορά θερμοκρασία επηρεάζει το μίγμα των ΠΑΥ που θα σχηματιστεί (Wild & Jones, 1995). Ο μηχανισμός (ή οι μηχανισμοί) σχηματισμού των ΠΑΥ κατά την ατελή καύση οργανικών υλών δεν έχει πλήρως ερμηνευθεί, παρόλα αυτά πιστεύεται ότι πρόκειται για συνδυασμό δύο αντιδράσεων, πυρόλυσης και πυροσύνθεσης. Σε υψηλές θερμοκρασίες, οι οργανικές ενώσεις διασπώνται, μερικά, σε μικρότερα ασταθή προϊόντα (πυρόλυση), κυρίως δραστικές ρίζες με μικρό χρόνο ζωής, τα οποία επανασυνδέονται, για να σχηματίσουν μεγαλύτερους και σχετικά σταθερότερους αρωματικούς υδρογονάνθρακες (πυροσύνθεση) (Mastral & Carboqui, 1999).

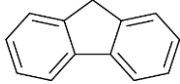
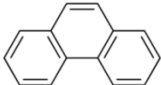
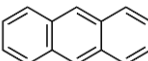
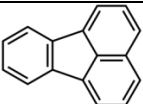
2.3 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

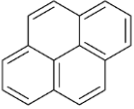
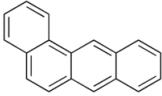
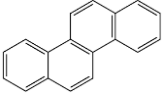
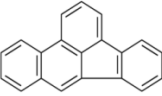
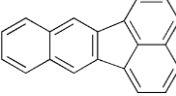
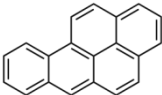
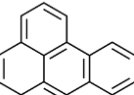
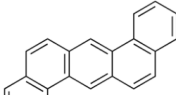

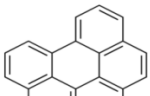
Οι ΠΑΥ, με εξαίρεση κάποια υδρογονωμένα παράγωγα, είναι στερεές ενώσεις σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, παρουσιάζουν υψηλά σημεία τήξεως και βρασμού και έχουν πολύ μικρή διαλυτότητα στο νερό. Στην συνέχεια αναφέρονται οι κυριότερες ιδιότητές τους.


2.3.1 Διαλυτότητα

Οι ΠΑΥ παρουσιάζουν πολύ μικρή διαλυτότητα στο νερό, λόγω της απουσίας πολικού υποκαταστάτη στο μόριο τους. Γενικά η διαλυτότητά τους εξαρτάται από τον αριθμό ατόμων άνθρακα, τον όγκο και το μήκος του μορίου. Έτσι η διαλυτότητα μειώνεται καθώς αυξάνεται ο αριθμός των βενζολικών δακτυλίων. Τα μόρια με 2 και 3 δακτυλίους έχουν μεγαλύτερη διαλυτότητα (για παράδειγμα το Nap με διαλυτότητα 31 mg/L στους 25°C), από τα μόρια που απαρτίζονται από 3 και 4 δακτυλίους (το Fluo με διαλυτότητα 0.26 mg/L). Τα μόρια με μεγαλύτερο αριθμό βενζολικών δακτυλίων έχουν πολύ μικρή διαλυτότητα (το BaP με διαλυτότητα 0.0038 mg/L). Στον πίνακα 1. παρουσιάζονται οι τιμές της διαλυτότητας για τα κυριότερα μέλη.

Οι παράμετροι εκείνες που επηρεάζουν την διαλυτότητα είναι κυρίως η θερμοκρασία, η αλατότητα και η ύπαρξη άλλων οργανικών ενώσεων. Η αύξηση της θερμοκρασίας, καθώς και η ύπαρξη άλλων οργανικών ενώσεων στην υδατική φάση, αυξάνει τη διαλυτότητα των ΠΑΥ. Αντίθετα, η αύξηση της αλατότητας επιφέρει σημαντική μείωση.

Όνομασία (Συντομογραφία)	Δομή	Μοριακό Βάρος	Σημείο Τήξης ^a	Σημείο βρασμού ^b	Log p ^o _L (torr) 20°C ^c	Διαλυτότητα μg/L ^d
Fluorene (Fl)		166,23	116	295	-2,72	31.700
Phenanthrene (Phe)		178,2	101	339	-3,5	1.290
Anthracene (An)		178,2	216,2	340	-3,53	73
Fluoranthene (Flu)		202,3	111	375	-4,54	260

Pyrene (Py)		202,3	156	360	-4,73	135
Benzo(a)anthracene (BaA)		228,3	160	435	-6,02	14
Chrysene (Chr)		228,3	255	448	-6,06	2
Benzo(b)fluoranthene (BbF)		252,33	168	481	-5,22	14 ^c
Benzo(k)fluoranthene (BkF)		252,33	217	481	-7,13	4,3 ^c
Benzo(a)pyrene (BaP)		252,33	175	495	-7,33	0,05
Benzo(e)pyrene (BeP)		252,31	178,7	493	-7,37	3,8
Dibenzo(ah)anthracene (DBA)		278,35	267	524	-10 ^c	0,5
Indeno(1,2,3-cd)perylene (IP)		276,34	163	530	-10 ^c	0,5 ^c
Benzo(ghi)perylene (BghiP)		276,34	277	525	-9,35	0,3

Coronene (Cor)		300,36	439	590	-12,43	0,1
-------------------	---	--------	-----	-----	--------	-----

Πίνακας 2.1. Δομή, Εμπειρική Ονομασία (Συντομογραφία), Μοριακό Βάρος, Σημείο Τήξης και Βρασμού, Διαλυτότητα και Τάση ατμών των κυριότερων PAHs.

a,b,d [Πηγή: Finlayson-Pitts and Pitts Jr (1999)]

c [Πηγή: Pankow and Bidleman, 1992, e: USEPA, 1987; f: ATSDR, 1990]

2.3.2 Τάση Ατμών

Οι ΠΑΥ ανήκουν στην κατηγορία των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων (SOCs) και η τάση ατμών τους είναι αντιστρόφως ανάλογη με τον αριθμό των αρωματικών δακτυλίων που απαρτίζουν το μόριο τους. Το εύρος τιμών τους είναι παρόμοιο με αυτό των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (PCBs), ενώ παρουσιάζουν μικρότερες τιμές σε σχέση με τους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες με τον ίδιο αριθμό άνθρακα. Η τάση ατμών του Nap και του Cor είναι 10.4 και $2.0 \cdot 10^{-10}$ Pa, αντίστοιχα. Εξαιτίας της μικρής τιμής πτητικότητας, οι τιμές της τάσεως ατμών για τα μέλη ΠΑΥ είναι γενικά δύσκολο να προσδιοριστούν πειραματικά.

2.3.3 Σταθερά Henry

Οι ΠΑΥ παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές H με τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), ενώ είναι πολύ μικρότερες από τις τιμές H των αλειφατικών υδρογονανθράκων με αντίστοιχο μοριακό βάρος. Σε γενικές γραμμές η σταθερά Henry των ΠΑΥ μειώνεται σημαντικά με την αύξηση του μοριακού βάρους. Η σταθερά H για το Nap και το BaP είναι 0.42 Atm L/mol και 0.00074 Atm L/mol, αντίστοιχα.

Οι παράμετροι εκείνες που επηρεάζουν τη διαλυτότητα και την τάση ατμών των ενώσεων αυτών, επηρεάζουν και τη σταθερά Henry. Η σταθερά H των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων είναι πολύ ευαίσθητη στη μεταβολή της θερμοκρασίας και αυξάνει περίπου 10 φορές στη θερμοκρασιακή μεταβολή 25°C. Σε γενικές γραμμές, η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την H, η αύξηση της αλατότητας προκαλεί μείωση, ενώ η παρουσία άλλων οργανικών ενώσεων επιφέρει αύξηση H.

2.4 ΠΗΓΕΣ ΤΩΝ ΠΑΥ

2.4.1 Ανθρωπογενείς Πηγές

Οικιακές εκπομπές

Οι οικιακές εκπομπές σχετίζονται κυρίως με καύσεις γαιάνθρακα, πετρελαίου, γκαζιού ή άλλων οργανικών ουσιών, όπως καπνός ή ψητό κρέας από ψησταριές. Επιπλέον, το ξύλο και υπολείμματα φυτικών και αγροτικών διεργασιών, χρησιμοποιούνται εκτενώς για το μαγείρεμα στις αναπτυσσόμενες χώρες, σύμφωνα με αναφορές από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO, 2002), ο οποίος εκτιμά ότι πάνω από το 75% των ανθρώπων στην Κίνα, Ινδία και τη νοτιοανατολική Ασία και το 50-75% των κατοίκων σε μέρη της νότιας Αμερικής και Αφρικής, χρησιμοποιούν τα συγκεκριμένα υλικά για το καθημερινό μαγείρεμα. Σε μια σχετικά πρόσφατη μελέτη επίδρασης που έχει η καύση ξύλου στις οικίες στα επίπεδα των ΠΑΥ, βρέθηκε ότι η μεσαία τιμή συγκέντρωσης του BaP ήταν 3 έως 5 φορές υψηλότερη, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα επίπεδα ΠΑΥ στο εξωτερικό περιβάλλον, ενώ ξεπερνούσε κατά πολύ (5 φορές περισσότερο) το θεσπισμένο ημερήσιο όριο για το συγκεκριμένο μέλος (0.1 ng/m^3) στη Σουηδία (Gustafson et al., 2008). Ο ρυθμός εκπομπής των ΠΑΥ κατά την οικιακή θέρμανση επηρεάζεται πολύ από τη φύση του καυσίμου (τύπος ξύλου, παρουσία φυλλώματος) και τις συνθήκες καύσης, όπως η θερμοκρασία, υγρασία και η διαθεσιμότητα οξυγόνου (Simoneit, 1984). Επιπροσθέτως, έχει αναφερθεί ότι στην επιβραδυνόμενη καύση εκπέμπεται 4-5 φορές μεγαλύτερη ποσότητα ΠΑΥ.

Αξίζει σε αυτό το σημείο να αναφερθεί ότι παρατηρούνται μεγάλες γεωγραφικές μεταβλητότητες στις οικιακές εκπομπές των ΠΑΥ εξαιτίας των κλιματικών διαφορών και των διαφορετικών συστημάτων θέρμανσης, όμως οι εκπομπές από αυτές τις πηγές μπορεί να είναι μείζονος ανησυχίας για την ανθρώπινη υγεία, εξαιτίας της εξάπλωσης τους στο περιβάλλον εσωτερικών χώρων.

Κινητές πηγές

Οι κινητές πηγές περιλαμβάνουν εκπομπές από οχήματα, αεροσκάφη, πλοία, τρένα και λοιπού μηχανολογικού εξοπλισμού. Οι εκπομπές των ΠΑΥ από αυτές τις πηγές εξαρτώνται από τον τύπο της μηχανής, την ηλικία και το είδος λειτουργίας τους, τον τύπο του καυσίμου και την ποιότητα του (π.χ. αρωματικότητα), τη συσσώρευση των ΠΑΥ στα λιπαντικά, την καύση των λιπαντικών και τον τύπο της οδήγησης, συμπεριλαμβανομένης της ψυχρής εκκίνησης τους και τον έλεγχο των εκπομπών τους. Τα πετρελαιοκίνητα οχήματα έχουν περισσότερες εκπομπές σωματιδιακών ΠΑΥ απ' ό,τι των βενζινοκίνητων οχημάτων χωρίς τη χρήση καταλύτη και βρίσκονται στο εκχυλίσμο κλάσμα του διαλύτη. Η χρήση καταλυτικών μετατροπών δείχνει να έχει

αξιοσημείωτη συνεισφορά στη μείωση των συγκεντρώσεων των ΠΑΥ στα αέρια των εξατμίσεων. Ο συνολικός ρυθμός εκπομπής ΠΑΥ ήταν 25 φορές χαμηλότερος στα οχήματα που είναι εξοπλισμένα με καταλυτικό μετατροπέα (Rogge et al., 1993). Σε αστικές περιοχές με έντονη κυκλοφοριακή συμφόρηση από οχήματα που διανύουν σύντομες διαδρομές, παρατηρούνται αυξημένες εκπομπές ΠΑΥ (Ringuet et al., 2012).

Τρένα, αεροπλάνα και πλοία επίσης, συνεισφέρουν σημαντικά στις κινητές πηγές των ΠΑΥ. Η κύρια πηγή εκπομπών ΠΑΥ στις μεταφορές με τρένο είναι η χρήση του πετρελαίου και των πετρελαιο-ηλεκτρικών ατμομηχανών. Επίσης, ατμομηχανές που λειτουργούν με καύση γαιάνθρακα και συνήθως χρησιμοποιούνται στις αναπτυσσόμενες χώρες, ενδέχεται να συνεισφέρουν στις εκπομπές αυτές. Οι εκπομπές των ΠΑΥ από τα αεροσκάφη εξαρτώνται από την σύσταση των καυσίμων (πητικότητα) και από τις ρυθμίσεις ισχύος του κινητήρα, ενώ το αποτύπωμα των ΠΑΥ από τις εξατμίσεις των αεροσκαφών είναι συγκρίσιμο με αυτό των πετρελαιοκίνητων μηχανών.

Σύμφωνα με τη μελέτη Lloyds Marine Exhaust Emissions Research, μετρήθηκε κάθε μέλος ΠΑΥ από διάφορα πλοία, χρησιμοποιώντας θαλάσσια αποστάγματα και καύσιμα από αποθήκες και αναφέρθηκαν εκπομπές για το BaP 0.02-0.65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Επιπροσθέτως, το γονοτοξικό DBA αναφέρθηκε ότι ανιχνεύεται στις εξατμίσεις, με συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από $<0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ μέχρι πάνω από $3.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Επιπλέον, υψηλότερα επίπεδα ΠΑΥ μετρήθηκαν σε βοηθητικές μηχανές που λειτουργούν σε χαμηλές στροφές (κατά τη διάρκεια αποβίβασης) του κυρίως κινητήρα ενός πλοίου (Cooper, 2001), ενώ αναμένεται ότι οι εκπομπές των ΠΑΥ από μεγαλύτερα πλοία ενδέχεται να συνεισφέρουν σημαντικά στις συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα και εξαρτώνται επιπλέον από τις γεωγραφικές συνθήκες των τοπικών λιμανιών και τις διαδρομές των πλοίων.

Εκτός από τις εκπομπές καύσεων που σχετίζονται με τις μεταφορές, υπάρχουν πρόσθετες εκπομπές ΠΑΥ, εξαιτίας της τριβής των ελαστικών, από την επιφάνεια του οδοστρώματος και των επενδύσεων των φρένων, όπου το μέγεθος τους είναι πολύ δύσκολο να προσδιοριστεί (Boulter PG, 2005). Κυρίαρχα μέλη ΠΑΥ στα πέλματα των ελαστικών είναι το Fluo, Py, BghiP και Cor.

Βιομηχανικές εκπομπές

Οι κυριότερες βιομηχανικές πηγές των ΠΑΥ περιλαμβάνουν την πρωτογενή παραγωγή αλουμινίου, την παραγωγή οππάνθρακα (ως μέρος της παραγωγής σίδηρου ή χάλυβα), τη διατήρηση ξύλου, την αποτέφρωση των απορριμμάτων, την κατασκευή τσιμέντου, πετροχημικών και συναφών βιομηχανιών, την κατασκευή ασφάλτου, την κατασκευή ελαστικών και των εργοστασίων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (Ravindra et al., 2008). Εκτός των παραπάνω

πηγών, εργοστάσια που χρησιμοποιούν αργό πετρέλαιο έχουν τους υψηλότερους ρυθμούς εκπομπής ΠΑΥ και ειδικότερα BaP. Τα ενδεικτικά μέλη ΠΑΥ που αφορούν εργοστάσια παραγωγής τσιμέντου, ήταν το Ace, Acy, An (3 δακτυλίων), ενώ όσον αφορά τον βιομηχανικό αποτεφρωτή αποβλήτων, ανιχνεύτηκαν IP και Chr. Εκτιμώντας τα ακόλουθα, μέλη ΠΑΥ 4 και 5 δακτυλίων (BaP, BaA, Per, BeP, DBA) ανιχνεύτηκαν σε οκτώ είδη βιομηχανικών μονάδων, ενώ οι συντελεστές εκπομπής τους επηρεάζονται από το εισερχόμενο καύσιμο, την κατασκευαστική διαδικασία και τις συσκευές ελέγχου αέριας ρύπανσης.

Αγροτογεωργικές πηγές

Η καύση βιομάζας αποτελεί κοινή καλλιεργητική μέθοδο για την απόρριψη υπολειμμάτων και την προετοιμασία της γης, παρόλα αυτά είναι γνωστό ότι αποτελεί πηγή ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα. Οι αγροτικές πηγές περιλαμβάνουν καύση αποκαλαμιδίων, ευρεία καύση της βλάστησης σε βαλτώδη εδάφη με σκοπό την αναγέννηση του εδάφους και την ευρεία καύση φρύγανων και αγρωστωδών. Όλες αυτές οι διεργασίες συμμετέχουν στην καύση οργανικών υλικών κάτω από βέλτιστες συνθήκες καύσης, οπότε αναμένεται ότι παράγεται σημαντική ποσότητα ΠΑΥ (Freeman & Cattell, 1990). Σε πολλές ανεπτυγμένες χώρες έχουν θεσπιστεί νόμοι ελέγχου αυτών των διεργασιών, όμως δεν ισχύει το ίδιο στις αναπτυσσόμενες, όπου η καύση βιομάζας φαίνεται να είναι κυρίαρχη και εξαιτίας της αβεβαιότητας των παραγόντων καύσης και της φύσης αυτών των διεργασιών, οι εκπομπές των ΠΑΥ είναι πολύ δύσκολο να ποσοτικοποιηθούν. Παρόλα αυτά, συμβάλουν σημαντικά στα επίπεδα των ΠΑΥ σε διάφορες περιοχές και υπόκεινται σε διεργασίες παρατεταμένης μεταφοράς τους μέσω των αερίων μαζών.

2.4.2 Φυσικές Πηγές

Οι επίγειες πηγές περιλαμβάνουν τις μη ανθρωπογενείς καύσεις σε δάση, καλλιέργειες και βαλτότοπους εξαιτίας επεισοδίων κεραυνών. Οι εκρήξεις ηφαιστειών επίσης συνεισφέρουν σε εκπομπές ΠΑΥ, αλλά δεν υπάρχουν δεδομένα που να συσχετίζουν τις εκπομπές αυτές με αντίστοιχες ποσότητες στην ατμόσφαιρα. Οι (Wild & Jones, 1995) εκτίμησαν ότι οι συνεισφορές αυτών των πηγών στο σύνολο των ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα ενδέχεται να είναι ασήμαντες. Στη φύση, οι ΠΑΥ μπορούν να σχηματίζονται με τρεις τρόπους:

- Πυρόλυση οργανικού υλικού κάτω από υψηλή θερμοκρασία
- Διαγένεση ιζηματογενούς οργανικού υλικού κάτω από χαμηλά ή μέτρια επίπεδα θερμοκρασιών, προς το σχηματισμό ορυκτών καυσίμων
- Άμεση βιοσύνθεση από μικρόβια και φυτά

2.5 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΤΩΝ ΠΑΥ

Οι ΠΑΥ, όπως αναφέρθηκε, ανήκουν στην κατηγορία των ημιπτητικών ενώσεων, επομένως στην ατμόσφαιρα θα κατανέμονται μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης. Η κατανομή αυτή είναι καθοριστική για την τύχη τους στο περιβάλλον, αφού ρυθμίζει τις διεργασίες ξηρής και υγρής εναπόθεσης, καθώς και τις διεργασίες μεταφοράς και καταστροφής.

2.5.1 Αέρια – Σωματιδιακή κατανομή των ΠΑΥ

Η αέρια/σωματιδιακή κατανομή περιγράφεται στην περίπτωση των ΠΑΥ από τον συντελεστή K_p (σταθερά αέριας/σωματιδιακής κατανομής) σύμφωνα με την εξίσωση:

$$K_p = F * (TSP) / A \quad 2.1$$

Όπου TSP είναι η συγκέντρωση των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, ενώ F και A οι συγκεντρώσεις της ένωσης στην αέρια και σωματιδιακή φάση αντίστοιχα.

Η αέρια/σωματιδιακή κατανομή εξαρτάται από ένα πλήθος παραγόντων, συμπεριλαμβανόμενων της τάσης ατμών της ένωσης, τον αριθμό και το μέγεθος των σωματιδίων, την θερμοκρασία του περιβάλλοντος και τη χημική συγγένεια της προσροφώμενης ένωσης με τη φύση του υλικού των σωματιδίων.

Τα μικρότερου μοριακού βάρους μέλη μέχρι το φαινανθρένιο (2 δακτύλιοι), βρίσκονται κυρίως στην αέρια φάση, ενώ οι ΠΑΥ μεγαλύτερου μοριακού βάρους από το χρυσένιο και έπειτα (5-7 δακτύλιοι), βρίσκονται σχεδόν αποκλειστικά στην σωματιδιακή φάση. Τα ενδιάμεσα μέλη με 3 και 4 δακτυλίους κατανέμονται μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης.

PAHs	Κατανομή στην Ατμόσφαιρα
Acenaphthylene (Acy)	Αέρια
Acenaphthene (Ace)	Αέρια
Fluorene (Fl)	Αέρια
Phenanthrene (Phe)	Σωματιδιακή/Αέρια
Anthracene (An)	Σωματιδιακή/Αέρια
Fluoranthene (Flu)	Σωματιδιακή/Αέρια
Pyrene (Py)	Σωματιδιακή/Αέρια

Benzo (a) anthracene (BaA)	Σωματιδιακή
Chrysene (Chr)	Σωματιδιακή
Benzo (b) fluoranthene (BbF)	Σωματιδιακή
Benzo (k) fluoranthene (BkF)	Σωματιδιακή
Benzo (a) pyrene (BaP)	Σωματιδιακή
Benzo (e) pyrene (BeP)	Σωματιδιακή
Indeno (1,2,3 – c,d) pyrene (IP)	Σωματιδιακή
Dibenzo (a,h) anthracene (DBA)	Σωματιδιακή
Benzo (g,h,i) perylene (BghiP)	Σωματιδιακή

Πίνακας 2.2. Μέλη ΠΑΥ που συμπεριλαμβάνονται στη λίστα προτεραιότητας της ATSDR/EPA και η κατανομή τους στις διάφορες φάσεις [πηγή: ATSDR, (1995)].

2.5.2 Κατανομή των ΠΑΥ κατά μέγεθος

Η τύχη των ΠΑΥ στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον καθορίζεται από την κατανομή τους στα διάφορα κλάσματα των αιωρούμενων σωματιδίων, καθώς η κατανομή αυτή επηρεάζει τους ρυθμούς απομάκρυνσης τους από την ατμόσφαιρα, μέσω της υγρής και ξηρής εναπόθεσης.

Οι ΠΑΥ βρίσκονται κυρίως σε μικρά σωματίδια, ενώ παρατηρείται μείωση των συγκεντρώσεων τους με την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων, ωστόσο, παρατηρείται διαφοροποίηση της κατανομής τους με βάση τη σχετική μοριακή τους μάζα. Έτσι, οι μεγάλοι μοριακού βάρους ΠΑΥ, $M.W. > 228$, βρίσκονται κυρίως σε μικρού μεγέθους σωματίδια, ενώ οι ΠΑΥ με μικρότερο μοριακό βάρος κατανέμονται σε σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους (Bi et al., 2005). Η χημική συγγένεια των ΠΑΥ με τα διάφορα μεγέθη των αεροζόλ μπορεί να επηρεάζει την κατανομή τους. Αν τα χονδρά σωματίδια περιέχουν μεγαλύτερο κλάσμα νερού, τότε οι πιο υδρόφοβοι, μεγάλοι μοριακού βάρους ΠΑΥ έχουν την τάση να κατανέμονται σε λεπτότερα σωματίδια. Η κατά μέγεθος κατανομή των μεγάλου μοριακού βάρους ΠΑΥ αντανάκλα τη μετάβαση τους από την αέρια στη σωματιδιακή φάση αμέσως μετά την εκπομπή τους με μηχανισμούς πυρήνωσης, ενώ η κατανομή των ΠΑΥ μικρού μοριακού βάρους μπορεί να είναι αποτέλεσμα εξαέρωσης και προσρόφησης σε ήδη υπάρχοντα σωματίδια (Allen et al., 1996).

Με βάση το γεγονός ότι τα σωματίδια έχουν διαφορετική προέλευση, τα προφίλ των ΠΑΥ (το ποσοστό κάθε ένωσης επί του συνόλου των ΠΑΥ) σε κάθε κλάσμα μπορεί να είναι ενδεικτικά των διαφορετικών πηγών. Συγκεκριμένα η επιφάνεια του εδάφους αντιπροσωπεύει σημαντική

πηγή μεγάλων σωματιδίων λόγω επαναιώρησης. Οι ΠΑΥ εμφανίζουν ισχυρότερη τάση να κατανέμονται σε σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους τη θερμή περίοδο, καθώς η μεταφορά τους από τα μικρά στα μεγάλα σωματίδια, μέσω εξαέρωσης και συμπύκνωσης, είναι ταχύτερη. Τέλος, έχει παρατηρηθεί ότι με την αύξηση της απόστασης από τις πηγές εκπομπής αυξάνει και το κλάσμα των ΠΑΥ στα μεγάλα σωματίδια. Αντίθετα, οι προσφάτως εκπεμπόμενοι ΠΑΥ βρίσκονται κυρίως σε μικρά σωματίδια ή στην αέρια φάση (Bi et al., 2005).

2.5.3 Χημικές διεργασίες απομάκρυνσης των ΠΑΥ

Οι ΠΑΥ, τόσο στην σωματιδιακή όσο και στην αέρια φάση, παρουσιάζουν αυξημένη χημική δραστικότητα. Η δραστικότητα αυτή έχει ιδιαίτερη σημασία, αφού σε πολλές περιπτώσεις οι αντιδράσεις τους με ενώσεις της ατμόσφαιρας δίνουν προϊόντα πιο επικίνδυνα από τις αρχικές ενώσεις.

Η κυριότερη διεργασία απομάκρυνσης των ΠΑΥ που βρίσκονται στην αέρια φάση είναι η αντίδραση με ρίζες OH κατά την διάρκεια της ημέρας και με ρίζες NO₃ κατά τη διάρκεια της νύχτας (Sasaki et al., 1998). Η αντίδραση με το όζον δεν είναι σημαντική.

Για τα μέλη που βρίσκονται στην σωματιδιακή φάση, η φωτοχημική διάσπαση αποτελεί μία σημαντική διαδικασία απομάκρυνσης τους από την ατμόσφαιρα. Τα προϊόντα αυτής της διάσπασης είναι κυρίως κινόνες, αλδεύδες ή οξέα (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000).

Επίσης μία σημαντική διεργασία απομάκρυνσης των σωματιδιακών ΠΑΥ από την ατμόσφαιρα είναι η ετερογενής αντίδραση τους με το όζον. Τα προϊόντα που παράγονται από αυτή την αντίδραση είναι σε πολλές περιπτώσεις πιο επικίνδυνα από τις αρχικές ενώσεις.

Τέλος τα μέλη με 4 έως 6 δακτυλίους μπορούν να αντιδράσουν με NO₂ δίνοντας μόνο ή δίνιτρο – ΠΑΥ.

2.5.4 Ξηρή και Υγρή Εναπόθεση της σωματιδιακής φάσης των ΠΑΥ

Καθώς η σωματιδιακή και η αέρια φάση των ΠΑΥ μεταφέρονται στην ατμόσφαιρα με τον άνεμο, μέσω των αέριων μαζών, επικάθονται στη βλάστηση, στα δέντρα των δασών, στα λαχανικά, στο χώμα, στο νερό των ποταμών, λιμνών και θαλασσών κ.α. μέσω δύο διαδικασιών, της ξηρής και της υγρής εναπόθεσης (dry/wet deposition).

Η διαδικασία της ξηρής εναπόθεσης για την σωματιδιακή φάση των ΠΑΥ περιλαμβάνει τρία στάδια (διάχυση, πρόσκρουση, ιζηματοποίηση), τα οποία εξαρτώνται από το σχήμα και το μέγεθος του σωματιδίου πάνω στο οποίο έχει προσροφηθεί η πολυαρωματική ένωση, από την

ταχύτητα του ανέμου, καθώς και την ένταση της ατμοσφαιρικής τριβής. Παρόμοια, η ξηρή εναπόθεση για την αέρια αυτή τη φορά φάση των ΠΑΥ, εξαρτάται από το μοριακό βάρος της πολυαρωματικής ένωσης και την πολικότητα του μορίου της.

Όσον αφορά την υγρή εναπόθεση αυτή θεωρητικά είθισται να χωρίζεται, αν και πρόκειται για συνεχή διεργασία, σε δύο επιμέρους. Στις διεργασίες που συντελούνται εντός των συννέφων (rain out) και σε αυτές εκτός αυτών (washout). Σημαντικό ρόλο στις διεργασίες απομάκρυνσης των πολυκυκλικών ενώσεων που βρίσκονται στην σωματιδιακή φάση από την ατμόσφαιρα, φαίνεται να παίζουν οι μετεωρολογικές συνθήκες, η διαλυτότητα, ο αριθμός και το μέγεθος των σωματιδίων. Τα μικρά σωματίδια συλλέγονται από την βροχή, ενώ τα μεγαλύτερα παρασύρονται από τα μεγαλύτερα σταγονίδια λόγω ασθενών ηλεκτρικών ή θερμικών αλληλεπιδράσεων ή λόγω πρόσκρουσης.

Σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση παίζει η κατανομή του μεγέθους σωματιδίων, εν τούτοις η εξίσωση που συνήθως χρησιμοποιείται για την περιγραφή του συνολικού φαινομένου της υγρής εναπόθεσης δεν το λαμβάνει υπόψη. Η εξίσωση είναι της μορφής:

$$W = W_v(1 - f_p) + W_p f_p \quad 2.2$$

Όπου f_p το κλάσμα της σωματιδιακής φάσης προς την συνολική και W_v , W_p οι λόγοι έκπλυσης των ατμών και των σωματιδίων της ένωσης.

2.6 ΠΑΥ ΚΑΙ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ

2.6.1 Γενικά

Οι συνέπειες που μπορούν να προκληθούν από την έκθεση σε επικίνδυνες χημικές ουσίες εξαρτάται από την δοσολογία, τη διάρκεια της έκθεσης, τον τρόπο έκθεσης στην ουσία ή πρόσληψης της ουσίας, τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά και τις συνήθειες του ατόμου καθώς και την παρουσία άλλων χημικών ενώσεων.

Κατ' αρχήν και πριν δούμε ποιες επιπτώσεις μπορεί να έχουν οι ΠΑΥ στην ανθρώπινη υγεία, ας δούμε με ποιους τρόπους είναι πιθανή η έκθεση των ανθρώπων στις πολυκυκλικές αρωματικές ενώσεις. Η πρόσληψη οργανικών ενώσεων που ανήκουν στην ομάδα των ΠΑΥ γίνεται συνήθως είτε μέσω της αναπνοής μολυσμένων λόγω καύσεων αέριων μαζών ή μέσω της λήψης τροφών που έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία. Σημειώνεται ότι η συγκέντρωση των ΠΑΥ σε φυτικούς ή ζωικούς οργανισμούς ενδέχεται να είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση των ΠΑΥ στον περιβάλλοντα χώρο όπου ζουν οι οργανισμοί (χώμα, νερό κ.α.) εξ' αιτίας της

ικανότητας που έχουν οι ΠΑΥ να βιοσυσσωρεύονται στους οργανισμούς (π.χ. στους λιπώδεις ιστούς ζώων).

Μια βασική οδός μεταφοράς των ενώσεων στο ανθρώπινο σώμα είναι η αναπνευστική λειτουργία. Μέσω της διαδικασίας αυτής ο άνθρωπος εισπνέει καθημερινά περίπου 20 m³ αέρα. Ο αέρας αυτός είναι ιδιαίτερα μολυσμένος με τοξικές ενώσεις όσον αφορά τουλάχιστον την ατμόσφαιρα σε αστικές και βιομηχανικές περιοχές. Περιέχει μεταξύ των άλλων και πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες τόσο στους εσωτερικούς χώρους κτηρίων όσο και έξω από αυτούς.

Ένας άλλος σημαντικός τρόπος πρόσληψης ΠΑΥ από τον ανθρώπινο οργανισμό είναι μέσω της επαφής με υγρή, στερεά ή αέρια φάση, σημείων που γειτνιάζουν με περιοχές όπου γίνεται συλλογή ή παραγωγή επικίνδυνων αποβλήτων.

Επίσης μέσω της τροφικής αλυσίδας έχειδειχτεί ότι μεγάλα ποσά ΠΑΥ προσλαμβάνονται και συσσωρεύονται στους λιπώδεις ιστούς. Η κατανάλωση ψητού ή «καπνισμένου» κρέατος, λαχανικών, φρούτων, ψωμιού και δημητριακών είναι μερικές από τις τροφές που ενδέχεται να έχουν σε υψηλό βαθμό ΠΑΥ. Το ίδιο ισχύει και για την κατανάλωση μολυσμένου νερού (π.χ. νερό μολυσμένο από παρακείμενη χωματερή) και αγελαδινού γάλατος. Όσον αφορά την περίπτωση όπου μητέρες που θηλάζουν τα βρέφη τους ζουν σε σημεία μολυσμένα με επικίνδυνες ουσίες, είναι πολύ πιθανό τα βρέφη να εκτίθενται σε υψηλές συγκεντρώσεις ΠΑΥ μέσω της πρόσληψης του μητρικού γάλακτος.

Πέραν τούτο όμως, αποδεδειγμένα πλέον, πολλά μέλη της ομάδας των ΠΑΥ προκαλούν μεταλλάξεις και καρκινογενέσεις (Holmberg & Ahlberg, 1983), (Lewtas et al., 1993), (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Άλλα από αυτά τα μέλη σε μεγαλύτερο και άλλα σε μικρότερο βαθμό. Έχει παρατηρηθεί ότι άνθρωποι που ήρθαν κατά το παρελθόν σε επαφή, μέσω της αναπνοής ή των χεριών τους (ενδεχόμενη επίδραση στην πρόσληψη ΠΑΥ από το στόμα και τη διαδικασία του φαγητού), με ΠΑΥ και άλλα χημικά προϊόντα για μακρές χρονικές περιόδους ανέπτυξαν καρκίνο (καρκίνος πνεύμονα ή στόματος ή δέρματος συνήθως). Επιπλέον οι ΠΑΥ ενδέχεται να προκαλέσουν προβλήματα στην όραση, στο συκώτι και στα νεφρά.

2.6.2 Βιολογική Δραστικότητα

Ο μηχανισμός της τοξικής δράσης των ΠΑΥ πιστεύεται ότι είναι ίδιος με το μηχανισμό δράσης και των διοξινών και των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων. Πολλές εργασίες έχουν δείξει ότι ο Ah υποδοχέας (που βρίσκεται στους ηπατικούς και έξω ηπατικούς ιστούς) είναι ο κοινός ενδιάμεσος κρίκος της τοξικής έκφρασης των «dioxin-like» οργανικών ενώσεων (Denison & Heath-Pagliuso, 1998), (Hankinson et al., 1998).

Οι ΠΑΥ μεταβολίζονται στον ανθρώπινο οργανισμό και παράγουν ενώσεις με κυτταροτοξικές, μεταλλαξιογόνες και καρκινογόνες ιδιότητες. Ο μεταβολισμός γίνεται με την βοήθεια ενός ενζύμου που εδρεύει στο ήπαρ (Mixed Function Oxygenase -MFO). Οι μεταβολίτες που θεωρούνται υπεύθυνοι για τις αντιδράσεις με τα κυτταρικά μακρομόρια και σχηματισμό νεοπλασμάτων, είναι τα διολ-εποξειδία του βενζολικού δακτυλίου. Τα εποξειδία αυτά ευνοούν τις αντιδράσεις με πυρηνόφιλες ομάδες των κυττάρων (RNA, DNA), με αποτέλεσμα να προκαλούν μεταλλάξεις ή καρκίνο. Τα εποξειδία αυτά, στη συνέχεια, υδρολύονται προς υδροξυπαράγωγα, τα οποία αποβάλλονται μέσω του γαστρεντερικού μας συστήματος με τη μορφή θειικών και γλυκουρονικών εστέρων. Στην περίπτωση του Βένζο(α)πυρενίου, η οξείδωση του στο ήπαρ το μετατρέπει σε μία οξυγονωμένη ένωση – εποξειδική διόλη. Ο μεταβολίτης αυτός αντιδρά με το κυτταρικό DNA και το δεσμεύει έτσι, ώστε το DNA να αλλοιώνεται, με αποτέλεσμα την εμφάνιση μεταλλάξεων και καρκίνου. Ο δακτύλιος της γουανίνης στο DNA συμπεριφέρεται ως πυρηνόφιλο και προσβάλλει τον τριμελή οξυγονούχο δακτύλιο της εποξειδικής διόλης σχηματίζοντας ένα δεσμό C – N (Denison & Heath-Pagliuso, 1998), (Finlayson-Pitts, 2000).

Οι επιπτώσεις των αιρούμενων σωματιδίων στην υγεία καθορίζονται τόσο από το μέγεθος, όσο και από τη σύσταση. Η κατανομή των ΠΑΥ στα λεπτά σωματίδια (PM_{2.5}) συμβάλλει στην αύξηση των αρνητικών επιπτώσεων των ατμοσφαιρικών ΠΑΥ στην ανθρώπινη υγεία. Τα σωματίδια αυτά (<2,5μm) αποτελούν το αναπνευστικό κλάσμα το οποίο θεωρείται ως το σημαντικότερο από πλευράς επιπτώσεων στην υγεία.

Η βιολογική δραστηριότητα των ΠΑΥ και γενικά όλων των ανθεκτικών οργανικών ρυπαντών αποδίδεται συνήθως με τους «παράγοντες τοξικής ισοδυναμίας» (Toxic Equivalence Factor, TEF). Οι παράγοντες αυτοί περιγράφουν τη σχετική ισοδυναμία του κάθε μέλους σε σχέση με το βένζο(α)πυρένιο, BaP (Nielsen et al., 1996), το οποίο θεωρείται ότι έχει TEF = 1. Διαπιστώνεται ότι για την βιολογική δραστηριότητα ενός μέλους δεν είναι σημαντική μονάχα η συγκέντρωση του στην ατμόσφαιρα αλλά και η δομή του μορίου του (π.χ. αριθμός δακτυλίων). Έτσι ΠΑΥ με μεγάλο αριθμό δακτυλίων (5 ή 6) στην μοριακή δομή τους έχουν γενικά μεγαλύτερη τοξικότητα από μέλη με μικρότερο μοριακό βάρος (Allen et al., 1998). Όπως είδαμε τα μέλη ΠΑΥ με μεγαλύτερο Μοριακό Βάρος κατανέμονται κυρίως στα μικρότερα σωματίδια, πράγμα που δείχνει ότι οι ΠΑΥ αυτοί είναι πιο τοξικοί και εισέρχονται πιο βαθιά στο αναπνευστικό σύστημα.

3 ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η αποσαφήνιση του ρόλου των αιωρούμενων σωματιδίων $PM_{2.5}$ στην περιοχή του λιμένος Πειραιά το έτος 2019. Το λιμάνι του Πειραιά, το μεγαλύτερο της Ελλάδας, είναι ένα από τα μεγαλύτερα λιμάνια στη Μεσόγειο θάλασσα αλλά και στον κόσμο, τόσο σε κίνηση εμπορευματοκιβωτίων όσο και επιβατών. Οι μετρήσεις στην περιοχή του Πειραιά πραγματοποιήθηκαν πλησίον του κεντρικού λιμένα, στο μέγαρο της ΣΤΑ.ΣΥ. (ΗΣΑΠ), στο υπέρωο του κτηρίου (σε ύψος περίπου 20 m). Ο χαρακτηρισμός της θέσης, λόγω της χωροθέτησης της στο κέντρο του Πειραιά και κοντά σε οδικές αρτηρίες, είναι αστικός-κυκλοφορίας. Ωστόσο, λόγω του μεγαλύτερου ύψους δειγματοληψίας υπάρχει σχετικά καλύτερη αντιπροσώπευση των επιπέδων στην ευρύτερη χωρική κλίμακα της περιοχής.

Συγκεκριμένα, η παρούσα εργασία στοχεύει στον προσδιορισμό των επιπέδων των ΠΑΥ που εντοπίζονται στο κλάσμα των $PM_{2.5}$ σωματιδίων στον Πειραιά. Είναι σημαντική η μελέτη της επίδρασης των ενώσεων αυτών στην ατμόσφαιρα του Πειραιά, καθώς αποτελεί αστικό και λιμενικό κέντρο και επηρεάζεται κυρίως από τις δραστηριότητες στην μικρο-κλίμακα της περιοχής. Συγκεκριμένα επηρεάζεται έντονα από την κυκλοφορική κίνηση των αυτοκινήτων και πλοίων, αλλά και τις δραστηριότητες στην περιοχή του λιμανιού.

Ένας ακόμα από τους κυριότερους στόχους των μετρήσεων ΠΑΥ είναι ο προσδιορισμός των πηγών των ενώσεων αυτών. Για να δημιουργηθεί μία εικόνα σχετικά με το είδος των πηγών και τον εντοπισμό πιθανών περιοχών προέλευσης σωματιδίων, είναι χρήσιμα διπαραμετρικά διαγράμματα συσχέτισης των συγκεντρώσεων EC και OC, με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου.

Επιπλέον προκειμένου να αποκτήσουμε ένα αποτύπωμα των πηγών εκπομπής των αιωρούμενων σωματιδίων $PM_{2.5}$ χρησιμοποιούνται κατάλληλα μοντέλα ποιοτικού και ποσοτικού προσδιορισμού των πηγών χημικών ενώσεων. Στη συνέχεια χρήσιμες πληροφορίες για τις πηγές προέλευσης των $PM_{2.5}$ σωματιδίων δίνουν οι συσχετίσεις που προκύπτουν από το σύνολο των ενώσεων ΠΑΥ και τα υπόλοιπα σωματιδιακά συστατικά του κλάσματος $PM_{2.5}$, όπως τα ιόντα, τα μέταλλα και ο στοιχειακός και οργανικός άνθρακας. Επίσης πολύ σημαντικές είναι οι συσχετίσεις των ΠΑΥ με μετρήσεις υψηλής χρονικής ανάλυσης για την χημική σύσταση των αερολυμάτων – ACSM και αιθαλόμετρου (στο επίπεδο του ημιώροφου του κτηρίου, σε ύψος περίπου 9 m), όπως επίσης και με άλλους αέριους ρυπαντές που προσδιορίστηκαν την αντίστοιχη περίοδο (NO_x) στην ίδια αστική περιοχή.

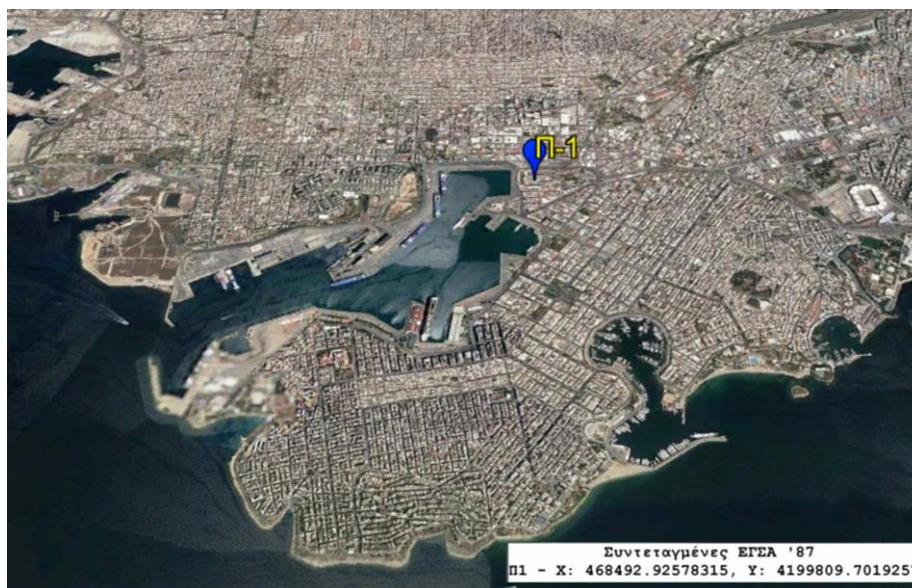
Τέλος σπουδαίος είναι και ο προσδιορισμός του βαθμού έκθεσης των πολιτών στις ενώσεις ΠΑΥ και η εκτίμηση του παρατεταμένου κινδύνου για καρκινοπάθεια από την καθημερινή εισπνοή των ΠΑΥ στα $PM_{2.5}$ σωματίδια στην ατμόσφαιρα του λιμένος.

4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

4.1.1 Σημείο δειγματοληψίας

Οι μετρήσεις για τη χημική σύσταση του ατμοσφαιρικού αερολύματος στην περιοχή του Πειραιά πραγματοποιήθηκαν στην κεντρική θέση ελέγχου (Π-1), πλησίον του κεντρικού λιμένα, στο μέγαρο της ΣΤΑ.ΣΥ. (ΗΣΑΠ). Στον ακόλουθο χάρτη επισημαίνεται η θέση μέτρησης Π-1 και οι συντεταγμένες της.



Χάρτης 4.1. Θέση μετρήσεων για το χαρακτηρισμό της χημικής σύστασης αερολυμάτων στο κέντρο του Πειραιά (κτήριο ΗΣΑΠ).

Οι 24-ωρες δειγματοληψίες φίλτρων $PM_{2.5}$ πραγματοποιήθηκαν με εγκατάσταση δειγματολήπτη χαμηλής ογκομετρικής παροχής στο υπέρωτο του κτηρίου (σε ύψος περίπου 20 m), ενώ οι μετρήσεις υψηλής χρονικής ανάλυσης για τη χημική σύσταση αερολυμάτων (ACSM και αιθαλόμετρο) πραγματοποιήθηκαν στο επίπεδο του ημιώροφου του κτηρίου (σε ύψος περίπου 9 m). Ο χαρακτηρισμός της θέσης, λόγω της χωροθέτησής της στο κέντρο του Πειραιά και κοντά σε οδικές αρτηρίες, είναι αστικός-κυκλοφορίας. Ωστόσο, αναφορικά με τις μετρήσεις των φίλτρων $PM_{2.5}$, λόγω του μεγαλύτερου ύψους δειγματοληψίας (περί τα 20 μέτρα) υπάρχει σχετικά καλύτερη αντιπροσώπευση των επιπέδων σε ευρύτερη χωρική κλίμακα. Τα μετεωρολογικά δεδομένα για την περίοδο δειγματοληψίας στον Πειραιά ανακτήθηκαν από τον Ιστορικό Μετεωρολογικό Σταθμό του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών (National Observatory of Athens - NOA).

4.1.2 Δειγματοληψία και χημικές αναλύσεις

Όλες οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν σε φίλτρα ινών χαλαζία (Quartz-Fiber), διαμέτρου 47mm και επιφάνειας δειγματοληψίας 13,2025 cm² (Flex Tissuquartz, Pall). Τα φίλτρα ινών χαλαζία είναι τα μόνα κατάλληλα για την πραγματοποίηση του συνόλου των χημικών αναλύσεων που προβλέπονται στο έργο. Μεταφέρονται από και προς τη θέση μέτρησης με κατάλληλη συσκευασία για την αποφυγή επιμολύνσεων.

Τα φίλτρα ζυγίζονται πριν και μετά τη δειγματοληψία σε ζυγό διακριτικής ικανότητας 1 μg (MX-5, Mettler-Toledo Inc.). Πριν και μετά από κάθε ζύγιση, τα φίλτρα εξισορροπούνται για 48 ώρες σε καθορισμένες συνθήκες θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας (20±3°C, 45±5%, αντίστοιχα). Έως τη μεταφορά τους για χημική ανάλυση, τα φίλτρα παραμένουν σε χώρο ελεγχόμενης θερμοκρασίας. Η διάρκεια των δειγματοληψιών είναι 24-ωρη (μεσάνυχτα - μεσάνυχτα). Τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν για τις χημικές αναλύσεις καλύπτουν την ετήσια περίοδο 8 Δεκεμβρίου 2018 – 8 Δεκεμβρίου 2019.

Τα δείγματα PM_{2.5} αναλύθηκαν για οργανικό άνθρακα (OC) και στοιχειακό άνθρακα (EC) με τεχνική θερμικής/οπτικής μετάδοσης (Thermal/Optical Transmission – TOT), χρησιμοποιώντας αναλυτή άνθρακα Sunset (Sunset Laboratories Inc.), υδατοδιαλυτά ιόντα (Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, HPO₄²⁻, SO₄²⁻, C₂O₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, και Ca²⁺) με Ιοντική Χρωματογραφία (IC), μέταλλα (Al, Fe, Ca, Mg, Zn, Pb, Cu, Ni, V, Cr, Mn, Cd, Sb και As) με Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS) και Πολυκυκλικούς Αρωματικούς Υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) με αέριας χρωματογραφίας με ανίχνευση φασματομετρίας μάζας (GC-MS).

4.2 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΠΑΥ

Σε όλα τα δείγματα φίλτρων χρησιμοποιήθηκε η ίδια αναλυτική μεθοδολογία για τον προσδιορισμό των Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων (ΠΑΥ), η οποία περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- Εκχύλιση των δειγμάτων
- Διαχωρισμός του οργανικού υλικού σε συγκεκριμένες ομόλογες σειρές
- Ταυτοποίηση και Ποσοτικός Προσδιορισμός

Με την χρήση αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή Φασματομέτρο Μάζας για τους ΠΑΥ (Gas Chromatography – Mass Spectrometer, GC – MS).

Η διαδικασία της προ - επεξεργασίας των δειγμάτων (εκχύλιση δειγμάτων και διαχωρισμός του οργανικού υλικού) προτάθηκε από τους (Gogou et al., 1998), (Parinos et al., 2013) με βελτιώσεις.

4.2.1 Υλικά

Όλοι οι διαλύτες (Εξάνιο, Ακετόνη, Διχλωρομεθάνιο, Οξικός Αιθυλεστέρας, Ισο-οκτάνιο), (Merck), που χρησιμοποιήθηκαν ήταν υψηλής καθαρότητας (suprasolve). Επίσης όλα τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν όπως ήταν η Silica gel, ο υαλοβάμβακας και το άνυδρο Na_2SO_4 κ.τ.λ. καθαρίστηκαν πριν την χρήση. Πιο συγκεκριμένα:

- Η Silica gel καθαρίστηκε με εκχύλιση σε συσκευή ASE (Accelerated Solvent Extraction), (ASE 300, Dionex) με διαλύτες Διχλωρομεθάνιο : Εξάνιο (1:1), έπειτα τοποθετήθηκε σε ξηραντήρα υπό κενό για 48 ώρες και τέλος φυλάχθηκε σε καθαρό μέρος.
- Το άνυδρο Na_2SO_4 καθαρίστηκε με εκχύλιση στην συσκευή ASE με διαλύτες Διχλωρομεθάνιο : Εξάνιο (1:1) και τοποθετήθηκε σε φούρνο σε θερμοκρασία 450°C , για την απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων, για 8 ώρες και φυλάχθηκε σε καθαρό μέρος.
- Ο υαλοβάμβακας τοποθετήθηκε σε φούρνο σε θερμοκρασία 450°C , για την απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων, για 8 ώρες και φυλάχθηκε σε καθαρό μέρος.

Όλα τα γυαλικά προς χρήση και τα μεταλλικά αντικείμενα, πλύθηκαν επιμελώς, τυλίχθηκαν με αλουμινόχαρτο και τοποθετήθηκαν στον φούρνο στους 450°C για 8 ώρες.

4.2.2 Εκχύλιση δειγμάτων

Αρχικά τα δείγματα φίλτρων, με ενεργή επιφάνεια $7,7025\text{ cm}^2$ τοποθετήθηκαν σε ειδικό κελί, προκειμένου να γίνει η εκχύλιση τους στην συσκευή ASE – Accelerated Solvent Extraction. Έγινε εμβολιασμός πάνω στο φίλτρο με το πρότυπο ανάκτησης, που περιέχει τις δευτεριωμένες ενώσεις των 16 EPA ΠΑΥ (Surrogate Standard, SS) συγκεκριμένης συγκέντρωσης.

Τα φίλτρα εκχυλίστηκαν στην συσκευή ASE με διαλύτες Διχλωρομεθάνιο : Εξάνιο (1:1), σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης, για 20 λεπτά, αυξάνοντας έτσι την αποδοτικότητα της εκχύλισης. Οι υψηλές θερμοκρασίες επιταχύνουν την κινητική της εκχύλισης, ενώ η υψηλή εφαρμοζόμενη πίεση κρατά το διαλύτη κάτω από το σημείο βρασμού του, ενεργοποιώντας έτσι ασφαλείς και ταχείες εκχυλίσεις. Η μέθοδος αυτή αποτελεί εναλλακτική μέθοδο που αντικαθιστά τις συσκευές εκχύλισης Soxhlet, υπερήχων κ.α.



Εικόνα 4.4. Συσσκευή ASE (Accelerated Solvent Extraction) και ειδικό κελί.

Το τελικό εκχύλισμα μεταφέρθηκε σε σφαιρική φιάλη των 100ml και συμπυκνώθηκε σε περιστροφικό εξατμιστήρα κενού μέχρι όγκου 2ml.

4.2.3 Διαχωρισμός Οργανικού Υλικού

Ο διαχωρισμός του οργανικού υλικού στις ομόλογες σειρές έγινε με την βοήθεια υγρής χρωματογραφίας.

Συγκεκριμένα, το εκχύλισμα τοποθετείται σε στήλη διαχωρισμού, η οποία έχει πακεταριστεί ως εξής:

Αρχικά πραγματοποιείται υγρό γέμισμα της κολώνας με διαλύτη Εξάνιο. Ως πληρωτικό υλικό χρησιμοποιούνται 2gr οξειδίου του πυριτίου - SiO_2 – Silica gel 60 (0,040-0,063mm), το οποίο είχε ενεργοποιηθεί μετά από 1 ώρα στον φούρνο στους 150°C. Την silica gel συγκρατεί μία μικρή ποσότητα υαλοβάμβακα και τέλος πάνω από το πληρωτικό υλικό τοποθετείται 1gr άνυδρου Na_2SO_4 , για την απομάκρυνση της υγρασίας.

Η κινητή φάση αποτελείται από μίγματα διαλυτών διαφορετικής πολικότητας υπό σταθερή φυσική ροή. Για την έκλουση των αλειφατικών υδρογονανθράκων (πρώτο κλάσμα) χρησιμοποιούνται 10ml Εξάνιο, ενώ οι ΠΑΥ (δεύτερο κλάσμα) συλλέγονται με 11ml Εξάνιο : Οξικός Αιθυλεστέρας 9:1.



Εικόνα 4.5. Πακεταρισμένη στήλη Υγρής Χρωματογραφίας κατά την έκλουση του δείγματος.

Το κλάσμα των ΠΑΥ αφού έχει συλλεχθεί σε απιοειδή φιάλη των 25ml, συμπυκνώνεται με περιστροφικό εξατμιστήρα κενού έως τα 1ml. Στην συνέχεια το δείγμα μεταφέρεται σε γυάλινο vial για το GC και συμπυκνώνεται περαιτέρω υπό ροή αζώτου έως τα 70μl. Κατά την διάρκεια της συμπύκνωσης στο αέριο άζωτο πραγματοποιείται εναλλαγή διαλύτη από Εξάνιο σε Ισο-οκτάνιο. Στο τέλος της διαδικασίας προστίθεται εσωτερικό πρότυπο Περυλένιο D-12 (Internal Standard, IS) συγκεκριμένης συγκέντρωσης, ίδιας με του προτύπου ανάκτησης. Τα vials σφραγίζονται και φυλάσσονται στην κατάψυξη στους -20°C μέχρι τη ημέρα της ανάλυσης στον Αέριο Χρωματογράφο.

4.3 ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΑΥ - ΔΙΑΣΦΑΛΙΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ – ΑΝΑΚΤΗΣΕΙΣ

4.3.1 Ποσοτικός προσδιορισμός

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ΠΑΥ έγινε με τη μέθοδο του εσωτερικού προτύπου (Internal Standard, IS).

Για να πραγματοποιηθεί προσδιορισμός μιας υπό μελέτη ένωσης x στα δείγματα μας, ήταν απαραίτητος ο υπολογισμός του σχετικού συντελεστή απόκρισης (Relative Response Factor, RRF) της συγκεκριμένης ένωσης ως προς το εσωτερικό πρότυπο. Για το σκοπό αυτό γνωστή ποσότητα από την προς ανάλυση ένωση αναμίχθηκε με γνωστή ποσότητα από το αντίστοιχο εσωτερικό πρότυπο και από το διάλυμα αυτό έγινε ένεση στο GC – MS για τα ΠΑΥ, υπό τις ίδιες συνθήκες που αναλύθηκαν και τα δείγματα μας. Ο σχετικός συντελεστής απόκρισης για την συγκεκριμένη ένωση x υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$RRF_x = \frac{A_x * C_{is}}{A_{is} * C_x} \quad 4.1$$

Όπου RRF_x είναι ο σχετικός συντελεστής απόκρισης της συγκεκριμένης ένωσης x , A_x είναι η επιφάνεια ολοκλήρωσης της κορυφής της ένωσης x , A_{is} είναι η επιφάνεια ολοκλήρωσης του εσωτερικού προτύπου και C_x και C_{is} είναι οι ποσότητες της ένωσης x και του εσωτερικού προτύπου αντίστοιχα στο συγκεκριμένο διάλυμα. Η ποσότητα του μέλους x στο δείγμα μπορεί να προσδιοριστεί από την εξίσωση:

$$C_x = \frac{A_x(\Delta) * C_{is}(\Delta)}{A_{is}(\Delta) * RRF_x} \quad 4.2$$

Όπου $C_{is}(\Delta)$ είναι η συγκέντρωση του εσωτερικού προτύπου που προστέθηκε στο δείγμα και $A_{is}(\Delta)$ και $A_x(\Delta)$ είναι οι επιφάνειες ολοκλήρωσης των κορυφών του εσωτερικού προτύπου και της υπό ανάλυση ένωσης x αντίστοιχα.

Για όσες ενώσεις δεν υπολογίστηκε ο συντελεστής σχετικής απόκρισης, αυτός θεωρήθηκε ίσος με τον μέσο όρο των τιμών RRF των ενώσεων ίδιου μοριακού βάρους.

4.3.2 Ποσοτικός προσδιορισμός των ΠΑΥ

Στον ποσοτικό προσδιορισμό των ΠΑΥ, ως εσωτερικό πρότυπο χρησιμοποιήθηκε η ένωση Περυλένιο D-12 (LGC standards). Η ένωση αυτή χρησιμοποιήθηκε επειδή δεν ανήκει στο πρότυπο ανάκτησης, καθώς το Περυλένιο δεν ανήκει στις 16 EPA ενώσεις ΠΑΥ. Επιπλέον το Περυλένιο D-12 δεν συμπίπτει χρονικά με κάποια από τις 16 EPA ενώσεις ΠΑΥ και τις αντίστοιχες δευτεριωμένες ενώσεις τους. Ως εσωτερικό Πρότυπο (Internal Standard, IS) ορίζεται μία ένωση που προστίθεται στο δείγμα σε γνωστές ποσότητες και χρησιμοποιείται για τη βαθμονόμηση των μετρήσεων της συγκέντρωσης άλλων ενώσεων που αποτελούν συστατικά του δείγματος. Το εσωτερικό πρότυπο πρέπει να είναι ένωση που δεν αποτελεί στοιχείο του δείγματος.

ΠΑΥ Συντομογραφία	Μοριακό Ιόν	Ιόν Επιβεβαίωσης	Χρόνος Κατακράτησης (min)
<i>Naphthalene</i>	128	-	5,44
<i>Acenaphthylene</i>	152	-	7,89
<i>Acenaphthene</i>	154	153	8,24
<i>Fluorene</i>	166	165	9,68
<i>Phenanthrene</i>	178	176	12,86
<i>C1-Phe</i>	192	189	14,86
<i>C2-Phe</i>	192	189	14,92
<i>C3-Phe</i>	192	189	15,27
<i>C4-Phe</i>	192	189	15,32
<i>3.6 DMP</i>	206	202	16,80
<i>2.6 DMP</i>	206	202	16,87
<i>2.7 DMP</i>	206	202	16,94
<i>1.3/2.10/3.9/3.10 DMP</i>	206	202	17,19
<i>1.6/2.9 DMP</i>	206	202	17,39
<i>Anthracene</i>	178	176	13,03
<i>Fluoranthene</i>	202	200	17,74
<i>Pyrene</i>	202	200	18,65
<i>C1-202</i>	216	-	19,78
<i>C1-202</i>	216	-	20,23
<i>C1-202</i>	216	-	20,66
<i>C1-202</i>	216	-	21,05
<i>Benzo(a)anthracene</i>	228	226	24,19

Chrysene	228	226	24,27
Benzo(b)fluoranthene	252	250	28,80
Benzo(k)fluoranthene	252	250	28,86
Benzo(e)pyrene	252	250	29,84
Benzo(a)pyrene	252	250	30,04
Perylene	252	250	30,36
Indeno(123cd)pyrene	276	138	34,15
Anthranthrene	276	138	33,84
Dibenzo(ah)anthracene	278	138	34,30
Benzo(ghi)perylene	276	138	35,00
Coronene	300	298	41,86

Πίνακας 4.1. Μοριακά Ιόντα και Ιόντα Επιβεβαίωσης των Επιλεγμένων μελών ΠΑΥ [Πηγή: Mc Lafferty and Turecek (1993), (Dzepina et al., 2007), (Lacorte et al., 2000)].

Σε κάθε δείγμα έγινε εμβολιασμός με πρότυπο μείγματος 16 ΕΡΑ δευτεριωμένων ενώσεων ΠΑΥ (LGC standards) – πρότυπο ανάκτησης (surrogate standard, SS) για τον υπολογισμό της αποδοτικότητας της ανάκτησης.

ΔευτεριωμέναΠΑΥ	Μοριακό Ιόν	Χρόνος Κατακράτησης (min)
Naphthalene D8	136	5,42
Acenaphthylene D8	160	7,88
Acenaphthene D10	164	8,23
Fluorene D10	176	9,60
Phenanthrene D10	188	12,78
Anthracene D10	188	12,99
Fluoranthene D10	212	17,66
Pyrene D10	212	18,57
Benzo(a)anthracene D12	240	24,05
Chrysene D12	240	24,17
Benzo(b)fluoranthene D12	264	28,69

<i>Benzo(k)fluoranthene D12</i>	264	28,82
<i>Benzo(a)pyrene D12</i>	264	29,95
<i>Indeno(1,2,3 – c,d)pyrene D12</i>	288	34,08
<i>Dibenzo(a,h)anthracene D14</i>	292	34,21
<i>Benzo(g,h,i)perylene D12</i>	288	34,92

Πίνακας 4.2. Δευτεριωμένες ενώσεις ΠΑΥ και τα Μοριακά Ιόντα τους (Surrogate Standard). [Πηγή: Mc Lafferty and Turecek (1993), (Dzepina et al., 2007), (Lacorte et al., 2000)].

Εσωτερικό Πρότυπο	Μοριακό Ιόν	Χρόνος Κατακράτησης (min)
<i>Perylene D12</i>	264	30,28

Πίνακας 4.3. Εσωτερικό πρότυπο και το Μοριακό Ιόν του (Internal Standard). [Πηγή: Mc Lafferty and Turecek (1993), (Dzepina et al., 2007), (Lacorte et al., 2000)].

Την ημέρα της κάθε ανάλυσης, πραγματοποιούνται ενέσεις με πρότυπο μείγμα RRF (το οποίο περιέχει τις 16 EPA ενώσεις ΠΑΥ, τις 16 δευτεριωμένες ενώσεις τους και το εσωτερικό πρότυπο Περυλένιο D-12) για τον υπολογισμό των σχετικών συντελεστών απόκρισης (Relative Response Factors, RRF). Η ποσοτικοποίηση βασίστηκε στον υπολογισμό των σχετικών συντελεστών απόκρισης (Relative Response Factors, RRF) για κάθε μεμονωμένη ένωση ΠΑΥ.

Η ταυτοποίησή των ΠΑΥ πραγματοποιήθηκε μέσω:

- Του χρόνου κατακράτησης (retention time),
- Του μοριακού ιόντος (quantification ion),
- Ενός δευτέρου ιόντος - του ιόντος επιβεβαίωσης (confirmation ion)
- Της σχετικής αφθονίας του ιόντος επιβεβαίωσης σε σχέση με το μοριακό ιόν

Συνολικά έγινε ο ποσοτικός προσδιορισμός 33 πολυαρωματικών υδρογονανθράκων. Η μέση τιμή των ανακτήσεων, των προτύπων ανάκτησης, έπειτα από συνεχή παρακολούθηση τους στα πραγματικά δείγματα υπολογίστηκε να κυμαίνεται από 52% έως 92% για τα διάφορα μέλη ΠΑΥ.

Η εκτίμηση των ορίων ανίχνευσης (LOD) έγινε χρησιμοποιώντας την τυπική απόκλιση των τριών τυφλών φίλτρων πολλαπλασιασμένη επί τρία. Τα όρια ανίχνευσης που χρησιμοποιήθηκαν για τα διάφορα μέλη ΠΑΥ κυμάνθηκαν από 0,33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ έως 42,09 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Για τη στατιστική επεξεργασία, όταν η τιμή του αναλύτη ήταν χαμηλότερη από το όριο ανίχνευσης, η τιμή που αντικαθιστάται υπολογίστηκε ως LOD/2. Από τα 33 μέλη ΠΑΥ ολοκληρώνονται και υπολογίζονται σαν σύνολο τα

Benzo(b)Fluoranthene και Benzo(k)Fluoranthene, τα C₁,C₂,C₃,C₄ Phe, τα C₁ 202 και τα DMP που παρουσιάζονται στον πίνακα 4.1.

4.3.3 Ανάλυση Τυφλών Δειγμάτων

Προκειμένου να εξασφαλιστεί η ορθότητα των αποτελεσμάτων ήταν απαραίτητο να αναλυθούν κάποια τυφλά δείγματα, παράλληλα με τα πραγματικά δείγματα, ώστε να γίνει η εκτίμηση του βαθμού επιμόλυνσης των δειγμάτων κατά τη διάρκεια της συλλογής και μεταφοράς τους, καθώς και κατά τη διάρκεια των διαφόρων αναλυτικών σταδίων.

Επομένως, αναλύθηκαν τυφλά φίλτρα εργαστηρίου και πεδίου και η διαδικασία ανάλυσης ήταν ακριβώς η ίδια με την διαδικασία ανάλυσης των πραγματικών δειγμάτων. Οι συγκεντρώσεις κάθε ένωσης που προσδιορίστηκαν αφαιρέθηκαν από τις πραγματικές συγκεντρώσεις. Τα αποτελέσματα αυτά, εγγυώνται ότι η μέθοδος είναι απαλλαγμένη από επιμολύνσεις. Επίσης, στα περισσότερα τυφλά δείγματα η συγκέντρωση κάθε ξεχωριστού μέλους ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης.

4.4 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

4.4.1 Αέρια Χρωματογραφία – Φασματογράφος μάζας με τετραπολικό αναλυτή (GC –MS)

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ΠΑΥ έγινε με ένα σύστημα αέριας χρωματογραφίας - GC (Agilent 6890N), σε συνδυασμό με φασματογράφο μάζας με τετραπολικό αναλυτή. Οι συνθήκες της ανάλυσης (GC – MS) προτάθηκαν από τον (Iakovides et al., 2019).

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε τριχοειδής στήλη διαχωρισμού με άπολη στατική φάση, ενώ η πτητικότητα των μελών των ενώσεων προς ανάλυση καθορίζει τη σειρά έκλουσής τους. Έτσι, τα περισσότερο πτητικά μέλη εξέρχονται πρώτα. Στην περίπτωση των ΠΑΥ, τα μέλη εκείνα με τις λιγότερες φαινυλομάδες είναι τα περισσότερο πτητικά και εκείνα που εκλύονται γρηγορότερα της στήλης.

Σε όλες τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε μία απενεργοποιημένη, fused silica, προστατευτική στήλη (2 m, Restek, Bellefon to PA). Την στήλη αυτή ακολουθεί μια κύρια τριχοειδής στήλη, fused silica, (Agilent J&WDB-5MS), χαμηλού θορύβου (ιδανική για αναλύσεις ιχνοποσοτήτων, αφού σε συνθήκες χαμηλού θορύβου επιτυγχάνονται καλύτερες τιμές λόγου σήματος προς θόρυβο, οδηγώντας έτσι σε καλύτερα όρια ανίχνευσης των ενώσεων σε ιχνοποσοότητες), με τα εξής χαρακτηριστικά:

- Μήκος στήλης: 30 m
- Εσωτερική διάμετρος (ID): 0.25 mm
- Πάχος στατικής φάσης (Film Thickness): 0.25 μm
- Στατική φάση: 5% Phenyl, 95% Dimethyl Arylene Siloxane

Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε He πολύ υψηλής καθαρότητας (5n) με πίεση 55kPa, σταθερής ροής (1.2 και 1.0 mL/min).

Η κύρια στήλη είναι συζευγμένη με έναν ανιχνευτή, Agilent Mass Selective Detector (MSD 5973, inert). Η μέθοδος ιονισμού που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη είναι μέσω πρόσκρουσης ηλεκτρονίων (Electron Ionization, EI).

Οι συνθήκες του χρωματογράφου και του φασματομέτρου μάζας βασίστηκαν στη μελέτη των (Tsarakis & Stephanou, 2005), με μερικές τροποποιήσεις:

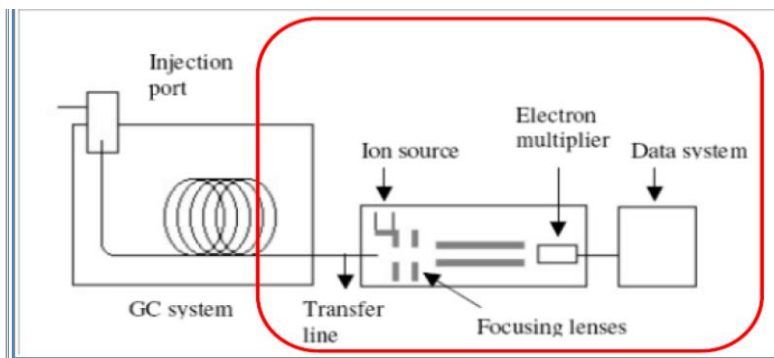
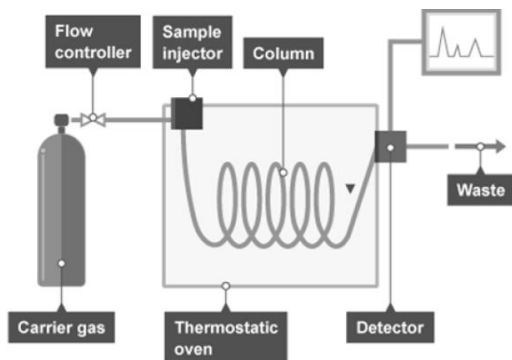
Αρχικά 1 μL του τελικού εκχυλίσματος του δείγματος εγχύθηκε στο GC-MS, μέσω αυτόματου δειγματολήπτη, με τεχνική cool on-column, με σταθερή θερμοκρασία 50°C και συνολική ροή 45 mL/min.

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα του φούρνου GC είχε συνολική διάρκεια λειτουργίας 54,33min και τροποποιήθηκε ως εξής:

- Αρχική θερμοκρασία 50°C, η οποία διατηρήθηκε για 1 λεπτό.
- Έπειτα 30°C/min έως 150°C, κατόπιν 5°C/min έως 300°C που διατηρήθηκαν για 20 λεπτά.

Οι ουσίες που διαχωρίστηκαν, εκλούνται από την στήλη του GC και στη συνέχεια εισέρχονται στο πρώτο τμήμα του φασματογράφου μάζας (στο θάλαμο ιονισμού) μέσω μιας σχισμής, της γραμμής μεταφοράς. Το δείγμα με αυτόν τον τρόπο έχει συνεχή και ευθύγραμμη ροή προς το φασματογράφο μάζας.

- Η γραμμή μεταφοράς (transfer line) διατηρήθηκε στους 300°C.
- Η θερμοκρασία του τετραπόλου (quadrupole) MS και η θερμοκρασία της πηγής (source) τροποποιήθηκαν στους 150 και 230°C, αντίστοιχα.



Εικόνα 4.3. Σύστημα Αέριου Χρωματογράφου - βασικές μονάδες και τυπικό σχηματοποιημένο διάγραμμα του συστήματος GC/MS, δίνοντας έμφαση στα μέρη του φασματογράφου μάζας (κόκκινο πλαίσιο). [πηγή: Poole (2009)].

Η βαθμονόμηση του συστήματος λαμβάνει χώρα σε καθημερινή βάση, πριν τη χρήση του, ώστε να εξασφαλιστεί η βέλτιστη λειτουργία του. Πρόκειται για μία αυτοματοποιημένη διαδικασία (autotune), κατά την οποία χρησιμοποιείται η Perfluoro-tributyl-amine, PFTBA, ως ουσία βαθμονόμησης. Η ουσία αυτή βρίσκεται σε έναν μικρό θάλαμο, κατασκευασμένο από γυαλί, ο οποίος είναι τοποθετημένος στην κορυφή του χώρου εκκένωσης. Με την αυτόματη βαθμονόμηση επιτυγχάνεται η ρύθμιση των παραμέτρων του φασματογράφου μαζών, ώστε να ανταποκρίνονται στα προκαθορισμένα κριτήρια που υπαγορεύονται κατά τη λειτουργία του οργάνου, σε διάφορες μεθόδους ιονισμού του δείγματος (Barceló et al., 1997).

Στην τεχνική GC – MS ηλεκτρονικού ιονισμού τα μόρια που εκλύονται από την τριχοειδή στήλη οδηγούνται στον θάλαμο ιονισμού, όπου ιονίζονται και θραυσματοποιούνται μετά από κρούση τους με δέσμη ηλεκτρονίων. Τα δημιουργούμενα ιόντα, εφαρμόζοντας κατάλληλα ηλεκτρικά δυναμικά, ευθυγραμμίζονται, επιταχύνονται και αποκτούν την τελική ταχύτητα τους, με την οποία εισάγονται υπό την μορφή ταινιωτής δέσμης στο σύστημα ανάλυσης που είναι ένας τετραπολικός αναλυτής. Ο τετραπολικός αναλυτής μαζών αποτελείται από τέσσερις παράλληλες μεταλλικές ράβδους (πόλους), που είναι συμμετρικά τοποθετημένες, ως προς τη δέσμη των ιόντων και διαγωνίως συνδέονται ηλεκτρικά μεταξύ τους. Κάθε ζεύγος ράβδων συνδέεται με τον πόλο πηγής τάσεως, που παρέχει μία συνεχή και μία εναλλασσόμενη τάση. Για δεδομένη συχνότητα ω και για δεδομένες τιμές των παραπάνω τάσεων, μόνο κάποια ιόντα με συγκεκριμένο λόγο m/z θα εξέλθουν από τον τετραπολικό αναλυτή, ενώ τα υπόλοιπα θα προσκρούσουν στους πόλους και θα χάσουν το φορτίο τους. Η σάρωση των τιμών m/z μπορεί να επιτευχθεί είτε μεταβάλλοντας την εφαρμοζόμενη συχνότητα ω και διατηρώντας τις τιμές των τάσεων σταθερές, είτε διατηρώντας σταθερή τη συχνότητα και μεταβάλλοντας τις τιμές των τάσεων. Μετά την έξοδο τους από τον τετραπολικό αναλυτή, τα ιόντα προσπίπτουν στον ανιχνευτή του συστήματος, ο οποίος παράγει στην έξοδο του ηλεκτρικό σήμα ανάλογο του αριθμού των ιόντων και του φορτίου τους.

Σε όλα τα δείγματα εφαρμόστηκε η μέθοδος Επιλεγμένων Ιόντων (Selected Ion Monitoring, SIM), η οποία χρησιμοποιείται στις περιπτώσεις που οι συγκεντρώσεις των υπό εξέταση ενώσεων είναι πολύ χαμηλές. Με αυτή τη μέθοδο επιλέγεται η ανίχνευση ορισμένων μόνο ιόντων, τα οποία γνωρίζουμε εκ των προτέρων ότι είναι χαρακτηριστικά των ενώσεων που εξετάζουμε. Η μέθοδος αυτή εξασφαλίζει χαμηλότερα όρια ανίχνευσης αφού ο χρόνος μέτρησης των ιόντων, που επιλέγονται από το φάσμα μάζας της προς ανάλυσης ένωσης, είναι μεγαλύτερος και επιπλέον ταχύτερη ανάλυση, αφού παρακολουθούνται λιγότερα ιόντα.

4.4.2 Online χημική σύσταση με χρήση φασματομετρίας μάζας αερολυμάτων

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις χημικής σύστασης σε υψηλή χρονική ανάλυση (κατά τη διάρκεια της χειμερινής και θερινής εντατικής καμπάνιας μετρήσεων) με χρήση του χημικού ειδοαυτοποποιητή αερολυμάτων ACSM (Aerodyne Inc.) (Ng et al., 2011), όργανο το οποίο χρησιμοποιεί τεχνολογία φασματομετρίας μάζας αερολυμάτων (AMS). Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται σε σωματίδια διαμέτρου μικρότερης του 1 μm . Επισημαίνεται, ότι καθώς σύμφωνα με τις τυπικές κατανομές μάζας αιωρούμενων σωματιδίων, η μάζα που συγκεντρώνεται στην ενδιάμεση περιοχή (1-2,5 μm) είναι ελάχιστη (μερικά $\mu\text{g}/\text{m}^3$), τα αποτελέσματα μπορούν να συγκρίνονται, κατά περίπτωση, με αποτελέσματα χημικής σύστασης σε $\text{PM}_{2.5}$. Η ανάλυση του ACSM επικεντρώνεται στο εύτηκτο (non-refractory) κλάσμα των σωματιδίων PM_1 , που αεριοποιείται σχετικά εύκολα με θέρμανση. Κατά συνέπεια, προσδιορίζονται οι συγκεντρώσεις οργανικού αερολύματος (OA) καθώς και των κύριων σωματιδιακών ιόντων (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+). Επίσης, παρέχει αναλυτικά φάσματα μάζας για το οργανικό κλάσμα του αερολύματος.

Το όργανο αποτελείται από τρεις θαλάμους που διατηρούνται σε υψηλό κενό. Το δείγμα αέρα εισέρχεται στους θαλάμους, με χαμηλή ροή ($85\text{cm}^3/\text{min}$) από οπή διαμέτρου 100 μm στην είσοδο του οργάνου. Το δείγμα κατόπιν διέρχεται μέσω αεροδυναμικού φακού σωματιδίων που εστιάζει τη ροή των σωματιδίων σε λεπτή δέσμη. Η δέσμη προσπίπτει σε ερυθροπυρωμένη ($\approx 600^\circ\text{C}$) πλάκα βολφραμίου, όπου το εύτηκτο σωματιδιακό κλάσμα εξαχνώνεται. Οι προκύπτοντες ατμοί θραυματοποιούνται και ιοντίζονται, μέσω πρόσκρουσης ηλεκτρονίων (electron impact ionization). Στη συνέχεια τα ιοντικά θραύσματα διαχωρίζονται σύμφωνα με τον λόγο μάζας προς φορτίο (m/z) διαμέσου ενός τετραπολικού φασματομέτρου μάζας και τέλος οδηγούνται στον ανιχνευτή. Αντίστοιχη διαδικασία προσδιορισμού πραγματοποιείται εναλλάξ και για το ελεύθερο σωματιδίων αέριο ρεύμα εισόδου, ώστε να είναι δυνατή η διόρθωση υποβάθρου. Σαν εσωτερικό πρότυπο του συστήματος ανίχνευσης χρησιμοποιείται μικρή ποσότητα ναφθαλενίου, ένωση που εξαχνώνεται στις επικρατούσες συνθήκες και είναι παρούσα σε όλα τα λαμβανόμενα φάσματα (m/z : 128). Το όργανο παρέχει μετρήσεις ανά τριάντα λεπτά, από τις οποίες λαμβάνονται μέσες ωριαίες τιμές.

4.4.3 Online μετρήσεις BC με χρήση αιθαλομέτρου πολλαπλού μήκους κύματος

Οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων αιθάλης (BC) πραγματοποιήθηκαν με χρήση αιθαλομέτρου επτά μήκων κύματος (7-λ) τύπου AE-33 (Magee Scientific). Το αιθαλόμετρο είναι ένα φωτόμετρο απορρόφησης που βασίζεται στη συλλογή δείγματος σωματιδίων σε φιλτροταινία ινών χαλαζία και στη μέτρηση της εξασθένησης ακτινοβολίας που διέρχεται διαμέσου αυτής. Παρέχει μετρήσεις απορρόφησης σε επτά μήκη κύματος (370/470/520/590/660/880/950 nm) και σε πραγματικό χρόνο, με χρονική ανάλυση της τάξης του ενός λεπτού. Δεδομένου ότι στο εγγύς υπέρυθρο τμήμα του φάσματος, ο κυρίαρχος σωματιδιακός παράγοντας απορρόφησης είναι η αιθάλη ή “μαύρος άνθρακας”, με κατάλληλους υπολογισμούς και χρησιμοποιώντας συγκεκριμένο συντελεστή απορρόφησης μάζας ($7,77 \text{ m}^2/\text{g}$ στα 880 nm), η μετρούμενη απορρόφηση μετατρέπεται σε τιμές συγκέντρωσης BC.

Η φασματική πληροφορία που παρέχει το αιθαλόμετρο AE-33 επιτρέπει έναν επιπλέον διαχωρισμό, σχετικό με το είδος του καύσιμου υλικού που παράγει τα αιωρούμενα σωματίδια (Sandradewi et al., 2008), με βάση τις διαφορετικές οπτικές ιδιότητες των αερολυμάτων που προέρχονται από καύση ορυκτών καυσίμων και βιομάζας (Alfarra et al., 2007), (Liakakou et al., 2020). Το AE-33 πραγματοποιεί τον απ' ευθείας ποσοτικό προσδιορισμό της συνεισφοράς της καύσης βιομάζας (BC_{bb}) και ορυκτών καυσίμων (BC_{ff}) στις μετρούμενες συγκεντρώσεις BC (Drinovec et al., 2015). Η χρονική ανάλυση του οργάνου είναι 1 λεπτό και η στάθμιση των αποτελεσμάτων γίνεται σε ωριαία βάση.

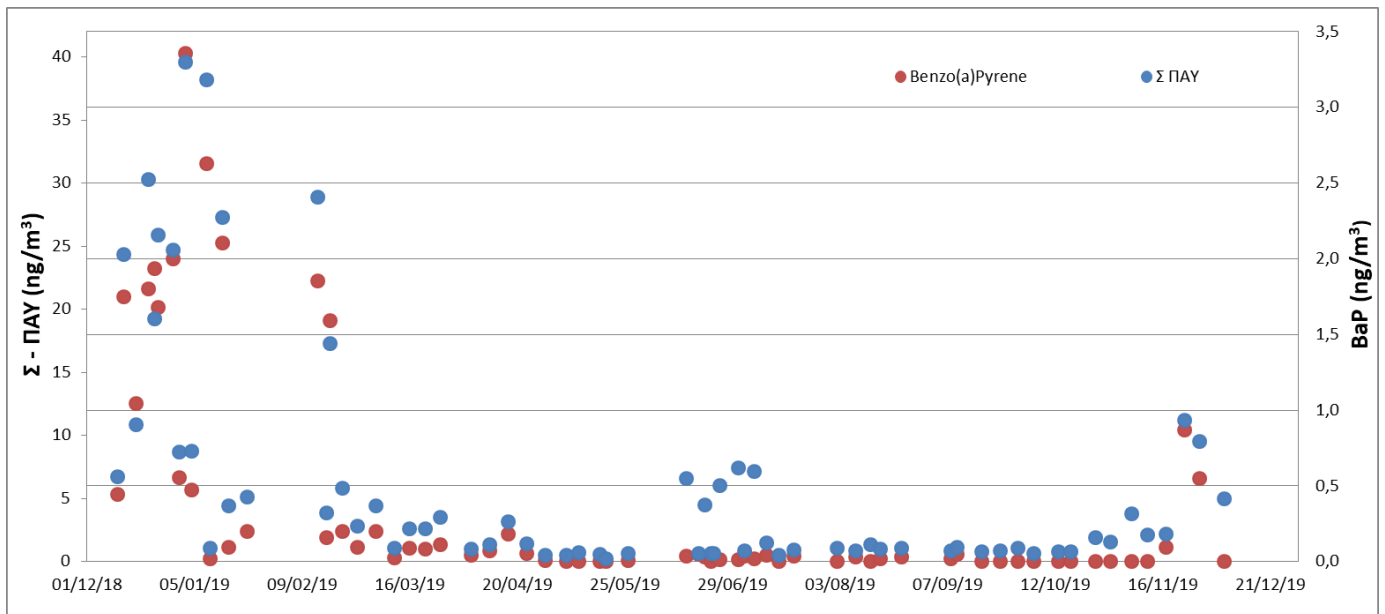
5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1 Εισαγωγή

Ο χημικός χαρακτηρισμός του κλάσματος των $PM_{2.5}$ μελετήθηκε έπειτα από μια καμπάνια δειγματοληψίας ενός έτους (Δεκέμβριος του 2018 – Δεκέμβριος του 2019), η οποία διεξήχθη στην περιοχή του Λιμένος του Πειραιά. Προσδιορίστηκαν 33 μέλη ΠΑΥ, σε 68 δείγματα – ομοιόμορφα κατανομημένα στη διάρκεια του έτους – ποσοστό επαρκές για την ενδεικτική αποτίμηση των μέσων ετησίων επιπέδων ΠΑΥ και παρατηρήθηκε έντονη εποχική διακύμανση.

Η μέση συνολική συγκέντρωση των ΠΑΥ (Σ_{33} ΠΑΥ) στα $PM_{2.5}$ αερολύματα κατά τη διάρκεια του έτος, ανέρχεται σε περίπου $6,54 \text{ ng/m}^3$. Η περίοδος της δειγματοληψίας χωρίστηκε αρχικά σε δύο περιόδους την θερμή και την ψυχρή. Ως θερμή περίοδος ορίζονται οι μήνες Απρίλιος – Σεπτέμβριος 2019, ενώ ως ψυχρή περίοδος ορίζονται συνδυαστικά τα διαστήματα Δεκέμβριος 2018 – Μάρτιος 2019 και Οκτώβριος – Δεκέμβριος 2020. Την θερμή περίοδο η συγκέντρωση Σ -ΠΑΥ κυμάνθηκε από $0,22 \text{ ng/m}^3$ έως $7,42 \text{ ng/m}^3$, ενώ την ψυχρή περίοδο κυμάνθηκε από $0,63 \text{ ng/m}^3$ έως $39,59 \text{ ng/m}^3$. Όσον αφορά το Βένζο(α)Πυρένιο (Benzo(a)pyrene – B(a)P), της αντιπροσωπευτικής ένωσης ΠΑΥ, η μέση ετήσια συγκέντρωση του υπολογίστηκε σε $0,39 \text{ ng/m}^3$. Η συγκεκριμένη τιμή είναι χαμηλότερη από την ετήσια οριακή τιμή (1 ng/m^3 σύμφωνα με την οδηγία 2008/50ΕΚ). Πρέπει να επισημανθεί η σαφής εποχικότητα των συγκεντρώσεων, καθώς εάν εξετασθούν ξεχωριστά τα χειμερινά δείγματα, η μέση συγκέντρωση B(a)P ανέρχεται σε $1,14 \text{ ng/m}^3$. Η μέγιστη συγκέντρωση B(a)P που παρατηρήθηκε κατά την θερμή περίοδο ήταν $0,18 \text{ ng/m}^3$, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση που παρατηρήθηκε κατά την ψυχρή περίοδο ήταν $3,36 \text{ ng/m}^3$. Κατά την διάρκεια του χειμώνα παρατηρήθηκαν αρκετές υπερβάσεις του θεσμοθετημένου ορίου συγκέντρωσης του BaP (11 μετρήσεις από τα 21 χειμερινά δείγματα).

Στο Διάγραμμα 5.1 παρακάτω παρουσιάζεται η διακύμανση των συγκεντρώσεων των συνολικών ΠΑΥ (Σ -ΠΑΥ), καθώς και της χαρακτηριστικής ένωσης του Βενζο(α)Πυρενίου. Οι ΠΑΥ, ως προϊόντα διαδικασιών καύσης, εμφανίζουν εποχικό προφίλ αντίστοιχο των συγκεντρώσεων EC, με σημαντική ενίσχυση κατά τη χειμερινή περίοδο, όταν δέχονται τη συνδυαστική επίδραση κυκλοφοριακών και οικιακών εκπομπών.



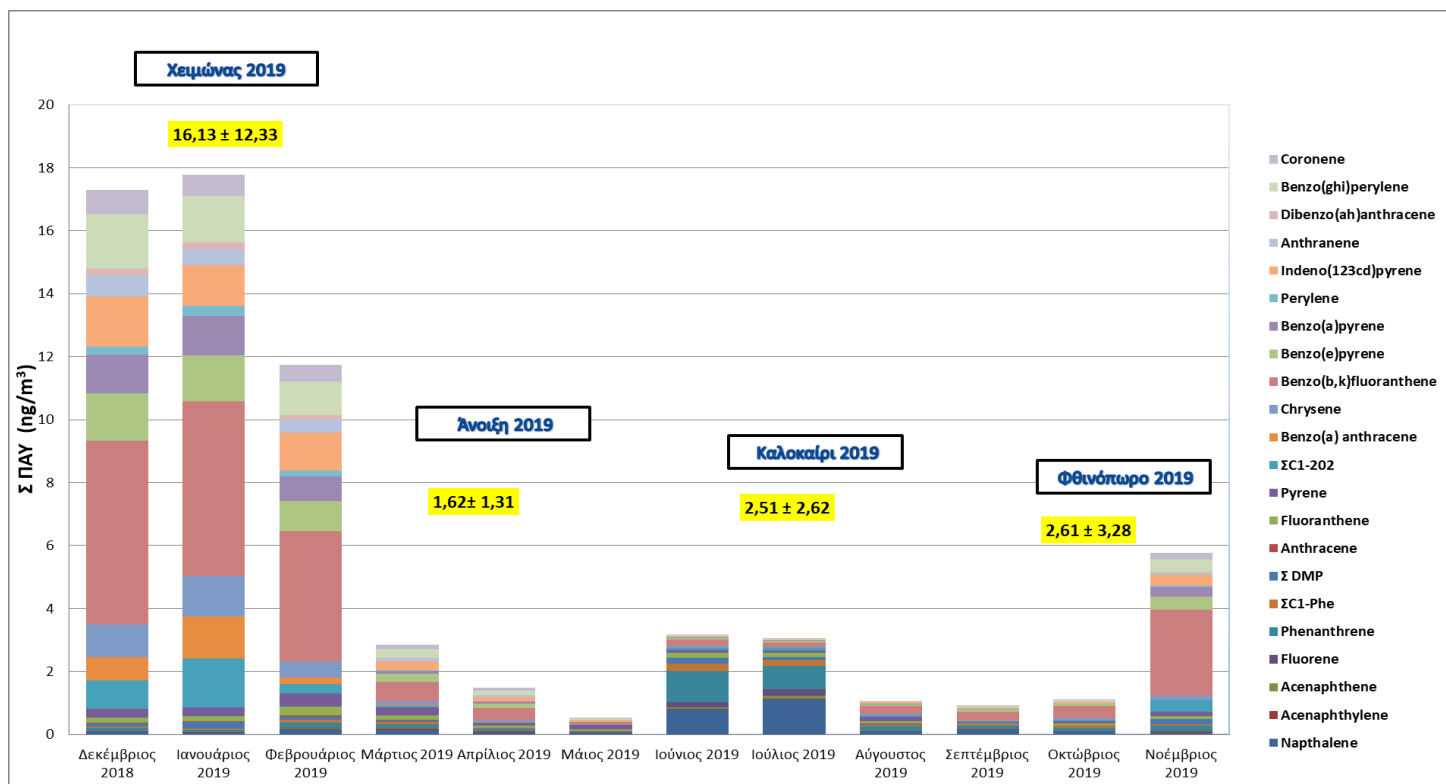
Διάγραμμα 5.1. Χρονοσειρά συγκεντρώσεων αθροίσματος ΠΑΥ (Σ-ΠΑΥ) και Βενζο(α)Πυρενίου, από ενδεικτικές μετρήσεις, ομοιόμορφα κατανεμημένες κατά τη διάρκεια του έτους δειγματοληψιών.

5.2 Μηνιαία και Εποχική Διακύμανση

Η μηνιαία διακύμανση της συγκέντρωσης των 33 μελών των ΠΑΥ στο λιμάνι του Πειραιά παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5.2 παρακάτω. Η μέση συνολική συγκέντρωση των ΠΑΥ τον χειμώνα ήταν $16,13 \pm 12,33 \text{ ng/m}^3$, η οποία είναι εμφανώς υψηλότερη από το φθινόπωρο με $2,61 \pm 3,28 \text{ ng/m}^3$, από το καλοκαίρι με $2,51 \pm 2,62 \text{ ng/m}^3$ και από την άνοιξη με $1,62 \pm 1,31 \text{ ng/m}^3$. Στις περισσότερες μελέτες (Alves et al., 2017), (Wang et al., 2020) έχει παρατηρηθεί υψηλότερη συγκέντρωση ΠΑΥ στην σωματιδιακή φάση τους μήνες του χειμώνα. Η σημαντική επίδραση των πρωτογενών πηγών καύσης αποτυπώνεται έντονα κατά την ψυχρή περίοδο, όταν και οι φωτοχημικές διαδικασίες είναι περιορισμένες, πράγμα που υποδεικνύει τη μέτρια δευτερογενή επεξεργασία των πρωτογενών εκπομπών καθώς και την επίδραση των εκπομπών από καύση ξυλείας για οικιακή θέρμανση. Κατά τον χειμώνα, ιδιαίτερα αυξημένη είναι η συγκέντρωση των ΠΑΥ κατά την διάρκεια του Δεκεμβρίου και Ιανουαρίου, πράγμα που συνδέεται με τις αυξημένες εκπομπές ιδιαίτερα κατά την περίοδο των εορτών του Δεκεμβρίου.

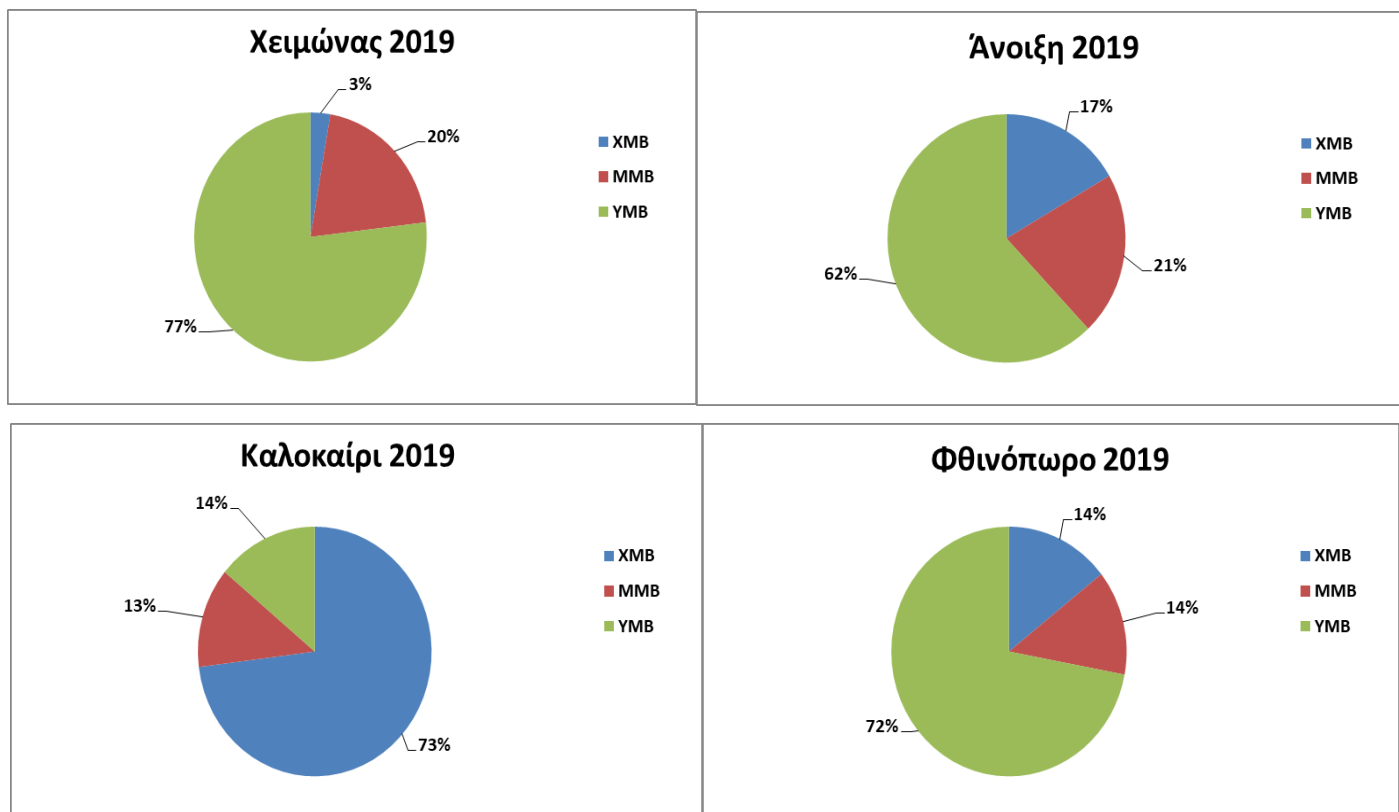
Αντίθετα, κατά τη θερμή περίοδο, μεγάλο μέρος του οργανικού αερολύματος οφείλεται σε δευτερογενή σχηματισμό και χωρική μεταφορά (Plaza et al., 2006), (Lim & Turpin, 2002). Στην περιοχή του Πειραιά παρατηρείται αυξημένη συγκέντρωση των ΠΑΥ τους καλοκαιρινούς μήνες του Ιουνίου και Ιουλίου, γεγονός το οποίο μπορεί να αποδοθεί στις τοπικές δραστηριότητες της περιοχής και πιο συγκεκριμένα, στην αυξημένη κυκλοφορία επιβατικών πλοίων και κρουαζιερόπλοιων, στην φόρτωση και εκφόρτωση ελαφριών και βαρέων οχημάτων στα πλοία και στην έντονη κίνηση οχημάτων γύρω από το λιμάνι. Τους μήνες αυτούς η κίνηση είναι αυξημένη καθώς οι κάτοικοι του Πειραιά δεν έχουν φύγει ακόμα για διακοπές, όπως συμβαίνει συνήθως τον

Αύγουστο, όταν και η βιομηχανία της γύρω περιοχής είναι σημαντικά περιορισμένη. Γενικά κατά την θερινή περίοδο η επίδραση της κυκλοφορίας οχημάτων είναι κυρίαρχη, σε σχέση με τον χειμώνα όταν είναι σημαντική η επίδραση των εκπομπών από καύση βιομάζας.



Διάγραμμα 5.2. Μηνιαία Διακύμανση των μελών ΠΑΥ στο λιμάνι του Πειραιά.

Η εποχική συνεισφορά της συγκέντρωσης των 33 μελών των ΠΑΥ στο λιμάνι του Πειραιά παρουσιάζεται στα διαγράμματα 5.3 παρακάτω. Τα μέλη ΠΑΥ διαχωρίστηκαν σε τρεις κατηγορίες με βάση τον αριθμό δακτυλίων τους και το μοριακό τους βάρος. ΧΜΒ (Χαμηλού Μοριακού Βάρους, 2 και 3 - δακτύλιοι ΠΑΥ), ΜΜΒ (Μεσαίου Μοριακού Βάρους, 4 - δακτύλιοι ΠΑΥ) και ΥΜΒ (Υψηλού Μοριακού Βάρους, 5, 6 και 7 - δακτύλιοι ΠΑΥ). Τον χειμώνα και την άνοιξη επικράτησαν τα μέλη ΠΑΥ με ΥΜΒ, ακολούθησαν τα ΜΜΒ ΠΑΥ και τέλος ελάχιστο εμφάνισαν τα ΧΜΒ ΠΑΥ. Κατά το φθινόπωρο επικράτησαν τα μέλη ΠΑΥ ΥΜΒ και ακολούθησαν τα ΜΜΒ και ΧΜΒ ΠΑΥ με το ίδιο ποσοστό. Αντίθετα, το καλοκαίρι επικράτησαν τα μέλη ΠΑΥ ΧΜΒ και ακολούθησαν τα ΥΜΒ και τα ΜΜΒ ΠΑΥ αντίστοιχα. Επομένως παρατηρείται ένα σταθερό εποχικό μοτίβο κατά την διάρκεια του έτους, το οποίο αλλάζει τους καλοκαιρινούς μήνες με ιδιαίτερη έμφαση στον Ιούνιο και Ιούλιο, όπου επικρατούσαν τα ΧΜΒ ΠΑΥ (Ναφθαλένιο και Φαινανθρένιο).



Διαγράμματα 5.3. Εποχική Συνεισφορά των μελών ΠΑΥ - με βάση το Μοριακό τους βάρος στο λιμάνι του Πειραιά.

Στον πίνακα 5.1 παρακάτω παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων του κάθε μέλους ΠΑΥ ανά εποχή στο λιμάνι του Πειραιά. Το σύνολο των Βένζο(b)Φλουορανθένιο και Βένζο(k)Φλουορανθένιο επικράτησε τον χειμώνα, το φθινόπωρο και την άνοιξη με μέση συγκέντρωση $5,34 \pm 4,35 \text{ ng/m}^3$, $1,14 \pm 1,76 \text{ ng/m}^3$ και $0,35 \pm 0,34 \text{ ng/m}^3$ αντίστοιχα. Τον χειμώνα τα Βένζο(b)Φλουορανθένιο και Βένζο(k)Φλουορανθένιο ακολούθησαν άλλα μέλη ΠΑΥ υψηλού μοριακού βάρους όπως το Βένζο(ghi)Περυλένιο με $1,49 \pm 1,06 \text{ ng/m}^3$, το Διβένζο(ah)Ανθρακένιο με $1,41 \pm 0,99 \text{ ng/m}^3$ και τα Βένζο(e)Πυρένιο με $1,35 \pm 0,98 \text{ ng/m}^3$ και Βένζο(a)Πυρένιο με $1,14 \pm 1,00 \text{ ng/m}^3$, τα οποία αποτελούν ΠΑΥ με πιθανή καρκινογόνο δράση (IARC, 2017). Πλέον χαρακτηριστική είναι η διαφοροποίηση υπέρ της ψυχρής περιόδου για τους ΠΑΥ. Με την εξαίρεση των περισσότερων ΠΑΥ χαμηλού μοριακού βάρους (έως Φαινανθρένιο), που παρουσιάζουν κατά κανόνα μη στατιστικά σημαντικές διαφορές υπέρ της θερμής περιόδου, οι συγκεντρώσεις των υπόλοιπων ΠΑΥ είναι κατά πολύ υψηλότερες κατά την ψυχρή περίοδο, διαφορά που συνολικά οδηγεί στη συγκέντρωση Σ-ΠΑΥ να είναι πάνω από 6 φορές υψηλότερη απ' ότι στη θερμή περίοδο. Επομένως, τους μήνες Ιουνίου και Ιουλίου επικράτησαν μέλη ΠΑΥ χαμηλού μοριακού βάρους όπως το Ναφθαλένιο με $0,71 \pm 1,08 \text{ ng/m}^3$ και το Φαινανθρένιο με $0,66 \pm 0,90 \text{ ng/m}^3$, ενώ ακολούθησε όπως και στις άλλες εποχές το σύνολο των Βένζο(b)Φλουορανθένιο και Βένζο(k)Φλουορανθένιο με $0,20 \pm 0,13 \text{ ng/m}^3$.

Η έντονη εποχικότητα των B(b)F και B(k)F έχει παρατηρηθεί σε βιομηχανικές περιοχές και υπονοεί την επίδραση βιομηχανικών δραστηριοτήτων στην ατμόσφαιρα της τοποθεσίας, αλλά πηγάζει και από την έντονη κυκλοφορία στους δρόμους (Villar-Vidal et al., 2014). Οι ΠΑΥ χαμηλού μοριακού βάρους, συνήθως συνδέονται με άμεσες και διαφεύγουσες εκπομπές χρήσης πετρελαίου (κυριαρχία της χρήσης καυσίμου diesel στα οχήματα) (Ravindra et al., 2008), (Demir et al., 2019). Το Nap, το οποίο επικρατεί το Καλοκαίρι, μπορεί να αποδοθεί και στην εγγύτητα της περιοχής δειγματοληψίας. Πιο συγκεκριμένα, η ατμόσφαιρα πιθανόν επηρεάζεται από δραστηριότητες διύλισης πετρελαίου και αποθήκευσης καυσίμων (κοντινή περιοχή Ελευσίνας). Επιπλέον, το Phe και τα μονο-methyl-παράγωγά του συσχετίστηκαν έντονα με την κίνηση βαρέων οχημάτων. Αντίθετα το Nap και ορισμένα μονο- και di-methyl-παράγωγά του καθώς και τα περισσότερα μέλη ΠΑΥ υψηλού μοριακού βάρους (με 5 έως 7 δακτυλίους) συσχετίστηκαν με την κίνηση ελαφριών οχημάτων (Wingfors et al., 2001).

ΠΑΥ (ng/m ³)		Χειμώνας	Άνοιξη	Καλοκαίρι	Φθινόπωρο
2 δακτύλιοι	<i>Napthalene</i>	0,087±0,066	0,083±0,075	0,712±1,078	0,093±0,068
3 δακτύλιοι	<i>Acenaphthylene</i>	0,023±0,015	0,031±0,018	0,014±0,011	0,018±0,010
	<i>Acenaphthene</i>	0,005±0,006	0,006±0,006	0,052±0,109	0,003±0,003
	<i>Fluorene</i>	0,006±0,004	0,009±0,007	0,131±0,206	0,003±0,004
	<i>Phenanthrene</i>	0,113±0,052	0,075±0,048	0,657±0,895	0,147±0,067
	Σ_{C1-Phe}	0,059±0,035	0,029±0,025	0,156±0,196	0,059±0,038
	Σ_{DMP}	0,122±0,132	0,027±0,031	0,107±0,180	0,051±0,086
	<i>Anthracene</i>	0,028±0,021	0,010±0,014	0,004±0,009	nd*
4 δακτύλιοι	<i>Fluoranthene</i>	0,195±0,090	0,086±0,065	0,120±0,119	0,057±0,031
	<i>Pyrene</i>	0,310±0,162	0,161±0,126	0,102±0,097	0,078±0,086
	Σ_{C1-202}	0,974±1,477	0,016±0,031	0,069±0,067	0,144±0,218
	<i>Benzo(a)anthracene</i>	0,814±1,122	0,014±0,015	0,001±0,003	nd*
	<i>Chrysene</i>	0,992±0,855	0,069±0,055	0,034±0,021	0,075±0,088
5 δακτύλιοι	$\Sigma_{Benzo(b)fluoranthene}$	5,340±4,350	0,348±0,337	0,201±0,133	1,140±1,763

	<i>Benzo(k)fluoranthene</i>				
	<i>Benzo(e)pyrene</i>	1,348±0,977	0,147±0,151	0,041±0,026	0,176±0,214
	<i>Benzo(a)pyrene</i>	1,142±0,999	0,058±0,065	0,023±0,016	0,106±0,254
	<i>Perylene</i>	0,254±0,260	0,007±0,013	0,006±0,008	0,020±0,067
	<i>Dibenzo(ah)anthracene</i>	1,409±0,994	0,146±0,160	0,029±0,016	0,146±0,202
6 δακτύλιοι	<i>Indeno(123cd)pyrene</i>	0,549±0,405	0,057±0,058	0,005±0,005	0,033±0,045
	<i>Anthranthrene</i>	0,196±0,174	0,014±0,012	0,003±0,003	0,008±0,011
	<i>Benzo(ghi)perylene</i>	1,486±1,057	0,149±0,164	0,030±0,012	0,165±0,257
7 δακτύλιοι	<i>Coronene</i>	0,676±0,477	0,080±0,081	0,014±0,008	0,086±0,130

Πίνακας 5.6. Μέση τιμή (ng/m³) και τυπική απόκλιση του κάθε μέλους ΠΑΥ ανά εποχή στο λιμάνι του Πειραιά.

*nd : not detected : κάτω από το όριο ανίχνευσης.

6 ΜΕΤΕΩΡΟΛΟΓΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ

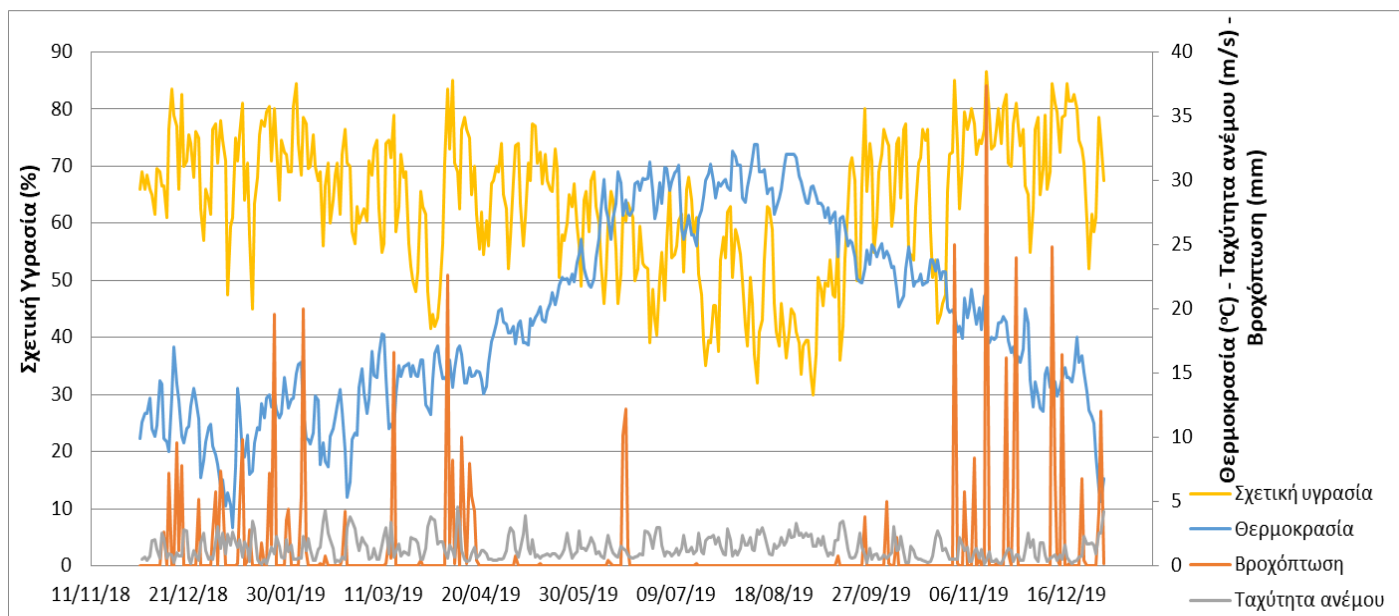
6.1 Εισαγωγή

Το κλίμα στην περιοχή του Πειραιά είναι Μεσογειακό, χαρακτηρίζεται από αρκετά χαμηλή θερμοκρασία κατά τη διάρκεια του χειμώνα και υψηλή κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού. Τα μετεωρολογικά δεδομένα για την περίοδο δειγματοληψίας ανακτήθηκαν από το σταθμό Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών - ΕΑΑ. Οι παράμετροι ήταν η θερμοκρασία (°C), η σχετική υγρασία (%), η ταχύτητα ανέμου (m/s), και η κατεύθυνση ανέμου. Οι μέσες τιμές για την περίοδο δειγματοληψίας σχετικά με τη θερμοκρασία, τη σχετική υγρασία και τη ταχύτητα ανέμου παρουσιάζονται στον πίνακα 6.1. Οι τιμές θερμοκρασίας κυμαίνονταν μεταξύ 6,7 και 32,0°C, ενώ η σχετική υγρασία κυμαίνονταν μεταξύ 36,5 και 80,0%. Η συνολική ταχύτητα ανέμου ήταν σε χαμηλά επίπεδα κατά τη διάρκεια ολόκληρης της περιόδου δειγματοληψίας με μέση τιμή 1,2 m/s.

	Περίοδος Δειγματοληψίας	Χειμώνας - Φθινόπωρο			Άνοιξη - Καλοκαίρι		
	mean	mean	min	max	mean	min	max
Θερμοκρασία T (°C)	19,2	15,3	6,7	27,2	23,7	13,0	32,0
Σχετική Υγρασία RH (%)	63,5	67,6	44,0	80,0	58,9	36,5	71,0
Ταχύτητα Ανέμου (m/s)	1,2	1,0	0,1	4,4	1,3	0,5	2,9
Βροχόπτωση (mm)	0,6	0,7	0,0	7,2	0,5	0,0	12,2

Πίνακας 6.1. Ημερήσια μετεωρολογικά δεδομένα στο λιμάνι του Πειραιά κατά τη διάρκεια δειγματοληψίας.

Παρακάτω στο διάγραμμα 6.1 παρουσιάζεται η διακύμανση όλων των Μετεωρολογικών παραμέτρων κατά την περίοδο Δειγματοληψίας στην τοποθεσία του Πειραιά. Όπως είναι αναμενόμενο περιμένουμε αρκετές βροχοπτώσεις κατά την διάρκεια του χειμώνα και του φθινοπώρου, με αντίστοιχα υψηλότερες τιμές σχετικής υγρασίας. Η θερμοκρασία είναι υψηλότερη την θερινή περίοδο του καλοκαιριού και της άνοιξης, ενώ η ταχύτητα του ανέμου παραμένει σε χαμηλά επίπεδα κατά την διάρκεια όλου του έτους.



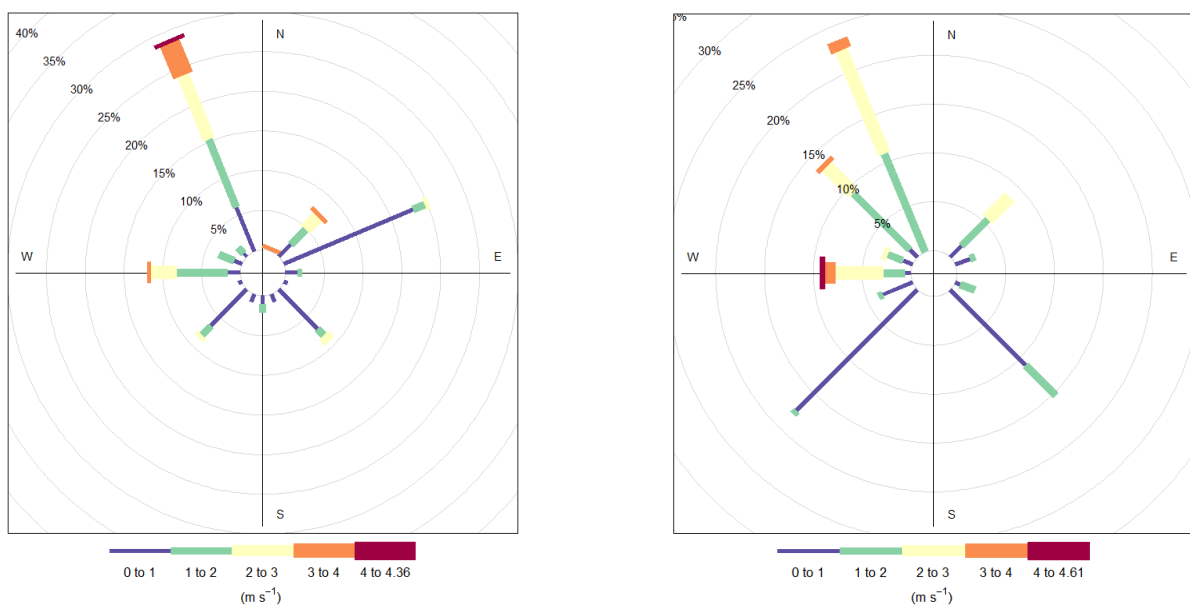
Διάγραμμα 6.1 Διακύμανση των μετεωρολογικών παραμέτρων στο λιμάνι του Πειραιά την περίοδο δειγματοληψίας.

Οι μετεωρολογικοί παράγοντες μπορούν ενδεχομένως να επηρεάσουν την εποχική διακύμανση της συγκέντρωσης των ΠΑΥ. Συγκεκριμένα τα αερολύματα θα υποστούν μετατροπές σύμφωνα με τις μετεωρολογικές παραμέτρους κατά την διάρκεια του έτους, καθώς οι συγκεντρώσεις ΠΑΥ εξαρτώνται από την κατανομή ανάμεσα στην αέρια και σωματιδιακή φάση, που με την σειρά της επηρεάζεται από την θερμοκρασία, αλλά και από την φωτοχημική γήρανση των ενώσεων, η οποία επηρεάζεται από την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας. Οι ενώσεις χαμηλότερου μοριακού βάρους όπως οι ενώσεις δύο, τριών και τεσσάρων δακτυλίων επηρεάζονται έντονα από την κατανομή αέριας/σωματιδιακής φάσης λόγω της θερμοκρασίας την θερμή περίοδο του έτους, με την εξάτμιση και μετάβαση στην αέρια φάση (Miura et al., 2019). Επιπλέον τα επεισόδια βροχόπτωσης που παρατηρούνται έντονα ορισμένους μήνες του χρόνου επηρεάζουν την συγκέντρωση των ΠΑΥ λόγω της κατακρήμνισης τους.

6.2 Ροδογράμματα

Για να σχηματισθεί μία πληρέστερη εικόνα σχετικά με το είδος των πηγών (τοπικές/περιοχικές) και τον εντοπισμό πιθανών περιοχών προέλευσης σωματιδίων, είναι απαραίτητη η συναξιολόγηση των δυο παραμέτρων ανέμου (ταχύτητα/διεύθυνση). Συνεπώς, στη συνέχεια παρουσιάζονται ροδογράμματα ανέμου, διαμορφωμένα ως διπαραμετρικά διαγράμματα σε πολικές συντεταγμένες για την εξέταση των επιμέρους συστατικών (Uria-Tellaetxe & Carslaw, 2014), που παρέχουν επιφάνειες συγκεντρώσεων σε χρωματική κλίμακα. Η διεύθυνση ανέμου εξετάζεται κατηγοριοποιημένη στις 16 κύριες διευθύνσεις (Γ. Γρίβας προσωπική επικοινωνία, 2020).

Αρχικά, παρατίθενται τα ροδογράμματα για τους επικρατούντες ανέμους, ανά κατηγορίες ταχύτητας-διεύθυνσης, για την ψυχρή και θερμή περίοδο του έτους αντίστοιχα. Είναι εμφανής η υψηλότερη συχνότητα, αλλά και ένταση, των ανέμων του βορείου τομέα κατά την ψυχρή περίοδο, που συνδέονται με μεταφορές ψυχρών αερίων μαζών και κυκλοφορία σε ευρεία χωρική κλίμακα. Αντίθετα, κατά τη θερμή περίοδο, ενώ η συχνότητα των ανέμων του βορείου τομέα παραμένει σημαντική, αυξάνει κατά πολύ η συχνότητα των ανέμων του νοτίου τομέα, οι οποίοι είναι γενικά ασθενέστεροι και σχετίζονται με τοπικές ροές και κυκλοφορία μέσης κλίμακας (Kassomenos et al., 1998). Και κατά τις δύο περιόδους εμφανίζεται ένα ποσοστό ημερών (10-15%), κατά τις οποίες επικρατούν άνεμοι από τα δυτικά, θέτοντας τη θέση δειγματοληψίας να βρίσκεται σε κατώτερη θέση σε σχέση με τις εκπομπές από το σύνολο της λιμενικής ζώνης του Πειραιά, αλλά και από τον κόλπο της Ελευσίνας και το Θριάσιο πεδίο.

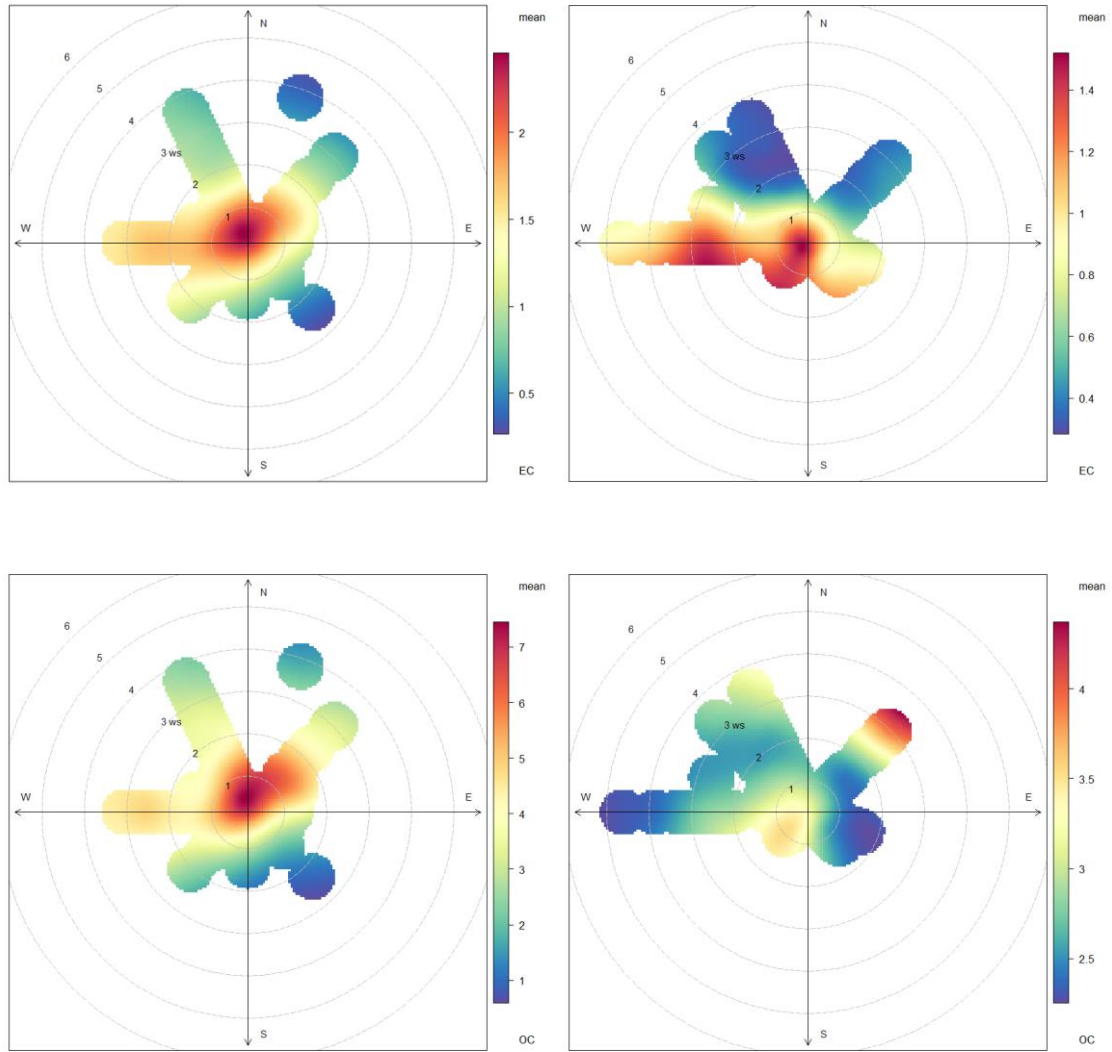


Διαγράμματα 6.3. Ροδόγραμμα συχνοτήτων επικράτησης ανέμων, κατά διεύθυνση και ταχύτητα για την ψυχρή (αριστερά) και την θερμή (δεξιά) περίοδο.

Προχωρώντας, τα ακόλουθα διαγράμματα παρέχουν αποτελέσματα για τα κύρια ανθρακούχα συστατικά (OC, EC), ανά περίοδο του έτους (ψυχρή, θερμή) και είναι ενδεικτικά και για την προέλευση των ΠΑΥ. Οι περισσότεροι ΠΑΥ καταγράφουν υψηλές συσχετίσεις με τον στοιχειακό άνθρακα, ως δείκτη σωματιδιακών εκπομπών από διαδικασίες καύσης. Αυτό είναι αντιπροσωπευτικό των παρεμφερών μηχανισμών πρωτογενούς εκπομπής και σχηματισμού στοιχειακού άνθρακα και πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων στη σωματιδιακή φάση.

Για τον στοιχειακό άνθρακα, είναι εμφανής η επίδραση τόσο των άμεσα τοπικών πηγών (κυκλοφορία, οικιακή θέρμανση), όσο και αυτών από την ευρύτερη λιμενική ζώνη στα δυτικά, με μεγαλύτερη ένταση όπως φαίνεται τη θερμή περίοδο, πράγμα που σχετίζεται έντονα με την εντατικοποίηση της δραστηριότητας στον κεντρικό λιμένα κατά την περίοδο αυτή.

Για τον οργανικό άνθρακα, κατά την ψυχρή περίοδο, η εικόνα είναι παρεμφερής με αυτή του EC, με κάπως μεγαλύτερη διασπορά των υψηλών επιπέδων. Παρουσιάζει ενδιαφέρον ότι για τη θερμή περίοδο οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σχετίζονται με ΒΔ ανέμους. Με δεδομένη τη συσχέτιση αυτής της διεύθυνσης με τους συνοπτικής κλίμακας ετήσιους ανέμους, πιθανολογείται η μεταφορά οργανικών σωματιδίων (ή πρόδρομων ενώσεων τους) από το Λεκανοπέδιο της Αθήνας στον Πειραιά.



Διαγράμματα 6.4. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συγκεντρώσεων EC (άνω) και OC (κάτω), με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου, για την ψυχρή (αριστερά) και θερμή (δεξιά) περίοδο του έτους.

7 ΣΥΣΧΕΤΙΣΕΙΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ

7.1 Συσχετίσεις με τα σωματιδιακά συστατικά και την συγκέντρωση $PM_{2.5}$

Από τον χημικό χαρακτηρισμό των αερολυμάτων προκύπτουν διάφορα συστατικά. Οι συσχετίσεις των συστατικών αυτών δίνουν πολύ χρήσιμες πληροφορίες για την προέλευση και τις πηγές των αερολυμάτων. Παρακάτω συγκεντρώνονται οι συσχετίσεις μεταξύ της συνολικής συγκέντρωσης των 33 μελών ΠΑΥ (Σ – ΠΑΥ) και των υπολοίπων σωματιδιακών συστατικών που προέκυψαν από την ανάλυση των φίλτρων $PM_{2.5}$, αλλά και με την συγκέντρωση των $PM_{2.5}$ σωματιδίων που προέκυψαν από την παρούσα δειγματοληψία. Συγκεκριμένα παρουσιάζονται οι συσχετίσεις του συνόλου των μετρήσεων ΠΑΥ (Σ ΠΑΥ) με τα ιόντα (N=68 δείγματα), τα μέταλλα (N=65 δείγματα), τα OC και EC (N=68 δείγματα) και τα $PM_{2.5}$ σωματίδια (N=63 δείγματα).

Οι συσχετίσεις πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης (Pearson r). Διευκρινίζεται ότι οι συντελεστές συσχέτισης στους οποίους συμμετέχουν οι ΠΑΥ είναι στατιστικά σημαντικοί για $p < 0,05$ (λόγω του μικρού αριθμού ζευγών τιμών συγκέντρωσης).

7.1.1 Συσχετίσεις των ΠΑΥ με τα ιόντα ανά εποχή

Σ ΠΑΥ (ng/m^3)		
Ιόντα ($\mu g/m^3$)	R coefficient	P value
Na^+	-0,39	$9,51 * 10^{-4}$
NH_4^+	-0,06	$6,48 * 10^{-1}$
K^+	0,46	$8,15 * 10^{-5}$
$nss-K^+$	0,54	$1,93 * 10^{-6}$
Mg^{2+}	-0,37	$2,04 * 10^{-3}$
Ca^{2+}	-0,14	$2,41 * 10^{-1}$
Cl	-0,08	$5,19 * 10^{-1}$
NO_3^-	0,64	$4,62 * 10^{-9}$
SO_4^{2-}	0,05	$6,81 * 10^{-1}$
$C_2O_4^{2-}$	0,21	$8,07 * 10^{-2}$

Πίνακας 7.1. Συντελεστές γραμμικής συσχέτισης (Pearson r) μεταξύ των συγκεντρώσεων Σ ΠΑΥ και των συγκεντρώσεων των ιόντων στα φίλτρα $PM_{2.5}$.

Σ ΠΑΥ (ng/m³)								
(μg/m³)	R coefficient				P value			
	<i>Χειμώνας</i>	<i>Άνοιξη</i>	<i>Καλοκαίρι</i>	<i>Φθινόπωρο</i>	<i>Χειμώνας</i>	<i>Άνοιξη</i>	<i>Καλοκαίρι</i>	<i>Φθινόπωρο</i>
K⁺	0,82	0,56	-0,46	0,43	1,18* 10⁻⁵	2,95* 10 ⁻²	6,13* 10 ⁻²	1,07* 10 ⁻¹
nss-K⁺	0,87	0,45	-0,42	0,36	5,37* 10⁻⁷	8,92* 10 ⁻²	8,99* 10 ⁻²	1,83* 10 ⁻¹
NO₃⁻	0,70	0,37	0,24	0,17	5,58* 10⁻⁴	1,71* 10 ⁻¹	3,49* 10 ⁻¹	5,50* 10 ⁻¹
SO₄²⁻	0,69	0,23	0,02	-0,41	7,99* 10⁻⁴	4,06* 10 ⁻¹	9,44* 10 ⁻¹	1,26* 10 ⁻¹
NH₄⁺	0,61	0,05	0,09	-0,32	3,94* 10⁻³	8,60* 10 ⁻¹	7,41* 10 ⁻¹	2,41* 10 ⁻¹
Cl⁻	0,51	0,11	-0,19	0,35	2,15* 10⁻²	7,05* 10 ⁻¹	4,59* 10 ⁻¹	2,03* 10 ⁻¹
C₂O₄²⁻	0,23	0,35	0,65	-0,53	3,33* 10 ⁻¹	1,99* 10 ⁻¹	4,97* 10⁻³	4,04* 10 ⁻²

Πίνακας 7.2. Συντελεστές γραμμικής συσχέτισης (Pearson r) μεταξύ των συγκεντρώσεων Σ ΠΑΥ και των συγκεντρώσεων ιόντων στα φίλτρα PM_{2,5} ανά εποχή.

Όπως φαίνεται στον πίνακα 7.1 παραπάνω, η συσχέτιση των ΠΑΥ με τα ιόντα K⁺ και τα nss-K⁺ (non sea salt K⁺) είναι στατιστικά σημαντική ($p < 0,05$), αλλά δεν είναι υψηλή ($r = 0,46$ και $r = 0,54$ αντίστοιχα). Τα ιόντα καλίου που προσδιορίζονται στο κλάσμα των λεπτών σωματιδίων, κατά τη χειμερινή περίοδο, σχετίζονται κυρίως με εκπομπές από καύση βιομάζας (Fourtziou et al., 2017). Είναι χαρακτηριστική η πολύ ισχυρή συσχέτιση που παρουσιάζουν τα ιόντα καλίου και τα nss-K⁺ με τις συγκεντρώσεις Σ -ΠΑΥ ($r = 0,82$ και $r = 0,87$ αντίστοιχα) (που δέχονται επίδραση από εκπομπές καύσης βιομάζας κατά την περίοδο ενεργής οικιακής θέρμανσης) (πίνακας 7.2), εάν απομονωθούν οι χειμερινοί μήνες της ετήσιας χρονοσειράς. Στους υπόλοιπους μήνες του χρόνου η προέλευση των ιόντων καλίου μπορεί να σχετίζεται με ορυκτή σκόνη, θαλάσσιο αερόλυμα ή μεταφορά αερολυμάτων από καύση βιομάζας σε μεγάλη απόσταση (Sciare et al., 2008).

Στη συνέχεια, παρατηρείται ότι η συσχέτιση των ΠΑΥ με τα ιόντα NO_3^- είναι στατιστικά σημαντική και καλή ($r= 0,64$) (πίνακας 7.1). Τα νιτρικά ιόντα είναι δευτερογενή ιόντα, όπως και τα θειικά ιόντα και τα ιόντα αμμωνίου, όμως υποδεικνύουν διαφορετικές κλίμακες δευτερογενούς επεξεργασίας, καθώς τα νιτρικά ιόντα κατά κύριο λόγο προέρχονται από διαδικασία γρήγορου σχηματισμού σε τοπικό-μέσο χωρικό επίπεδο (Park et al., 2005). Τους χειμερινούς μήνες, κατά την επικράτηση χαμηλότερων θερμοκρασιών και την περίσσεια πρωτογενών εκπομπών προδρόμων αερίων NO_x , οι συγκεντρώσεις νιτρικών είναι σαφώς υψηλότερες. Επομένως, τα νιτρικά ιόντα συγκαταλέγονται στα συστατικά που σχετίζονται ευρύτερα με πρωτογενείς εκπομπές από καύσιμα.

Τα νιτρικά ιόντα, όπως και τα θειικά, τα αμμωνιακά και τα χλωριόντα (τα οποία εμφανίζονται και στις παραμέτρους του ACSM για το κλάσμα PM_{10}), παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές συσχετίσεις με το Σ ΠΑΥ κατά τους χειμερινούς μήνες και σχετικά καλές ($r =0,70$, $r =0,69$, $r =0,61$ και $r =0,51$ αντίστοιχα) (πίνακας 7.2).

Στον Πειραιά η συσχέτιση των οξαλικών ιόντων με τα ΠΑΥ είναι στατιστικά σημαντική και καλή ($r =0,65$) κατά τους μήνες του Καλοκαιριού, σε αντίθεση με τους υπόλοιπους μήνες του έτους (πίνακας 7.2). Τα οξαλικά ιόντα προέρχονται από διαφορετικές πηγές και συμμετέχουν σε πληθώρα ατμοσφαιρικών αντιδράσεων (ετερογενείς αντιδράσεις υγρής-σωματιδιακής φάσης κατά την ψυχρή περίοδο/φωτοχημικές αντιδράσεις κατά τη θερμή περίοδο) κατά συνέπεια είναι δύσκολος ο ποιοτικός χαρακτηρισμός των διακυμάνσεων τους (Yao et al., 2004).

Έχει αναφερθεί η συμμετοχή του δικαρβοξυλικού ανιόντος $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ στις διεργασίες εκπομπής και επεξεργασίας εκπομπών από καύση βιομάζας (Zhang et al., 2010), όπως στα χειμερινά επεισόδια αιθαλομίχλης στην περιοχή της Αττικής. Επιπλέον, σύμφωνα με την μελέτη (Mishra, 2015) το OC εμφανίζει μέγιστο το απόγευμα το Καλοκαίρι όπως και τα οξαλικά. Σε συνδυασμό λοιπόν, με την υψηλή σχετική υγρασία και τα ποσοστά ηλιακής ακτινοβολίας την εποχή αυτή, μπορεί να υποδηλώνεται ότι οι φωτοχημικές ή οι υδατικές φωτοχημικές αντιδράσεις συμβάλλουν σημαντικά στην παραγωγή οργανικών ενώσεων συμπεριλαμβανομένων των οξαλικών. Τέλος, έχει αναφερθεί ότι κατά την γήρανση της καύσης βιομάζας (γηρασμένα σωματίδια BB – Biomass Burning) πραγματοποιείται δευτερογενή παραγωγή οξαλικών, η οποία αποτελεί και σημαντική πηγή οξαλικών (Mishra, 2015),(Jiang et al., 2011).

7.1.2 Συσχετίσεις των ΠΑΥ με τα μέταλλα ανά εποχή

Σ ΠΑΥ (ng/m³)		
μέταλλα (ng/m³)	R coefficient	P value
Al 27	-0,08	5,23* 10 ⁻¹
Ca 44	-0,21	9,38* 10 ⁻²
Ti-1 47	-0,27	2,89* 10 ⁻²
V 51	-0,17	1,64* 10 ⁻¹
Cr 53	-0,15	2,35* 10 ⁻¹
Mn 55	0,01	9,29* 10 ⁻¹
Fe 57	-0,14	2,50* 10 ⁻¹
Ni 60	-0,34	5,24* 10 ⁻³
Cu 63	0,42	4,46* 10⁻⁴
Zn 66	-0,06	6,23* 10 ⁻¹
As 75	0,26	3,45* 10 ⁻²
Cd 114	-0,08	5,37* 10 ⁻¹
Sb 121	0,59	2,57* 10⁻⁷
Pb 208	0,30	1,70* 10 ⁻²
Co 59	-0,09	4,78* 10 ⁻¹
Mg 24	-0,31	1,14* 10 ⁻²

Πίνακας 7.3. Συντελεστές γραμμικής συσχέτισης (Pearson r) μεταξύ των συγκεντρώσεων Σ ΠΑΥ και των συγκεντρώσεων των μετάλλων στα φίλτρα PM_{2.5}.

Σ ΠΑΥ (ng/m³)								
(ng/m³)	R coefficient				P value			
	<i>Χειμώνας</i>	<i>Άνοιξη</i>	<i>Καλοκαίρι</i>	<i>Φθινόπωρο</i>	<i>Χειμώνας</i>	<i>Άνοιξη</i>	<i>Καλοκαίρι</i>	<i>Φθινόπωρο</i>
Cu 63	0,41	0,40	-0,12	-0,13	7,30* 10⁻²	2,02* 10 ⁻¹	6,60* 10 ⁻¹	6,42* 10 ⁻¹
Sb 121	0,53	0,43	0,07	0,01	1,58* 10⁻²	1,59* 10 ⁻¹	7,88* 10 ⁻¹	9,69* 10 ⁻¹
Pb 208	0,58	0,43	-0,19	0,47	8,00* 10⁻³	1,63* 10 ⁻¹	4,75* 10 ⁻¹	8,02* 10 ⁻²
Cd 114	0,58	0,48	-0,38	-0,19	7,48* 10⁻³	1,19* 10 ⁻¹	1,34* 10 ⁻¹	4,88* 10 ⁻¹

Πίνακας 7.4. Συντελεστές γραμμικής συσχέτισης (Pearson r) μεταξύ των συγκεντρώσεων Σ ΠΑΥ και των συγκεντρώσεων μετάλλων στα φίλτρα PM_{2.5} ανά εποχή.

Όπως φαίνεται στον πίνακα 7.3 παραπάνω, η συσχέτιση των ΠΑΥ με τον χαλκό και το αντιμόνιο είναι στατιστικά σημαντική, αλλά δεν είναι υψηλή ($r = 0,42$ και $r = 0,59$ αντίστοιχα). Στοιχεία όπως ο χαλκός και το αντιμόνιο σε αστικές θέσεις μέτρησης, συνδέονται με έμμεσες εκπομπές οχημάτων, και συγκεκριμένα από τη φθορά φρένων, ελαστικών και μηχανικών μερών (Alves et al., 2020), (Lough et al., 2005) Κατά την μελέτη των συντελεστών γραμμικής συσχέτισης τον χειμώνα, για το Sb η συσχέτιση είναι στατιστικά σημαντική όμως δεν είναι ιδιαίτερα υψηλή ($r = 0,53$), ενώ για το Cu η συσχέτιση δεν είναι στατιστικά σημαντική ($p = 0,073$ δηλαδή $p > 0,05$) οπότε δεν μπορεί να αξιολογηθεί.

Επίσης επισημαίνονται, οι στατιστικά σημαντικές συσχετίσεις των ΠΑΥ με τα Pb και Cd, εάν απομονωθούν οι χειμερινοί μήνες, οι οποίες όμως δεν είναι ιδιαίτερα ισχυρές ($r = 0,58$) (πίνακας 7.4). Τα στοιχεία αυτά εμφανίζουν υψηλότερα επίπεδα την ψυχρή περίοδο, αφού μεταξύ των διαφόρων πηγών του έχει αναφερθεί και η επίδραση εκπομπών από καύση βιομάζας (Maenhaut et al., 2016), (Theodosi et al., 2018).

7.1.3 Συσχετίσεις των ΠΑΥ με τον στοιχειακό και οργανικό άνθρακα ανά εποχή

Σ ΠΑΥ (ng/m³)		
(μg/m³)	R coefficient	P value
OC	0,89	9,23* 10⁻²⁴
EC	0,85	1,24* 10⁻¹⁹

Πίνακας 7.5. Συντελεστές γραμμικής συσχέτισης (Pearson r) μεταξύ των συγκεντρώσεων Σ ΠΑΥ και των συγκεντρώσεων των OC και EC στα φίλτρα PM_{2.5}.

Σ ΠΑΥ (ng/m³)								
(μg/m³)	R coefficient				P value			
	<i>Χειμώνας</i>	<i>Άνοιξη</i>	<i>Καλοκαίρι</i>	<i>Φθινόπωρο</i>	<i>Χειμώνας</i>	<i>Άνοιξη</i>	<i>Καλοκαίρι</i>	<i>Φθινόπωρο</i>
OC	0,91	0,79	0,40	-0,27	2,41* 10⁻⁸	4,20* 10⁻⁴	1,14* 10 ⁻¹	3,36* 10 ⁻¹
EC	0,82	0,79	0,21	0,02	7,75* 10⁻⁶	4,98* 10⁻⁴	4,29* 10 ⁻¹	9,45* 10 ⁻¹

Πίνακας 7.6. Συντελεστές γραμμικής συσχέτισης (Pearson r) μεταξύ των συγκεντρώσεων Σ ΠΑΥ και των συγκεντρώσεων των OC και EC στα φίλτρα PM_{2.5} ανά εποχή.

Οι πηγές εκπομπής των ΠΑΥ περιλαμβάνουν κάθε διαδικασία ατελούς καύσης κατά την οποία υπάρχει παραγωγή σωματιδίων (Ravindra et al., 2008). Οι περισσότεροι ΠΑΥ καταγράφουν υψηλές συσχετίσεις με τον στοιχειακό άνθρακα, ως δείκτη σωματιδιακών εκπομπών από καύσεις. Οι συσχετίσεις Σ-ΠΑΥ – EC και OC είναι στατιστικά σημαντικές και η συσχέτιση Σ-ΠΑΥ – EC είναι πολύ υψηλή (r =0,85), πράγμα ενδεικτικό των παρεμφερών μηχανισμών πρωτογενούς εκπομπής και σχηματισμού στοιχειακού άνθρακα και πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων στη σωματιδιακή φάση. Η σημαντική επίδραση των πρωτογενών πηγών καύσης αποτυπώνεται και στην άριστη συσχέτιση (r =0,89) μεταξύ των συγκεντρώσεων OC και Σ ΠΑΥ, σύμφωνα με τον πίνακα 7.5 παραπάνω. Οι συσχετίσεις Σ ΠΑΥ - OC, EC εντείνονται τον Χειμώνα και την Άνοιξη, όπου παρατηρούνται και στατιστικά σημαντικές (πίνακας 7.6), λόγω των αυξημένων πρωτογενών σωματιδιακών εκπομπών από καύσεις.

7.1.4 Συσχετίσεις των ΠΑΥ με την συγκέντρωση των PM_{2.5} ανά εποχή

Σ ΠΑΥ (ng/m³)		
(μg/m³)	R coefficient	P value
PM_{2.5}	0,80	4,11* 10⁻¹⁵

Πίνακας 7.7. Συντελεστής γραμμικής συσχέτισης (Pearson r) μεταξύ των συγκεντρώσεων Σ ΠΑΥ και των συγκεντρώσεων των PM_{2.5} σωματιδίων.

Σ ΠΑΥ (ng/m³)								
(μg/m³)	R coefficient				P value			
	<i>Χειμώνας</i>	<i>Άνοιξη</i>	<i>Καλοκαίρι</i>	<i>Φθινόπωρο</i>	<i>Χειμώνας</i>	<i>Άνοιξη</i>	<i>Καλοκαίρι</i>	<i>Φθινόπωρο</i>
PM_{2.5}	0,88	0,59	0,39	0,49	5,65* 10⁻⁷	3,22* 10⁻²	1,22* 10 ⁻¹	9,17* 10 ⁻²

Πίνακας 7.8. Συντελεστής γραμμικής συσχέτισης (Pearson r) μεταξύ των συγκεντρώσεων Σ ΠΑΥ και των συγκεντρώσεων των PM_{2.5} σωματιδίων ανά εποχή.

Η συμμετοχή του αθροίσματος των OC και EC στην ολική συγκέντρωση PM_{2.5} είναι 32%, ποσοστό το οποίο σε σύγκριση με άλλες μελέτες στην περιοχή της Αθήνας χαρακτηρίζεται ως αυξημένο. Χαρακτηριστικά, το αντίστοιχο ποσοστό στο Θησείο είναι 28% (Theodosi et al., 2018). Από την άλλη πλευρά, στο κέντρο της Αθήνας το ποσοστό αυτό στο παρελθόν είχε προσδιοριστεί σε παραπλήσια τιμή αυτή των 32,9% (Pateraki et al., 2012). Προκύπτει κατά συνέπεια σχετικώς αυξημένη επίδραση από πηγές καύσεων στις συγκεντρώσεις PM_{2.5} στον Πειραιά. Η συσχέτιση των PM_{2.5} με το Σ ΠΑΥ κρίνεται στατιστικά σημαντική και πολύ ισχυρή (r =0,80), όπως φαίνεται στον πίνακα 7.7 παραπάνω.

Τα επίπεδα PM_{2.5} παρουσιάζουν ενίσχυση κατά τους χειμερινούς μήνες, όταν και καταγράφονται οι υψηλότερες 24-ωρες συγκεντρώσεις. Το συγκεκριμένο χαρακτηριστικό συνδέεται κυρίως με τις πρόσθετες εκπομπές στην ατμόσφαιρα από την καύση βιομάζας για οικιακή θέρμανση και δευτερευόντως με παράγοντες, όπως η περιορισμένη ανάμιξη και διασπορά των ρύπων στις χειμερινές συνθήκες (χαμηλότερα ύψη του οριακού στρώματος ανάμιξης κατά τη διάρκεια του 24-ωρου). Στους υπόλοιπους μήνες του έτους οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται γενικά σε σταθερά επίπεδα, με παροδικές ενισχύσεις. Κατά συνέπεια, η συσχέτιση Σ ΠΑΥ - PM_{2.5} είναι

στατιστικά σημαντική τον Χειμώνα και ισχυρότερη μέσα στο έτος ($r = 0,88$), ακολουθώντας η Άνοιξη ($r = 0,58$) σύμφωνα με τον πίνακα 7.8 παραπάνω.

7.2 Συσχετίσεις με τους αέριους ρύπους NO_x και τις παραμέτρους του ACSM και του αιθαλομέτρου

Παρακάτω παρουσιάζονται οι συσχετίσεις της συγκέντρωσης Σ ΠΑΥ με τους αέριους ρύπους NO , NO_2 και το σύνολο των NO_x ($N=48$ δείγματα) που καταγράφονται στον σταθμό κυκλοφορίας του ΕΔΠΑΡ (ΠΕΙ-1). Στην συνέχεια περιλαμβάνονται και οι συσχετίσεις με τις παραμέτρους που προκύπτουν από τις μετρήσεις του ACSM ($N=21$ δείγματα) και του αιθαλομέτρου ($N=21$ δείγματα), όπως μετρήθηκαν κατά τις δύο εντατικές περιόδους τον Χειμώνα και το Καλοκαίρι.

7.2.1 Συσχετίσεις των ΠΑΥ με τους αέριους ρύπους NO_x χειμώνας - καλοκαίρι

Σ ΠΑΥ (ng/m^3)		
($\mu g/m^3$)	R coefficient	P value
NO	0,66	$3,06 * 10^{-7}$
NO₂	-0,10	$5,00 * 10^{-1}$
Σύνολο NO_x	0,54	$7,57 * 10^{-5}$

Πίνακας 7.9. Συντελεστές γραμμικής συσχέτισης (Pearson r) μεταξύ των συγκεντρώσεων Σ ΠΑΥ και των συγκεντρώσεων των αέριων ρύπων NO_x .

Σ ΠΑΥ (ng/m^3)				
($\mu g/m^3$)	R coefficient		P value	
	Χειμώνας	Καλοκαίρι	Χειμώνας	Καλοκαίρι
NO	0,62	0,03	$3,32 * 10^{-2}$	$9,13 * 10^{-1}$
NO₂	0,28	-0,04	$3,70 * 10^{-1}$	$8,81 * 10^{-1}$
Σύνολο NO_x	0,57	0,00	$5,37 * 10^{-2}$	$9,99 * 10^{-1}$

Πίνακας 7.10. Συντελεστές γραμμικής συσχέτισης (Pearson r) μεταξύ των συγκεντρώσεων Σ ΠΑΥ και των συγκεντρώσεων των αέριων ρύπων NO_x (Χειμώνας – Καλοκαίρι).

Στον πίνακα 7.9 παραπάνω παρατηρούνται στατιστικά σημαντικές και σχετικά καλές συσχετίσεις μεταξύ του Σ ΠΑΥ και τους πρωτογενείς ρύπους από καύσεις (NO, ολικά NO_x) (r =0,66 και r =0,54 αντίστοιχα). Το NO₂, όσον αφορά το πρωτογενές μέρος του, αποτελεί γενικό δείκτη εκπομπών από καύσεις, συμπεριλαμβανόμενης της κυκλοφορίας (ιδιαίτερα των βαρέων πετρελαιοκίνητων οχημάτων), της οικιακής θέρμανσης (πετρέλαιο και βιομάζα), αλλά και των καύσεων μεγάλης κλίμακας (από μηχανές πλοίων και σημειακές βιομηχανικές πηγές) (Cygys et al., n.d.). Τους χειμερινούς μήνες οι συσχετίσεις του Σ ΠΑΥ με τους αέριους ρύπους NO και ολικό NO_x είναι στατιστικά σημαντικές και σχετικά καλές (r =0,62 και r =0,57 αντίστοιχα), σε αντίθεση με το καλοκαίρι, όπου οι συσχετίσεις δεν είναι στατιστικά σημαντικές (πίνακας 7.10). Αυτό παρατηρείται καθώς τότε ενισχύονται οι εκπομπές από καύσεις οικιακής θέρμανσης.

7.2.2 Συσχετίσεις των ΠΑΥ με τις παραμέτρους του αιθαλομέτρου χειμώνας – καλοκαίρι

Το αιθαλόμετρο AE-33 πραγματοποιεί τον απ' ευθείας ποσοτικό προσδιορισμό της συνεισφοράς της καύσης βιομάζας (BC_{bb}) και ορυκτών καυσίμων (BC_{ff}) στις μετρούμενες συγκεντρώσεις BC. Οι συγκεντρώσεις των οργανικών συστατικών και του BC εμφανίζουν ίδια τάση και μέγιστο κατά τον χειμώνα. Οι πρωτογενείς εκπομπές από την οικιακή θέρμανση παίζουν σημαντικό ρόλο, όπως προκύπτει από τις ιδιαίτερα αυξημένες συγκεντρώσεις του BC, που εκπέμπονται από το κεντρικό συστήματα θέρμανσης και τζάκια κατά τη διάρκεια του χειμώνα (Stavroulas et al., 2019).

Σ ΠΑΥ (ng/m³)		
(μg/m³)	R coefficient	P value
BC	0,77	4,10* 10⁻⁵
BC_{bb}	0,93	1,49* 10⁻⁹
BC_{ff}	0,50	2,12* 10⁻²

Πίνακας 7.11. Συντελεστές γραμμικής συσχέτισης (Pearson r) μεταξύ των συγκεντρώσεων Σ ΠΑΥ και των συγκεντρώσεων των παραμέτρων που προκύπτουν από τις μετρήσεις του αιθαλομέτρου.

Σ ΠΑΥ (ng/m³)				
(μg/m³)	R coefficient		P value	
	Χειμώνας	Καλοκαίρι	Χειμώνας	Καλοκαίρι
BC	0,79	-0,08	1,34* 10⁻³	8,46* 10 ⁻¹
BC_{bb}	0,90	-0,08	3,01* 10⁻⁵	8,54* 10 ⁻¹
BC_{ff}	0,59	-0,08	3,54* 10⁻²	8,52* 10 ⁻¹

Πίνακας 7.12. Συντελεστές γραμμικής συσχέτισης (Pearson r) μεταξύ των συγκεντρώσεων Σ ΠΑΥ και των συγκεντρώσεων των παραμέτρων που προκύπτουν από τις μετρήσεις του αιθαλομέτρου (χειμώνας – καλοκαίρι).

Οι συγκεντρώσεις αιθάλης BC που μετρήθηκαν κατά τις δύο εντατικές καμπάνιες δείχνουν ότι η μέση συγκέντρωση αιθάλης τον χειμώνα είναι 40% υψηλότερη από το καλοκαίρι, δηλαδή όχι ιδιαίτερα αυξημένη. Αυτή η αύξηση είναι ενδεικτική της αυξημένης επίδρασης εκπομπών BC λόγω κυκλοφορίας οχημάτων.

Η συσχέτιση μεταξύ των ΠΑΥ και της παραμέτρου BC_{bb} (αιθάλη από καύσεις βιομάζας) είναι στατιστικά σημαντική και πολύ ισχυρή (r =0,93), πράγμα ενδεικτικό των κοινών πηγών τους ιδιαίτερα κατά τον χειμώνα (όπου r =0,90). Επίσης, η συσχέτιση των ΠΑΥ με το BC_{ff} (αιθάλη από καύσεις ορυκτών καυσίμων) είναι στατιστικά σημαντική, όμως δεν είναι ιδιαίτερα υψηλή (r =0,50). Συγκεκριμένα, κατά τους χειμερινούς μήνες η συσχέτιση Σ ΠΑΥ - BC_{ff} είναι στατιστικά σημαντική και πιο βελτιωμένη (r =0,59) (πίνακες 7.11 και 7.12). Πράγμα που δεν παρατηρείται το καλοκαίρι, όπου οι συσχετίσεις δεν είναι στατιστικά σημαντικές (πίνακας 7.12).

7.2.3 Συσχετίσεις των ΠΑΥ με τις παραμέτρους του ACSM χειμώνας – καλοκαίρι

Η ανάλυση του ACSM επικεντρώνεται στο κλάσμα των σωματιδίων PM_1 και προσδιορίζονται οι συγκεντρώσεις οργανικού αερόλυματος (ΟΑ) καθώς και των κύριων σωματιδιακών ιόντων (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+). Επισημαίνεται, ότι καθώς σύμφωνα με τις τυπικές κατανομές μάζας αιωρούμενων σωματιδίων, η μάζα που συγκεντρώνεται στην ενδιάμεση περιοχή (1-2,5 μm) είναι ελάχιστη (μερικά $\mu g/m^3$), τα αποτελέσματα μπορούν να συγκρίνονται με αποτελέσματα χημικής σύστασης σε $PM_{2.5}$.

Σ ΠΑΥ (ng/m^3)		
($\mu g/m^3$)	R coefficient	P value
Οργανικό Αερόλυμα (ΟΑ)	0,34	$1,34 \cdot 10^{-1}$
Σωματιδιακό SO_4^{2-}	-0,44	$4,60 \cdot 10^{-2}$
Σωματιδιακό NO_3^-	0,78	$3,20 \cdot 10^{-5}$
Σωματιδιακό Cl^-	0,82	$6,66 \cdot 10^{-6}$
Σωματιδιακό NH_4^+	-0,13	$5,68 \cdot 10^{-1}$

Πίνακας 7.13. Συντελεστές γραμμικής συσχέτισης (Pearson r) μεταξύ των συγκεντρώσεων Σ ΠΑΥ και των συγκεντρώσεων των παραμέτρων που προκύπτουν από τις μετρήσεις του ACSM.

Σ ΠΑΥ (ng/m^3)				
($\mu g/m^3$)	R coefficient		P value	
	Χειμώνας	Καλοκαίρι	Χειμώνας	Καλοκαίρι
Οργανικό Αερόλυμα (ΟΑ)	0,86	0,03	$1,42 \cdot 10^{-4}$	$9,38 \cdot 10^{-1}$
Σωματιδιακό SO_4^{2-}	0,76	-0,01	$2,65 \cdot 10^{-3}$	$9,84 \cdot 10^{-1}$
Σωματιδιακό NO_3^-	0,80	0,07	$1,12 \cdot 10^{-3}$	$8,61 \cdot 10^{-1}$
Σωματιδιακό Cl^-	0,72	0,33	$5,93 \cdot 10^{-3}$	$4,22 \cdot 10^{-1}$

Σωματιδιακό NH_4^+	0,80	-0,09	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$8,36 \cdot 10^{-1}$

Πίνακας 7.14. Συντελεστές γραμμικής συσχέτισης (Pearson r) μεταξύ των συγκεντρώσεων Σ ΠΑΥ και των συγκεντρώσεων των παραμέτρων που προκύπτουν από τις μετρήσεις του ACSM (χειμώνας – καλοκαίρι).

Όπως προκύπτει από τον πίνακα 7.13 παραπάνω, η συσχέτιση του σωματιδιακού Cl^- με τους ΠΑΥ είναι στατιστικά σημαντική και πολύ υψηλή ($r = 0,82$). Η συν-διακύμανση του Cl^- με τους ιχνηθέτες καύσης βιομάζας (BB tracers) δείχνει επίσης προέλευση BB για αυτήν την ένωση στα λεπτά σωματίδια (PM_{10}), στα οποία η συμβολή φυσικών πηγών μπορεί να θεωρηθεί περιορισμένη. Το σωματιδιακό Cl^- εκπέμπεται από βιομηχανική δραστηριότητα όπως η αποτέφρωση απορριμμάτων και βιομηχανίες τσιμέντου που θεωρούνται επίσης σημαντικές πηγές εκπομπών υδροχλωρικού οξέος. Αν και οι βιομηχανικές δραστηριότητες ενισχύονται κατά τη διάρκεια της ημέρας, οι συγκεντρώσεις Cl^- παραμένουν χαμηλοί και μειοτοποιούνται κατά τη διάρκεια της νύχτας (Fourtziou et al., 2017). Η αύξηση της συγκέντρωσης Cl^- κατά τη διάρκεια της νύχτας υποδηλώνει ότι το Cl^- συνδέεται πράγματι με BB πηγές. Αλλά εκπομπές από άλλες πηγές (καύση αποβλήτων) δεν μπορούν να αποκλειστούν πλήρως.

Οι συγκεντρώσεις των οργανικών, σωματιδιακό NO_3^- , σωματιδιακό Cl^- και BC εμφανίζουν έναν σαφή ετήσιο κύκλο, με ελάχιστο το καλοκαίρι και μέγιστο το χειμώνα. Οι πρόσθετες πρωτογενείς εκπομπές από την οικιακή θέρμανση, που εκπέμπονται από το κεντρικό συστήματα θέρμανσης και τζάκια κατά τη διάρκεια του χειμώνα, παίζουν σημαντικό ρόλο στον ετήσιο κύκλο αυτό (Stavroulos et al., 2019). Επομένως, η συσχέτιση μεταξύ του σωματιδιακού NO_3^- και των ΠΑΥ είναι στατιστικά σημαντική και πολύ υψηλή ($r = 0,78$) (πίνακας 7.13).

Εάν απομονωθούν οι χειμερινοί μήνες, οι συσχετίσεις του Σ ΠΑΥ με τους παραμέτρους του ACSM είναι στατιστικά σημαντικές και ισχυρές, όπως προκύπτει από τον πίνακα 7.14 παραπάνω, αυτό είναι ενδεικτικό της εποχής γιατί τα στοιχεία ανήκουν στο λεπτό κλάσμα των σωματιδίων PM_{10} , στα οποία άλλες πηγές εκτός των καύσεων θεωρούνται περιορισμένες. Κατά τους καλοκαιρινούς μήνες οι συσχετίσεις αντίστοιχα δεν είναι στατιστικά σημαντικές.

7.3 Συσχετίσεις των ΠΑΥ ομαδοποιημένων σε Μεσαίου και Υψηλού Μοριακού Βάρους και του Β(α)Πυρενίου

Στους πίνακες 7.15, 7.16 και 7.17 παρακάτω, συσχετίζονται οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ υψηλού μοριακού βάρους, μεσαίου μοριακού βάρους και του Β(α)Ρ με τις συγκεντρώσεις χαρακτηριστικών δεικτών καύσης βιομάζας (N=68 δείγματα). Τα συγκεκριμένα συστατικά σχετίζονται ευρύτερα με πρωτογενείς εκπομπές από καύσιμα (Miura et al., 2019). Κύρια συστατικά εδώ είναι ο στοιχειακός και οργανικός άνθρακας (EC, OC) και ιόντα που συνδέονται με την καύση βιομάζας κατά την ψυχρή περίοδο (κυρίως K^+ και $nss-K^+$). Σε αυτή την ομάδα συμμετέχουν και τα νιτρικά ιόντα. Όλες οι συσχετίσεις είναι στατιστικά σημαντικές και ο συντελεστής r δείχνει την ισχύ της συσχέτισης σε κάθε περίπτωση.

ΥΜΒ ΠΑΥ (ng/m^3)		
($\mu g/m^3$)	R coefficient	P value
K^+	0,50	$1,73 * 10^{-5}$
$nss-K^+$	0,58	$2,04 * 10^{-7}$
NO_3^-	0,67	$5,47 * 10^{-10}$
OC	0,89	$2,21 * 10^{-24}$
EC	0,88	$1,78 * 10^{-22}$

Πίνακας 7.15. Συντελεστές γραμμικής συσχέτισης (Pearson r) μεταξύ των συγκεντρώσεων ΥΜΒ ΠΑΥ και των συγκεντρώσεων στοιχείων με προέλευση από καύσεις βιομάζας.

MMB ΠΑΥ (ng/m³)		
(μg/m³)	R coefficient	P value
K⁺	0,41	4,35* 10 ⁻⁴
nss-K⁺	0,48	3,09* 10⁻⁵
NO₃⁻	0,59	1,21* 10⁻⁷
OC	0,81	1,15* 10⁻¹⁶
EC	0,70	2,14* 10⁻¹¹

Πίνακας 7.16. Συντελεστές γραμμικής συσχέτισης (Pearson r) μεταξύ των συγκεντρώσεων MMB ΠΑΥ και των συγκεντρώσεων στοιχείων με προέλευση από καύσεις βιομάζας.

BaP (ng/m³)		
(μg/m³)	R coefficient	P value
K⁺	0,50	1,48* 10 ⁻⁵
nss-K⁺	0,57	2,97* 10⁻⁷
NO₃⁻	0,63	9,11* 10⁻⁹
OC	0,88	2,74* 10⁻²³
EC	0,86	1,71* 10⁻²⁰

Πίνακας 7.17. Συντελεστές γραμμικής συσχέτισης (Pearson r) μεταξύ των συγκεντρώσεων του BaP και των συγκεντρώσεων στοιχείων με προέλευση από καύσεις βιομάζας.

8 ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΩΝ ΠΗΓΩΝ ΤΩΝ ΕΚΠΕΜΠΟΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΣΤΟ ΚΛΑΣΜΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PM_{2.5}

8.1 Εισαγωγή

Για την εκτίμηση των πηγών των σωματιδιακών συστατικών στην ατμόσφαιρα του λιμένος Πειραιά έγινε η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων με δυο τεχνικές που χρησιμοποιούνται ευρέως για τέτοιου τύπου αναλύσεις.

Positive Matrix Factorization - PMF

Για την ανίχνευση/ποσοτικοποίηση πηγών (source apportionment) αιωρούμενων σωματιδίων PM_{2.5} εφαρμόστηκε το πολυμεταβλητό μοντέλο αποδέκτη (receptor model) PMF (Positive Matrix Factorization) (Scerri, 2019), με χρήση του ειδικά αναπτυγμένου από την υπηρεσία προστασίας περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (Environmental Protection Agency-EPA) λογισμικού EPAPMF 5.0 (US-EPA, 2014) (Γ. Γρίβας προσωπική επικοινωνία, 2020). Τα μοντέλα PMF και ειδικά τα εργαλεία που έχουν αναπτυχθεί από την EPA και ενσωματώνουν τον αλγόριθμο επίλυσης Multilinear Engine (ME-2) έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς για την κατανομή των πηγών αιωρούμενων σωματιδίων (Hopke, 2016).

Ως συνολική συνιστώσα για τα ΠΑΥ χρησιμοποιήθηκε το Σ-ΠΑΥ. Το αποτέλεσμα της εφαρμογής είναι η αναγνώριση ενός αριθμού κατηγοριών πηγών, για τις οποίες ποσοτικοποιείται τόσο το χημικό αποτύπωμα/προφίλ τους (source profile), δηλαδή η σχετική συμμετοχή των διαφόρων χημικών συστατικών στην πηγή, καθώς και η συνεισφορά της κάθε πηγής στις συγκεντρώσεις των συστατικών και των ολικών σωματιδίων PM_{2.5}. Ωστόσο, για την εφαρμογή της είναι απαραίτητη η ύπαρξη επαρκούς δείγματος δεδομένων (όπως στην παρούσα περίπτωση όπου θα χρησιμοποιηθούν δεδομένα από περίπου 300 ημέρες μέτρησης/ανάλυσης).

Στα δείγματα με υπολογιζόμενες τιμές συγκέντρωσης μικρότερες του ορίου ανίχνευσης, αποδίδεται στη βάση δεδομένων τιμή συγκέντρωσης ίση με $DL/2$ και ως αβεβαιότητα τιμή ίση με τα $5/6$ του αντίστοιχου DL . Για την τελική ένταξη των συστατικών που θα συμμετέχουν στην επιλεγμένη λύση εξετάζονται οι αντίστοιχοι λόγοι σήματος προς θόρυβο (S/N - Signal to Noise ratio). Για όσα δείγματα οι τιμές του λόγου καταγράφονται μεταξύ 0.5-2, η αβεβαιότητα τριπλασιάζεται, ενώ όσα έχουν τιμές μικρότερες του 0.5 εξαιρούνται από την ανάλυση. Στο μοντέλο PMF, ο αριθμός των προς ανίχνευση πηγών πρέπει να προκαθορισθεί. Σαν ευρετικός κανόνας εξετάζεται η μεταβολή, του λόγου της τιμής Q προς την θεωρητικά αναμενόμενη (Q_{EXP}), ανάλογα με τον αριθμό των πηγών. Μια λύση στην οποία καταγράφεται μεγάλη μείωση του λόγου μετά την εισαγωγή μιας νέας πηγής θεωρείται ότι διαθέτει αυξημένη ερμηνευτική ισχύ, σε σχέση με λύσεις με μεγαλύτερο αριθμό όπου η μείωση του Q/Q_{EXP} είναι μικρότερη (Bzdusek et al., 2006).

Principal Component Analysis - PCA

Προκειμένου να αποκτήσουμε ένα καλύτερο αποτύπωμα/προφίλ των πηγών εκπομπής των αιωρούμενων σωματιδίων $PM_{2.5}$, εφαρμόστηκε η πολυμετρική ανάλυση των κύριων συστατικών (PCA – Principal Component Analysis). Η PCA είναι μια στατιστική διαδικασία που εφαρμόζεται για την εξομάλυνση του συνόλου των δεδομένων, διαφοροποιώντας τα, ομαδοποιώντας τα χημικά είδη σε κύρια συστατικά (ιδιοδιανύσματα). Όλοι οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας το πακέτο λογισμικού Statistica (Γ. Κουβαράκης προσωπική επικοινωνία, 2020).

Σε αυτήν τη μελέτη, η απόφαση επιλογής του αριθμού των κύριων συστατικών βασίστηκε στο κριτήριο Kaiser (παράγοντες που έχουν ιδιοτιμή μεγαλύτερη από 1,0 ή κοντά σε αυτό) (G.D. Thurston, 1985). Τα δεδομένα $PM_{2.5}$ υπόκεινται σε ομαλοποιημένη περιστροφή Varimax. Η ερμηνεία των κύριων συστατικών βασίστηκε στις μεταβλητές με συσχετίσεις παραγόντων με απόλυτες τιμές μεγαλύτερες από 0,5, ενώ υπογραμμίζονται στατιστικά ισχυρές συσχετίσεις $> 0,70$.

Είκοσι παράμετροι συμπεριλήφθηκαν στην ανάλυση για τους ΠΑΥ (20 μέλη ΠΑΥ) και είκοσι δύο για τους ΠΑΥ (MMB ΠΑΥ και YMMB ΠΑΥ) και τα υπόλοιπα σωματιδιακά συστατικά που προέκυψαν από τις αναλύσεις των σωματιδίων $PM_{2.5}$ (OC, EC, ιόντα και μέταλλα). Οι εξαιρέσεις ήταν παράμετροι που δεν λήφθηκαν υπόψη, λόγω του μεγάλου αριθμού αποτελεσμάτων κάτω από το όριο ανίχνευσης. Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης, οι παράγοντες καθορίστηκαν συμπεριλαμβάνοντας ορισμένους σημαντικούς χημικούς δείκτες (π.χ. σωματιδιακή οργανική ύλη), ενώ εξηγήθηκαν και παρουσιάστηκαν τα χαρακτηριστικά κάθε πηγής του λεπτόκοκκου αερολύματος.

8.2 Εκτίμηση των πηγών των ενώσεων ΠΑΥ στο κλάσμα των σωματιδίων $PM_{2.5}$

Προκειμένου να προσδιοριστούν οι πηγές των εκπεμπόμενων ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα του λιμένος Πειραιά πραγματοποιήθηκε αρχικά η ανάλυση των κύριων συστατικών Principal Component Analysis (PCA). Τρεις παράγοντες εξήγησαν το 88,6% (Eigenvalue: 1,283 και Cumulative%: 88,556%) της διακύμανσης των συνολικών δεδομένων. Ο πρώτος παράγοντας εξηγεί το 53,2% της διακύμανσης, ενώ ο δεύτερος και ο τρίτος παράγοντας εξηγούν το 22,5% και το 12,9% της διακύμανσης των δεδομένων αντίστοιχα (πίνακας 8.1).

Ο παράγοντας 1 ομαδοποιεί τα ΠΑΥ: ΣC_1-202 , BaA, Chr, B(b)F, B(k)F, BeP, BaP, Per, IPy, Anthn, DBA, B(ghi)P και Cor. Τα μέλη ΠΑΥ αυτά αποτελούνται από 4 έως και 7 δακτυλίου και χαρακτηρίζονται ως υψηλού μοριακού βάρους. Ο παράγοντας 2 ομαδοποιεί τα ΠΑΥ: Nap, Ace, Fluo, Phe και ΣC_1-Phe . Τα μέλη ΠΑΥ αυτά αποτελούνται από 2 έως 3 δακτυλίου και

χαρακτηρίζονται ως χαμηλού μοριακού βάρους. Τέλος ο παράγοντας 3 ομαδοποιεί τα ΠΑΥ: An, Fl και Py. Τα μέλη ΠΑΥ αυτά αποτελούνται από 3 έως 4 δακτυλίους και χαρακτηρίζονται ως μεσαίου μοριακού βάρους. Καταληκτικά, για τα μέλη ΠΑΥ προκύπτουν από την PCA τρεις ομάδες, με βάση το μέγεθός τους.

	Factor 1	Factor 2	Factor 3
<i>Napthalene</i>	-0,080	-0,970	-0,062
<i>Acenaphthene</i>	-0,043	-0,842	-0,097
<i>fluorene</i>	-0,077	-0,983	-0,055
<i>Phenanthrene</i>	-0,112	-0,902	0,094
<i>ΣC₁-Phe</i>	-0,045	-0,850	0,202
<i>Anthracene</i>	0,452	0,105	0,788
<i>Fluoranthene</i>	0,346	-0,526	0,708
<i>Pyrene</i>	0,408	-0,034	0,840
<i>ΣC₁-202</i>	0,822	-0,013	0,033
<i>Benzo(a)anthracene</i>	0,906	0,018	0,051
<i>Chrysene</i>	0,952	0,053	0,167
<i>Benzo(b&k)fluoranthene</i>	0,938	0,071	0,225
<i>Benzo(e)pyrene</i>	0,950	0,082	0,253
<i>Benzo(a)pyrene</i>	0,964	0,054	0,203
<i>Perylene</i>	0,928	0,026	0,225
<i>Indeno(123cd)pyrene</i>	0,889	0,088	0,328
<i>Anthranthrene</i>	0,868	0,088	0,311
<i>Dibenzo(ah)anthracene</i>	0,941	0,052	0,250
<i>Benzo(ghi)perylene</i>	0,927	0,082	0,292
<i>Coronene</i>	0,925	0,085	0,308
<i>Variance (%)</i>	53,2	22,5	12,9

Πίνακας 8.1. Ομαδοποίηση των μελών ΠΑΥ, που προσδιορίζονται στα αιωρούμενα σωματίδια PM_{2.5}, σύμφωνα με την ανάλυση PCA.

Έπειτα, για να προσδιοριστούν οι πηγές των ΠΑΥ και των υπολοίπων σωματιδιακών συστατικών που προέκυψαν από τις αναλύσεις των σωματιδίων PM_{2.5} στην ατμόσφαιρα του λιμένος του Πειραιά, έγιναν αρκετές δοκιμές με την PCA. Τα μέλη ΠΑΥ χρησιμοποιήθηκαν, όπως ομαδοποιήθηκαν στην PCA του πίνακα 8.1, σε χαμηλού, μεσαίου και υψηλού μοριακού βάρους. Τα μέλη χαμηλού μοριακού βάρους έχουν άλλη συμπεριφορά τον χειμώνα και το καλοκαίρι, όπου και βρίσκονται κατά κύριο λόγο στην αέρια φάση, οπότε δεν ομαδοποιήθηκαν με τα υπόλοιπα στοιχεία. Στην παρακάτω δοκιμή συμπεριλαμβάνονται τα MMB και YMB ΠΑΥ, τα OC και EC και τα κύρια ιόντα και μέταλλα που δίνουν πληροφορίες για τις επιρροές της ατμόσφαιρας στην ευρύτερη χωρική κλίμακα του λιμένος.

Οκτώ παράγοντες εξήγησαν το 81,4% (Eigenvalue: 0,946 και Cumulative%: 81,413%) της διακύμανσης των συνολικών δεδομένων (πίνακας 8.2).

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Factor 7	Factor 8
OC	0,891	0,082	-0,044	-0,099	-0,101	0,253	0,001	-0,026
EC	0,854	0,041	-0,096	0,044	-0,185	0,333	-0,097	0,005
Cl	0,000	0,098	-0,011	0,068	0,852	-0,096	0,049	-0,128
NO₃⁻	0,653	-0,143	0,237	-0,293	-0,154	0,159	-0,162	-0,274
SO₄²⁻	0,116	0,014	0,926	0,169	0,037	0,056	0,098	0,070
Na⁺	-0,347	-0,113	0,163	0,314	0,534	-0,055	0,280	-0,258
NH₄⁺	-0,088	0,042	0,944	0,017	-0,021	0,019	-0,110	0,066
K⁺	0,402	0,255	-0,012	0,066	-0,161	0,444	0,389	-0,319
Mg²⁺	-0,422	-0,206	-0,066	-0,036	0,626	0,080	0,037	0,184
Ca²⁺	-0,136	-0,047	-0,108	0,009	0,025	0,059	0,887	-0,050
Al	-0,016	-0,423	0,170	0,016	0,368	-0,078	0,631	0,293
Ti	-0,220	-0,557	0,181	0,002	0,291	-0,030	0,523	0,330
V	-0,074	0,028	0,128	0,915	0,091	-0,020	-0,058	0,020
Cr	-0,115	0,060	0,113	0,031	-0,103	-0,004	0,042	0,825
Mn	0,050	-0,836	-0,017	0,014	-0,004	0,102	0,336	0,009
Fe	-0,108	-0,831	-0,100	0,195	-0,018	-0,051	-0,147	-0,145
Ni	-0,235	-0,257	0,053	0,862	0,023	-0,005	0,091	0,015
Cu	0,337	-0,172	0,007	0,154	-0,005	0,770	-0,082	0,021
Sb	0,507	-0,065	0,137	0,090	-0,112	0,713	-0,058	0,096
Pb	0,083	0,108	0,009	-0,242	0,007	0,778	0,126	-0,064
MMB ΠΑΥ	0,915	0,055	0,054	-0,148	0,019	-0,024	0,005	-0,058
YMB ΠΑΥ	0,916	0,061	-0,039	-0,124	-0,087	0,266	-0,095	-0,047
Variance (%)	21,1	9,8	9,0	9,0	8,0	10,1	8,8	5,6

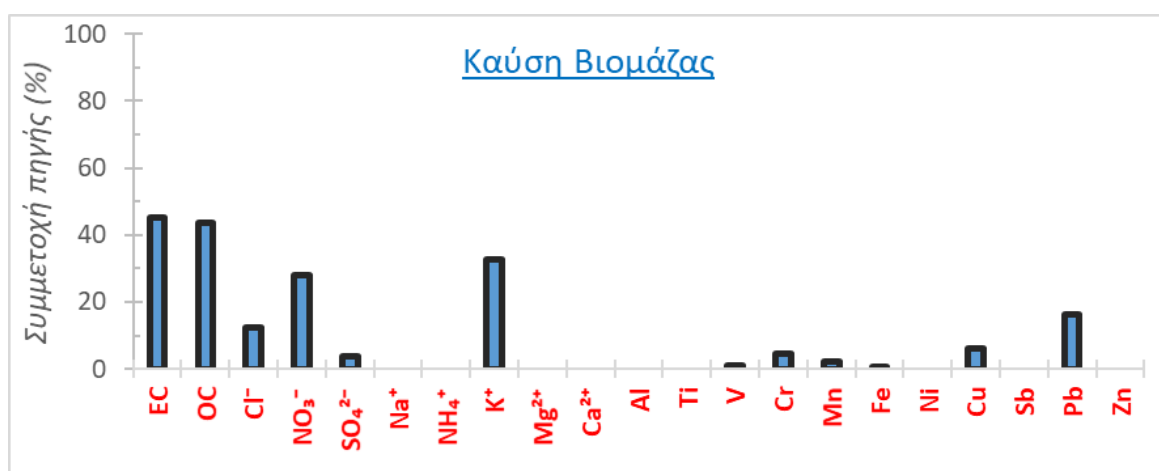
Πίνακας 8.2.Ομαδοποίηση των μελών ΠΑΥ και άλλων σωματιδιακών συστατικών, που προσδιορίζονται στα αιωρούμενα σωματίδια PM_{2,5}, σύμφωνα με την ανάλυση PCA.

Για την εξαγωγή/ποσοτικοποίηση των πηγών πραγματοποιήθηκε η ανάλυση με τη χρήση του μοντέλου αποδέκτη (receptor model), που βασίζεται στη μεθοδολογία Positive Matrix Factorization (PMF). Οι εξαγόμενες πηγές/κατηγορίες περιλαμβάνουν εκπομπές από την κυκλοφορία οχημάτων, εκπομπές από τη ναυτιλία, εκπομπές από την καύση βιομάζας, δευτερογενή σωματίδια, θαλάσσιο αερόλυμα και γεωλογικά σωματίδια σκόνης. Τα αποτελέσματα της PCA (ποιοτικός προσδιορισμός πηγών) και του PMF (ποσοτικός προσδιορισμός πηγών) συγκλίνουν.

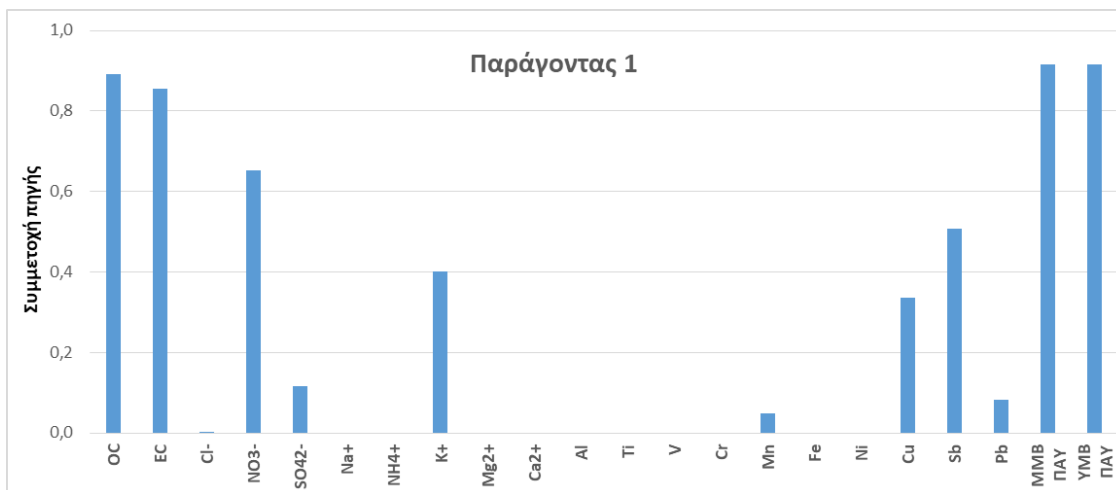
Διαδικασίες Καύσης

Στον παράγοντα 1 ομαδοποιούνται τα MMB και YMB ΠΑΥ, τα OC και EC και τα NO_3^- και K^+ ιόντα (πίνακας 8.2). Ο παράγοντας που αποδίδεται στην καύση βιομάζας χαρακτηρίζεται κατ' αρχήν από υψηλές συμμετοχές σε ανθρακούχα σωματίδια (EC, OC) και ταυτόχρονα σε υδατοδιαλυτό κάλιο (Taiwo et al., 2014). Τα ιόντα καλίου έχουν χρησιμοποιηθεί ευρύτατα και αποτελούν έναν από τους βασικούς ιχνηθέτες των εκπομπών από την καύση βιομάζας. Η πηγή σχετίζεται επίσης σημαντικά με τις συγκεντρώσεις νιτρικών σωματιδίων, ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια της νύχτας στην χειμερινή περίοδο, όταν η πηγή παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ένταση λόγω της καύσης βιομάζας για οικιακή θέρμανση. Λόγω της ταυτόχρονης παρατήρησης και πολύ υψηλών συγκεντρώσεων ΠΑΥ κατά τη χειμερινή περίοδο, η συσχέτιση μεταξύ των συνεισφορών της πηγής και των MMB και YMB ΠΑΥ διαμορφώνεται σε ιδιαίτερα ψηλά επίπεδα. Επισημαίνεται, επίσης, η συμμετοχή του παράγοντα στις συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και ιδίως Pb (Bougiatioti, A, 2014), η οποία συνδέεται κυρίως με καύση επεξεργασμένης βιομάζας.

Όπως φαίνεται και στα διαγράμματα 8.1 και 8.2 παρακάτω, που προκύπτουν από την ανάλυση PMF και PCA αντίστοιχα, τα αποτελέσματα συμφωνούν αρκετά.



Διάγραμμα 8.1. Σχετική συμμετοχή (%) εκπομπών από την καύση βιομάζας στη μάζα των διαφόρων στοιχείων που προσδιορίζονται στα αιωρούμενα σωματίδια $\text{PM}_{2.5}$, σύμφωνα με την ανάλυση PMF.



Διάγραμμα 8.2. Παράγοντας 1: εξηγεί το 21,1% της διακύμανσης των συνολικών δεδομένων και ομαδοποιεί τις εκπομπές από διαδικασίες καύσεις στα αιωρούμενα σωματίδια PM_{2.5}, σύμφωνα με την ανάλυση PCA.

Επιπλέον στον παράγοντα 1 της PCA συμμετέχουν και μεταλλικά ιχνοστοιχεία Cu και Sb (πίνακας 8.2), που κυρίως συνδέονται με την φθορά των μηχανικών μερών του κινητήρα ή της παρουσίας τους στα καύσιμα και λιπαντικά (Pio et al., 2011). Επιπλέον οι παράγοντες, που αποδίδονται σε εκπομπές κυρίως από τα καυσαέρια οχημάτων, χαρακτηρίζονται από αυξημένες συμμετοχές σε στοιχειακό και οργανικό άνθρακα (EC, OC). Στο προφίλ συμμετέχουν και νιτρικά ιόντα, τα οποία προέρχονται από τον ταχύ μετασχηματισμό των άμεσων εκπομπών αερίων οξειδίων του αζώτου από τα οχήματα. Επομένως ο παράγοντας 1, όπου συμμετέχουν οι MMB και ΥΜΒ ΠΑΥ μπορεί να χαρακτηριστεί και από την πηγή άμεσων οδικών εκπομπών.

Επαναιώρηση σκόνης από το έδαφος

Στον παράγοντα 2 ομαδοποιούνται συστατικά γεωλογικής προέλευσης: Al, Ti, Mn, Fe και Mg²⁺ (πίνακας 8.2). Η πηγή είναι δεδομένο ότι σχετίζεται με ορυκτή σκόνη. Ωστόσο, καθώς στο προφίλ συμμετέχουν σε σημαντικό βαθμό και μεταλλικά ιχνοστοιχεία, κυρίως ανθρωπογενούς προέλευσης, θεωρήθηκε ότι πρέπει να εξειδικευθεί ως επαναιωρούμενη (resuspended) σκόνη τοπικής προέλευσης εμπλουτισμένη σε ανθρωπογενή σωματίδια, καθώς και σε σκόνη που επαναιωρείται από το οδόστρωμα (λόγω και της κυκλοφορίας οχημάτων – traffic induced resuspension) (Cesari et al., 2016).

Στον παράγοντα 8 ομαδοποιούνται το Cr με στοιχεία γεωλογικής προέλευσης όπως τα Al, Ti και το Mg²⁺ (πίνακας 8.2). Το Cr προσδιορίζεται ως στοιχείο σαφώς ανθρωπογενής προέλευσης (Argyragi & Kelepertzis, 2014), επομένως και ο παράγοντας 8 μπορεί να θεωρηθεί ότι χαρακτηρίζεται από την πηγή επαναιωρούμενης σκόνης τοπικής προέλευσης εμπλουτισμένη σε ανθρωπογενή σωματίδια.

Δευτερογενής σχηματισμός σε μεγάλη χωρική κλίμακα

Στον παράγοντα 3 ομαδοποιούνται τα SO_4^{2-} και NH_4^+ ιόντα (πίνακας 8.2). Ο παράγοντας χαρακτηρίζεται από την ισχυρή παρουσία σωματιδίων θειικού αμμωνίου και αντιπροσωπεύει τις διεργασίες σχηματισμού και ατμοσφαιρικής επεξεργασίας δευτερογενών αερολυμάτων σε ευρεία περιοχική κλίμακα.

Καύση βαρέος πετρελαίου (ναυτιλία/βιομηχανία)

Στον παράγοντα 4 ομαδοποιούνται τα στοιχεία Ni και V (πίνακας 8.2). Η ανιχνευόμενη πηγή αποδίδεται στην καύση κλασμάτων βαρέος πετρελαίου (heavy/residual fuel oil), με δεδομένη την πολύ ισχυρή συνεισφορά της στις ενώσεις-ιχνηθέτες V, Ni της συγκεκριμένης κατηγορίας εκπομπών (Dayanand, 2018). Εμφανή είναι η επίδραση καύσεων πετρελαίου κατά τον ελλιμενισμό των πλοίων και ενδεχομένως καύσεις από σημειακές βιομηχανικές πηγές.

Θαλάσσιο αερόλυμα

Στον παράγοντα 5 ομαδοποιούνται τα ιόντα Na^+ , Cl^- και Mg^{2+} (πίνακας 8.2). Ο παράγοντας που σχετίζεται με το θαλάσσιο αερόλυμα καταγράφει τυπικά μεγάλη συμμετοχή σε ιόντα νατρίου και χλωρίου, ενώ το προφίλ του περιέχει και άλλα συστατικά του θαλασσινού νερού, όπως ιόντα μαγνησίου, καλίου, ασβεστίου και θειικά ιόντα.

Έμμεσες εκπομπές από την κυκλοφορία

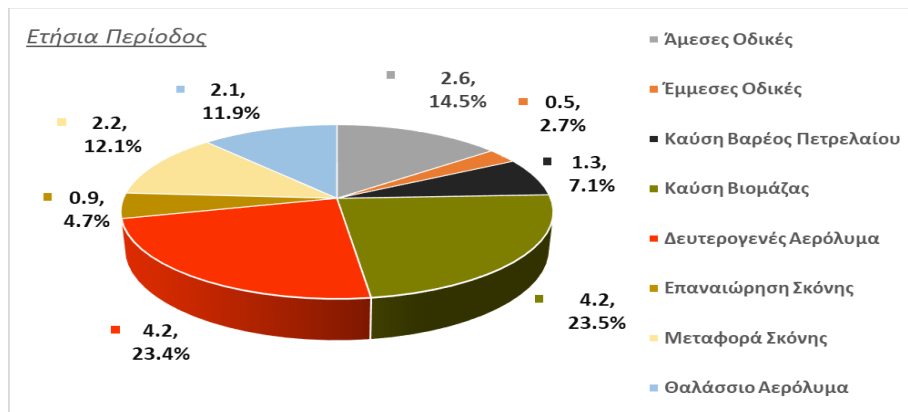
Στον παράγοντα 6 ομαδοποιούνται τα στοιχεία Cu, Sb και Pb (πίνακας 8.2). Χρησιμοποιείται ο όρος έμμεσες εκπομπές για την περιγραφή των εκπομπών από τα οχήματα που σχετίζονται λιγότερο με τα καυσαέρια αλλά κυρίως με τη φθορά των διαφόρων τμημάτων τους (φρένα, ελαστικά, αμάξωμα). Στην προκειμένη περίπτωση, η ανιχνευόμενη πηγή, λόγω της πολύ ισχυρής συνεισφοράς που καταγράφει στις συγκεντρώσεις Cu και Sb, πρέπει να συνδεθεί κυρίως με τις εκπομπές από συστήματα πέδησης (φρένα) των διαφόρων οχημάτων (Matthaios et al., 2017). Με τη φθορά των φρένων συνδέεται σε σημαντικό βαθμό και η παρουσία του Pb στα λεπτά σωματίδια (Thorpe & Harrison, 2008).

Μεταφορά σκόνης σε μεγάλη απόσταση

Στον παράγοντα 7 ομαδοποιούνται τα Al, Ti, Ca^{2+} , K^+ (πίνακας 8.2). Σε αντιδιαστολή με την πηγή που χαρακτηρίστηκε ως επαναιωρούμενη τοπική σκόνη, η πηγή που χαρακτηρίζεται ως μεταφερόμενη σκόνη θεωρείται καθαρά γεωλογικής προέλευσης, δεχόμενη ελάχιστη ανθρωπογενή επιρροή. Επίσης παρατηρείται σημαντική συμμετοχή των τυπικών ιχνηθετών ορυκτής σκόνης.

Ποσοτικοποίηση συνεισφοράς πηγών

Στο Διάγραμμα 8.3 παρουσιάζεται η ποσοστιαία συνεισφορά πηγών στη συγκέντρωση $PM_{2.5}$ που ανασυντίθενται από την εφαρμογή του μοντέλου PMF για την ετήσια περίοδο. Επισημαίνεται ότι η ανασύσταση αφορά σχεδόν στο σύνολο της μετρούμενης συγκέντρωσης, καθώς είναι πολύ μικρό το ποσοστό (< 1%) που δεν αποδόθηκε σε πηγές (unaccounted).



Διάγραμμα 8.3. Μέση ετήσια συνεισφορά πηγών, κατά συγκέντρωση ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) και ποσοστιαία (%), στις συγκεντρώσεις σωματιδίων $PM_{2.5}$.

Εκτίμηση των πηγών με τους Διαγνωστικούς Λόγους των ΠΑΥ

Ένα από τα πιο γνωστά κριτήρια χαρακτηρισμού της προέλευσης των ΠΑΥ είναι οι διαγνωστικοί λόγοι μεταξύ των μελών.

Οι λόγοι $BaA/(BaA+CHR)$ πάνω από 0,35 και $IP/(IP+BPE)$ πάνω από 0,20 είναι ενδεικτικοί πυρογενούς προέλευσης (Katsoyiannis et al., 2011). Στην παρούσα μελέτη ο λόγος $BaA/(BaA+CHR)$ είναι 0,14 και ο λόγος $IP/(IP+BghiP)$ είναι 0,50. Ο δεύτερος επιβεβαιώνει την πηγή αυτή.

Το προφίλ της πηγής καύσης βιομάζας χαρακτηρίζεται από υψηλό λόγο $IP/(IP+BghiP)$ με τιμή να υπερβαίνει το 0,5 (0,50 στην παρούσα μελέτη), ενδεικτική της καύσης στερεών καυσίμων (Lin et al., 2015). Αυτή είναι επίσης η μόνη πηγή, στην οποία όταν ο λόγος $FL/(FL+PYR)$ είναι υψηλότερος από 0,5 (0,50) υποδηλώνει εκπομπές καύσης ξύλου (Yunker et al., 2002).

Ο λόγος $BaP/(BaP+CHR)$, με τιμή (0,36), όταν υπερβαίνει το όριο 0,5, χρησιμοποιείται για τη διαφοροποίηση των εκπομπών βενζίνης (Cerqueira και Matos, 2019). Το COR έχει θεωρηθεί ως πιθανός ιχνηλάτης της εξάτμισης βενζίνης (Ravindra et al., 2008), ωστόσο, λόγος BaP/COR χαμηλότερος από 0,5 θα μπορούσε να διαφοροποιήσει τις εκπομπές βενζίνης από άλλες πηγές καύσης. Στην συγκεκριμένη περίπτωση η τιμή είναι 1,21.

Από την άλλη πλευρά, ο λόγος BaP/(BaP+CHR) 0,36 είναι χαμηλότερος από αυτόν που παρατηρείται για την πηγή βενζίνης, πράγμα που υποστηρίζει τη συσχέτιση της πηγής με τις εκπομπές ντίζελ (Cerqueira και Matos, 2019). Επίσης, ο λόγος FL/(FL+PY) για την καύση ντίζελ σε σύγκριση με την καύση βενζίνης (0,50 στην παρούσα περίπτωση) εξετάστηκε από τους Mantis et al. (2005) για τη διάκριση των δύο πηγών στην περιοχή της Αθήνας. Τέλος, οι εκπομπές οχημάτων αναμένεται να συνεισφέρουν στις μετρημένες συγκεντρώσεις ΠΑΥ, δεδομένου του υψηλού λόγου BghiP/BaP (11,44), ένα χαρακτηριστικό που χρησιμοποιήθηκε στην Αθήνα από τους Andreou και Rapsomanikis (2009) για τη διαφοροποίηση των οχημάτων από τις εκπομπές καύσης ντίζελ.

Εκτός από τα διαγνωστικά κριτήρια πηγών, συχνά έχουν χρησιμοποιηθεί λόγοι χαρακτηριστικοί της ηλικίας του αερολύματος. Το BaP αποσυντίθεται γρηγορότερα από το BeP και η αναλογία τους μπορεί να χαρακτηρίσει την ηλικία του αερολύματος. Ο λόγος BaP/(BaP+BeP) παίρνει τιμές περίπου 0,5 για φρέσκο αερόλυμα και κάτω από 0,5 για γηρασμένο αερόλυμα (Katsoyiannis et al., 2011),(Ravindra et al., 2008). Στην παρούσα μελέτη ο λόγος αυτός είναι 0,29, πράγμα που υποδηλώνει την γήρανση του αερολύματος. Αυτό είναι πιθανόν καθώς η δειγματοληψία ήταν 24ώρη και σε αυτό το διάστημα χρόνου έχει επέλθει η γήρανση.

9 ΠΙΘΑΝΟΤΗΤΑ ΚΑΡΚΙΝΟΠΑΘΕΙΑΣ ΣΧΕΤΙΖΟΜΕΝΗ ΜΕ ΠΑΥ

9.1 Εισαγωγή

Για να εκτιμηθεί ο παρατεταμένος κίνδυνος για καρκινοπάθεια από την καθημερινή εισπνοή (ECR – excess cancer risk) των PACs (Πολυκυκλικών Αρωματικών Ενώσεων) στα PM_{2.5} σωματίδια στην ατμόσφαιρα χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω μεθοδολογία (Alves et al., 2017).

Αυτή η μεθοδολογία προτείνεται από το γραφείο αξιολόγησης κινδύνων για την περιβαλλοντική υγεία (OEHA – Office of Environmental Health Hazard Assessment) της υπηρεσίας προστασίας περιβάλλοντος της Καλιφόρνιας (CalEPA – California Environmental Protection Agency). Οι συνολικές ισοδύναμες συγκεντρώσεις του BaP (BaP_{eq}) υπολογίστηκαν από τις ξεχωριστές συγκεντρώσεις των ενώσεων PACs σε κάθε δείγμα (C_i) και τον συντελεστή τοξικής ισοδυναμίας (TEF – toxicity equivalency factor), (Nisbet & LaGoy, 1992), (Bari et al., 2010) των PACs στόχων. Ο συντελεστής TEF παίρνει τιμές από 0,001 έως 1 για τα διάφορα μέλη ΠΑΥ.

$$\Sigma BaP_{eq} = \Sigma_i (C_i \times TEF_i) \quad (9.1)$$

Ο εκτιμώμενος κίνδυνος για καρκινοπάθεια του πνεύμονα κατά τη διάρκεια ζωής από ενώσεις PACs στην ατμόσφαιρα, με βάση τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας μονάδας κινδύνου, World Health Organisation unit risk (UR) (WHO, 2000), είναι 8,7 περιπτώσεις ανά 100.000 άτομα, με χρόνια εισπνευστική έκθεση σε 1 ngm^{-3} BaP ($UR_{\text{BaP}} = 8.7 \times 10^{-5}$), για διάρκεια ζωής 70 ετών. Το αντίστοιχο UR_{BaP} που ορίζεται από την CalEPA είναι $1,1 \times 10^{-6}$ (ΟΕΗΗΑ, 1994).

Η εκτίμηση κινδύνου για καρκινοπάθεια σύμφωνα με τον ΠΟΥ λαμβάνεται υπόψη στις Ηνωμένες Πολιτείες για τις εκπομπές φούρνων οπτάνθρακα. Το BaP χρησιμοποιήθηκε ως δείκτης του μίγματος των ΠΑΥ από εκπομπές φούρνων οπτάνθρακα και παρόμοιες διεργασίες καύσης στον αστικό αέρα και η μονάδα κινδύνου υπολογίστηκε $8,7 \times 10^{-5}$ ανά ng/m^3 (WHO, 2000). Από την άλλη πλευρά, δεδομένου ότι υπάρχουν ανεπαρκείς επιδημιολογικές μελέτες σχετικά με την καρκινογένεση που προκαλεί το BaP στον άνθρωπο, δεδομένα από βιο-προσδιορισμούς ζώων χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση του κίνδυνου καρκινοπάθειας για τον άνθρωπο από την CalEPA. Το προσωπικό του ΟΕΗΗΑ εκτιμά την μονάδα κινδύνου, για συνεχή έκθεση σε BaP για διάρκεια ζωής 70 ετών, σε $1,1 \times 10^{-6}$ ανά ng/m^3 , η οποία συνιστάται καθώς θεωρείται «καλύτερη» τιμή επειδή βασίζεται σε μελέτες εισπνοής σε πειραματόζωα (χάμστερ) (ΟΕΗΗΑ, 1994).

Το ECR από εισπνοή υπολογίζεται πολλαπλασιάζοντας τις συνολικές ισοδύναμες συγκεντρώσεις BaP με τον συντελεστή μονάδας κινδύνου για καρκινοπάθεια από εισπνοή (inhalation cancer unit risk factor):

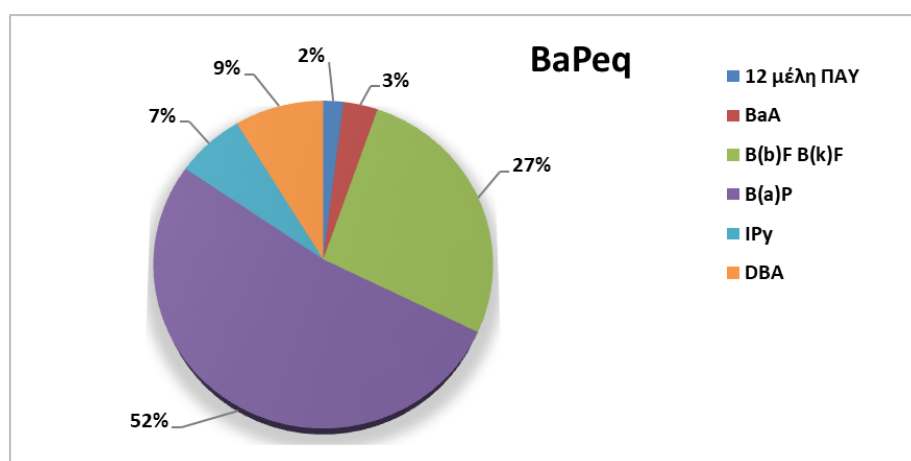
$$ECR = \sum BaP_{eq} \times UR_{BaP} \quad (9.2)$$

9.2 Εκτίμηση της πιθανότητας καρκινοπάθειας

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 9.1 και στον πίνακα 9.1 παρακάτω, ενώσεις YMB όπως τα BaP, B(b)F, B(k)F, DBA, IPy και MMB όπως το BaA ήταν που συνέβαλαν περισσότερο στις ισοδύναμες συγκεντρώσεις BaP_{eq} , με ισχυρότερη σε ποσοστό 52% το Βένζο(α)Πυρένιο. Επιπλέον, ο κίνδυνος που προκαλείται από τα οξειδωμένα παράγωγα των ΠΑΥ (Oxy-PAHs και Nitro-PAHs) θα ήταν χρήσιμο να μελετηθεί, ενώ απαιτείται περισσότερη έρευνα για την καλύτερη κατανόηση και τον έλεγχο της επίδρασής τους στην ανθρώπινη υγεία.

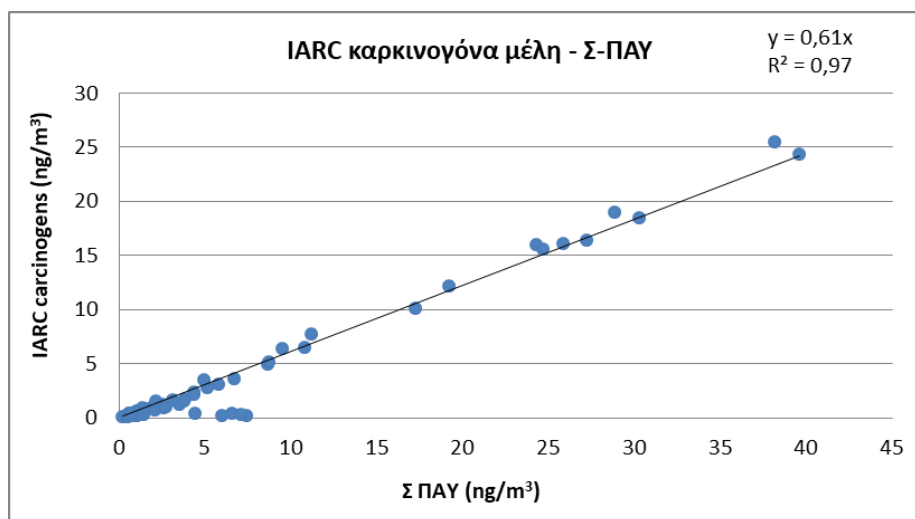
B(a)P_{eq} (ng/m³)	
Βένζο(α)Πυρένιο	0,394
Βένζο(β)Φλουορανθένιο , Βένζο(κ)Φλουορανθένιο	0,203
Διβένζο(αη)Ανθρακένιο	0,066
Ίνδενο(123cd)Πυρένιο	0,051
Βένζο(α)Ανθρακένιο	0,025
12 άλλα μέλη ΠΑΥ	0,015

Πίνακας 9.7. Ισοδύναμες συγκεντρώσεις BaP_{eq} για τα μέλη ΠΑΥ που συνεισφέρουν περισσότερο στο σύνολο.



Διάγραμμα 9.8. Ισοδύναμες συγκεντρώσεις BaP_{eq} και η ποσοστιαία συνεισφορά κάποιων μελών ΠΑΥ στο σύνολο.

Τα μέλη ΠΑΥ - καρκινογόνα κατηγορίας 1, 2A, 2B κατά IARC - με εγνωσμένη ή πιθανή καρκινογόνα δράση είναι τα B(a)A, Chry, B(a)P, B(b)F και B(k)F, DBA, IPy. Τα μέλη αυτά εμφανίζουν άριστη συσχέτιση με το Σ-ΠΑΥ (Διάγραμμα 9.2), πράγμα που δείχνει ότι συνεισφέρουν σημαντικά στο σύνολο των συγκεντρώσεων ΠΑΥ και συγκεκριμένα καταλαμβάνουν το 61% του συνόλου. Επιπλέον παρατηρούνται 5 σημεία που αποκλίνουν από την ευθεία και βρίσκονται πάνω στον άξονα χ. Τα δείγματα αυτά είναι θερινής περιόδου και δεν έχουν υψηλές συγκεντρώσεις των καρκινογόνων μελών ΠΑΥ, από B(a)A έως IPy.



Διάγραμμα 9.2. Συσχέτιση καρκινογόνων μελών ΠΑΥ κατά IARC 2017 με το Σ-ΠΑΥ.

Ο εκτιμώμενος κίνδυνος για καρκινοπάθεια του πνεύμονα κατά τη διάρκεια ζωής από τις ενώσεις ΠΑΥ, στην ατμόσφαιρα του λιμένος Πειραιά είναι $65,6 \times 10^{-6}$ με βάση τον World Health Organisation unit risk (WHO), δηλαδή περίπου 66 περιπτώσεις σε πληθυσμό 1.000.000 ατόμων. Το αντίστοιχο UR_{BaP} με βάση το CalEPA (ΟΕΗΗΑ) είναι $0,83 \times 10^{-6}$, δηλαδή περίπου 1 περίπτωση θανάτου ανά 1.000.000 άτομα. Στον πίνακα 9.2 παρακάτω φαίνονται οι τιμές ECR, σύμφωνα με τον WHO και τον ΟΕΗΗΑ, για όλες τις εποχές του χρόνου.

Οι πηγές εκπομπής των ΠΑΥ περιλαμβάνουν κάθε διαδικασία ατελούς καύσης κατά την οποία υπάρχει παραγωγή σωματιδίων. Τα αποτελέσματα των ECR, κατά τον χειμώνα, μπορούν να αποδοθούν στις ιδιαίτερα αυξημένες συγκεντρώσεις των οργανικών συστατικών λόγω των πρωτογενών εκπομπών από την οικιακή θέρμανση, της καύσης ξύλου στα τζάκια, αλλά και της καύσης ορυκτών καυσίμων. Η ατμόσφαιρα του Πειραιά, ως αστικό κέντρο, επηρεάζεται από την έντονη κυκλοφορική κίνηση και τις δραστηριότητες στην περιοχή του λιμανιού. Επομένως παρατηρούμε τα υψηλότερα ECR τον χειμώνα, ακολουθεί το φθινόπωρο και έπειτα η άνοιξη και το καλοκαίρι.

	Περίοδος Δειγματοληψίας mean	Χειμώνας mean	Άνοιξη mean	Καλοκαίρι mean	Φθινόπωρο mean
(CalEPA μέθοδος – ΟΕΗΗΑ)	$8,30 \times 10^{-7}$	$22,58 \times 10^{-7}$	$1,39 \times 10^{-7}$	$0,57 \times 10^{-7}$	$2,72 \times 10^{-7}$
(WHO μέθοδος)	$6,56 \times 10^{-5}$	$17,86 \times 10^{-5}$	$1,10 \times 10^{-5}$	$0,45 \times 10^{-5}$	$2,15 \times 10^{-5}$

Πίνακας 9.2. Excess cancer risk (ECR) των ενώσεων PACs στα σωματίδια $PM_{2.5}$ στο λιμάνι του Πειραιά.

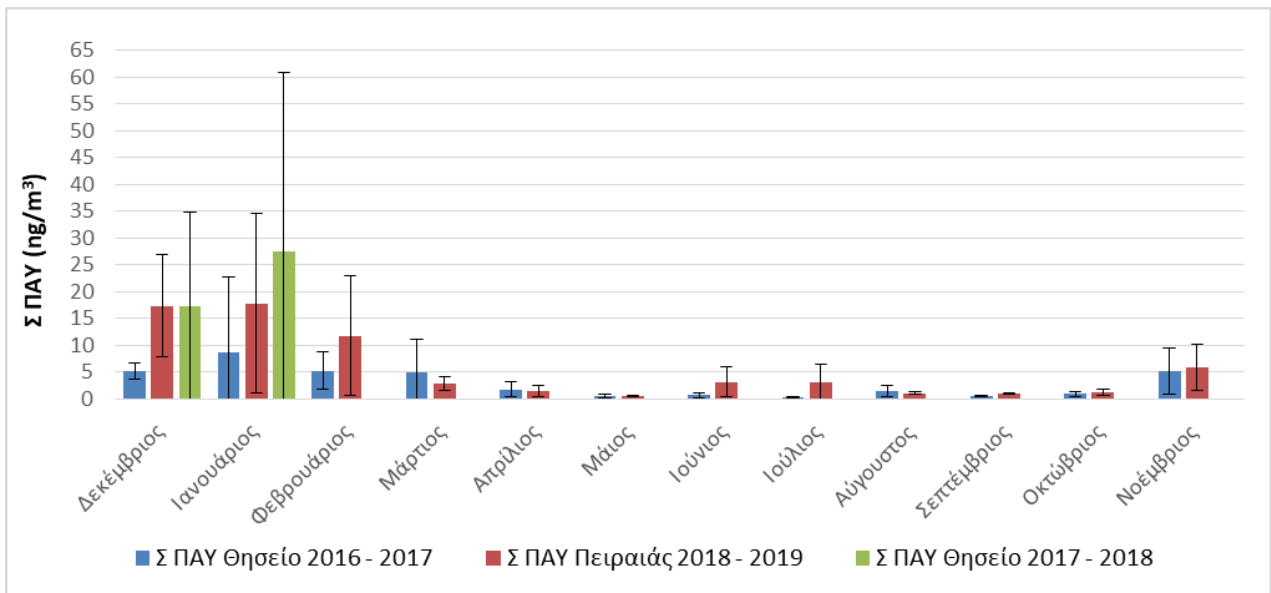
10 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΕΠΙΠΕΔΩΝ ΤΩΝ ΠΑΥ ΤΟΥ ΛΙΜΕΝΟΣ ΠΕΙΡΑΙΑ ΜΕ ΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΟΥ ΘΗΣΕΙΟΥ ΤΗΣ ΑΘΗΝΑΣ ΚΑΙ ΜΕ ΠΑΡΑΚΤΙΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ

10.1 Σύγκριση των επιπέδων των ΠΑΥ στον Πειραιά με το Θησείο της Αθήνας

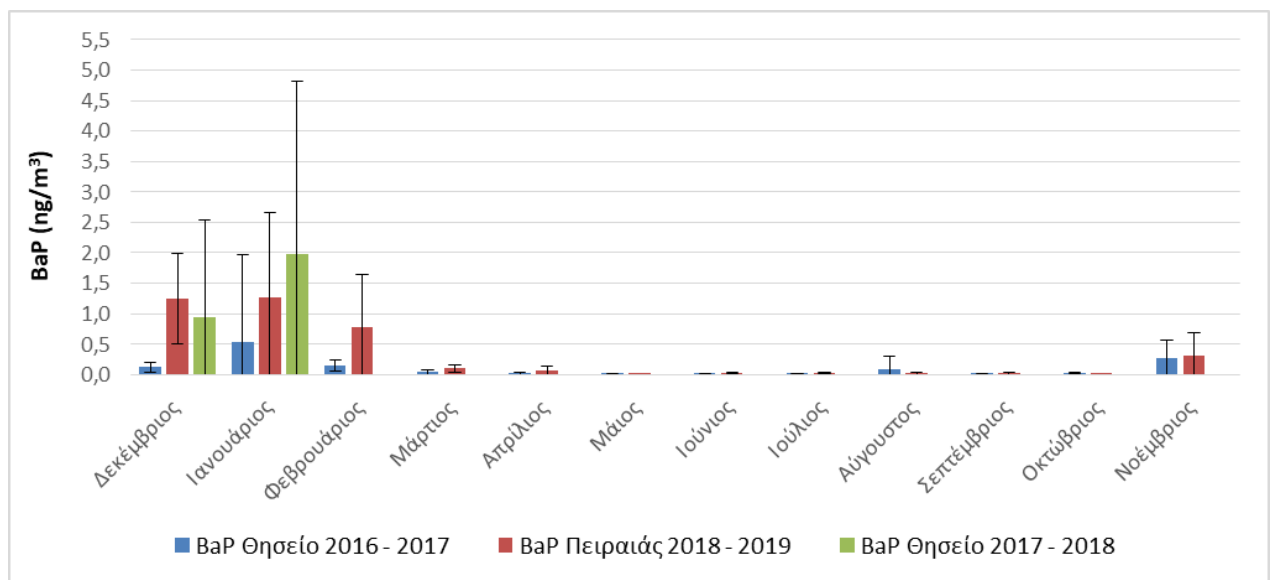
Για την περιοχή του Θησειού η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στις κεντρικές εγκαταστάσεις του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών. Αυτή η τοποθεσία αστικού περιβάλλοντος δεν επηρεάζεται άμεσα από τοπικές ανθρώπινες δραστηριότητες, καθώς περιβάλλεται κυρίως από μια πεζοδρομημένη ζώνη και μέτριες κατοικημένες γειτονίες. Επομένως, θα μπορούσε να θεωρηθεί αντιπροσωπευτική της έκθεσης της πλειονότητας του πληθυσμού της Πρωτεύουσας (Theodosi et al., 2018). Αντίθετα για την περιοχή του Πειραιά οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν πλησίον του κεντρικού λιμένα, στο μέγαρο της ΣΤΑ.ΣΥ. (ΗΣΑΠ). Ο χαρακτηρισμός της θέσης, λόγω της χωροθέτησης της στο κέντρο του Πειραιά και κοντά σε οδικές αρτηρίες, είναι αστικός-κυκλοφορίας.

Σύμφωνα με τα διαγράμματα 10.1 και 10.2 παρακάτω, και στις δύο περιοχές παρατηρείται ένα σταθερό μηνιαίο προφίλ κατά την διάρκεια του έτους, με τα μέγιστα των μέσων συγκεντρώσεων του Σ ΠΑΥ και του BaP του μήνες του χειμώνα. Για τον Πειραιά, εξαίρεση αποτελούν ο Ιούνιος και ο Ιούλιος, με πιο αυξημένες συγκεντρώσεις λόγω της οδικής κυκλοφορίας και της λιμενικής δραστηριότητας στην γύρω περιοχή. Σε αντίθεση, αυτό δεν επικρατεί στο Θησείο, όπου τους μήνες του καλοκαιριού παρατηρούνται οι ελάχιστες μέσες συγκεντρώσεις του Σ ΠΑΥ και του BaP κατά την διάρκεια του έτους.

Τα επίπεδα των μέσων τιμών των μηνιαίων συγκεντρώσεων του Σ ΠΑΥ και του BaP στον Πειραιά κατά τον χειμώνα 2018–2019 είναι ιδιαίτερα αυξημένα, σε σχέση με το Θησείο κατά τον χειμώνα 2016–2017. Αντίθετα κατά τον χειμώνα 2017-2018, στο Θησείο παρατηρούνται μεγαλύτερες μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις από τον Πειραιά (2018-2019). Καταληκτικά, τα συνολικά επίπεδα Σ-ΠΑΥ και B(a)P στον Πειραιά είναι παρόμοια με τα παρατηρούμενα σε ετήσια βάση στο κέντρο της Αθήνας.



Διάγραμμα 10.1.Μηνιαία διακύμανση της μέσης τιμής της συγκέντρωσης Σ PAΥ στο λιμάνι του Πειραιά (2018-2019) και στο Θησείο της Αθήνας (2016-2017 και 2017-2018).



Διάγραμμα 10.2.Μηνιαία διακύμανση της μέσης τιμής της συγκέντρωσης του BaP στο λιμάνι του Πειραιά (2018-2019) και στο Θησείο της Αθήνας (2016-2017 και 2017-2018).

Στον Πειραιά τον χειμώνα επικράτησαν τα μέλη PAΥ ΥΜΒ με ποσοστό 77%, αντίστοιχα επικράτησαν και την άνοιξη με 62% και το φθινόπωρο με 72%. Το καλοκαίρι αντίθετα, επικράτησαν τα μέλη PAΥ ΧΜΒ με ποσοστό 73%. Από την άλλη πλευρά, στο Θησείο κατά την διάρκεια του φθινοπώρου και του χειμώνα επικράτησαν τα μέλη ΥΜΒ με ποσοστό 60% και 51% αντίστοιχα. Την άνοιξη επικράτησαν τα μέλη PAΥ ΧΜΒ με ποσοστό 49%. Τέλος κατά το καλοκαίρι το μεγαλύτερο ποσοστό αντιστοιχούσε στα μέλη ΜΜΒ.

Αν και τα συνολικά επίπεδα Σ-ΠΑΥ και B(a)P είναι παρόμοια με τα παρατηρούμενα σε ετήσια βάση στο κέντρο της Αθήνας (Tsiodra.I, 2020), η ποσόστωση των ΠΑΥ υψηλού μοριακού βάρους είναι μεγαλύτερη στον Πειραιά (75% έναντι <60% στην Αθήνα). Εκεί συμπεριλαμβάνονται και οι ΠΑΥ με εγνωσμένη ή πιθανή καρκινογόνο δράση (IARC, 2017).

Στον πίνακα 10.1 παρακάτω παρουσιάζεται ο εκτιμώμενος κίνδυνος για καρκινοπάθεια του πνεύμονα κατά τη διάρκεια ζωής από τις ενώσεις ΠΑΥ, στην ατμόσφαιρα του λιμένος Πειραιά (2018-2019) και στο Θησείο της Αθηνάς (2016-2017 και 2017-2018), με βάση την μέθοδο (WHO) και την μέθοδο CalEPA (ΟΕΗΝΑ), κατά τις 4 εποχές του χρόνου. Σε γενικές γραμμές τα αποτελέσματα ECR είναι ελαφρώς υψηλότερα στον λιμένα του Πειραιά, σε σχέση με το Θησείο. Εξαίρεση αποτελεί μόνο το καλοκαίρι, όπου το Θησείο εμφανίζει ελάχιστα μεγαλύτερες τιμές ECR.

		Χειμώνας mean	Άνοιξη mean	Καλοκαίρι mean	Φθινόπωρο mean
(CalEPA μέθοδος – ΟΕΗΝΑ)	Λιμάνι Πειραιά	2,26x10 ⁻⁶	0,14x10 ⁻⁶	0,06x10 ⁻⁶	0,27x10 ⁻⁶
	Θησείο Αθηνάς	1,72x10 ⁻⁶	0,09x10 ⁻⁶	0,07x10 ⁻⁶	0,24x10 ⁻⁶
(WHO μέθοδος)	Λιμάνι Πειραιά	178,6x10 ⁻⁶	11,0x10 ⁻⁶	4,5x10 ⁻⁶	21,5x10 ⁻⁶
	Θησείο Αθηνάς	135,7x10 ⁻⁶	7,5x10 ⁻⁶	5,7x10 ⁻⁶	18,6x10 ⁻⁶

Πίνακας 10.1. Excess cancer risk (ECR) των ενώσεων PACs στα σωματίδια PM_{2.5} στο λιμάνι του Πειραιά και στο Θησείο της Αθηνάς.

10.2 Σύγκριση των επιπέδων ΠΑΥ στον Πειραιά με παράκτιες περιοχές της Ελλάδος, Μεσογείου, Ευρώπης και Κίνας

Στην ενότητα αυτή συγκεντρώνονται στοιχεία από μετρήσεις ενώσεων ΠΑΥ από παράκτιες περιοχές, με έμφαση στην Ελλάδα, στην Μεσόγειο και στην Ευρώπη, αλλά και περιοχές κοντά στην Κίνα. Συγκεκριμένα, συνοψίζονται οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων Σ ΠΑΥ και του Βένζο(α)Πυρενίου. Επιπλέον, λαμβάνονται υπόψιν τα μέλη των ΠΑΥ που υπολογίστηκαν, η περίοδος που πραγματοποιήθηκε η δειγματοληψία και ο αριθμός των δειγμάτων.

Στην παρούσα μελέτη στον Πειραιά, η μέση συνολική συγκέντρωση των ΠΑΥ κατά τη διάρκεια του έτος, ανέρχεται σε περίπου $6,54 \text{ ng/m}^3$. Την θερμή περίοδο η συγκέντρωση Σ-ΠΑΥ κυμάνθηκε από $0,22 \text{ ng/m}^3$ έως $7,42 \text{ ng/m}^3$, ενώ την ψυχρή περίοδο κυμάνθηκε από $0,63 \text{ ng/m}^3$ έως $39,59 \text{ ng/m}^3$. Επιπλέον, η μέση ετήσια συγκέντρωση του Β(a)P υπολογίστηκε σε $0,394 \text{ ng/m}^3$. Η μέγιστη συγκέντρωση Β(a)P που παρατηρήθηκε κατά την θερμή περίοδο ήταν $0,18 \text{ ng/m}^3$, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση που παρατηρήθηκε κατά την ψυχρή περίοδο ήταν $3,36 \text{ ng/m}^3$.

Στον πίνακα 10.3 παρουσιάζονται τα επίπεδα των συγκεντρώσεων Σ ΠΑΥ και Β(a)P για παράκτιες περιοχές εντός Ελλάδος που έχουν μελετηθεί στο παρελθόν. Τα επίπεδα των συγκεντρώσεων Σ ΠΑΥ και Β(a)P ήταν υψηλότερα από αυτά στον Πειραιά, στο λιμάνι της Θεσσαλονίκης (2011 -2012) και στο λιμάνι του Βόλου το 2015, ενώ χαμηλότερα ήταν στο λιμάνι του Βόλου το 2014 και στη παράκτια περιοχή του Ηρακλείου της Κρήτης (2012 – 2014).

Παράκτια Περιοχή	Πηγή	Δειγματοληψία (Αριθμός Δειγμάτων)	Σ ΠΑΥ (ng/m^3)	BaP (ng/m^3)	Μέλη ΠΑΥ
Λιμενική περιοχή Θεσσαλονίκης	(Tolis et al., 2015)	Ιούνιος 2011 – Μάιος 2012 147 δείγματα	12,76 Ψυχρή Περίοδος: (1,53-52,23) Θερμή Περίοδος: (0,54-29,10)	0,73 (nd – 4,27)	16 USEPA PAHs και BeP
Λιμάνι Βόλου	(Manoli et al., 2017)	Ιανουάριος 2014 – Ιανουάριος 2016 2014: 45 δείγματα 2015: 48 δείγματα	2014: 3,34 (0,29-12,9) 2015: 6,46 (0,36-69,3)	2014: 0,276 (nd-1,17) 2015: 0,598 (0,01-5,24)	12 USEPA PAHs*

Παράκτιες περιοχές στην Ανατολική Μεσόγειο: Ηράκλειο Κρήτης	(Iakovides et al., 2019)	Απρίλιος 2012 – Φεβρουάριος 2014 45 δείγματα	0,47 (0,15–9,19)	-	35 μέλη PAHs**
Λιμάνι Πειραιά	Παρούσα μελέτη 2019	Δεκέμβριος 2018 – Δεκέμβριος 2019 Αναλύθηκαν για ΠΑΥ 68 δείγματα	6,54 (0,217-39,59) Ψυχρή Περίοδος: (0,63-39,59) Θερμή Περίοδος: (0,22-7,42)	0,39 (nd-3,36) Ψυχρή Περίοδος: (nd-3,36) Θερμή Περίοδος: (nd-0,18)	33 μέλη PAHs

Πίνακας 10.3. Απεικόνιση των συνολικών συγκεντρώσεων των ΠΑΥ και του Β(α)Πυρενίου στον Λιμένα Πειραιά και σε άλλες Παράκτιες Περιοχές της Ελλάδος.

Σημείωση:

*12 USEPAPAHs: Ph, An, Fl, BbF, BkF, BaP, Py, BaA, IPy, BghiP, DBA

**35 μέληPAHs: Ph, An, Me-Ph, DMP, Fl, Py, Me-Py, 4H-Cy, BaA, Ch, C1-Ch, BbF, BkF, BbjkF, BeP, BaP, Per, Anthn, IPy, DBA, BghiP, Cor

Στον πίνακα 10.4 παρουσιάζονται τα επίπεδα των συγκεντρώσεων Σ ΠΑΥ και Β(α)Ρ για ορισμένες παράκτιες περιοχές εντός της Μεσογείου και της Ευρώπης που έχουν μελετηθεί στο παρελθόν. Χαμηλότερα επίπεδα συγκεντρώσεων Σ ΠΑΥ και Β(α)Ρ μετρήθηκαν στην παράκτια περιοχή της Λεμεσού στην Κύπρο (2012 -2013) και στο λιμάνι Brindiski στην Ιταλία (Ιούνιος – Σεπτέμβριος 2012). Στο λιμάνι της Βενετίας πραγματοποιήθηκαν δύο δειγματοληψίες, το Καλοκαίρι του 2009 και του 2012. Το 2012 τα επίπεδα συγκεντρώσεων Σ ΠΑΥ ήταν κοντινά με αυτά στο λιμάνι Πειραιά, ενώ το 2009 ήταν αρκετά υψηλότερα. Τέλος, στην παράκτια ζώνη της Βαλτικής θάλασσας (Gdynia, Πολωνία) κατά την «heating περίοδο» τα επίπεδα συγκεντρώσεων Σ ΠΑΥ και Β(α)Ρ ήταν χαμηλότερα από το λιμάνι του Πειραιά, ενώ κατά την «non heating περίοδο» ήταν υψηλότερα.

Παράκτια Περιοχή	Πηγή	Δειγματοληψία (Αριθμός Δειγμάτων)	Σ ΠΑΥ (ng/m³)	BaP (ng/m³)	Μέλη ΠΑΥ
Παράκτιες περιοχές στην Ανατολική Μεσόγειο: Λεμεσός Κύπρος	(Iakovides et al., 2019)	Ιανουάριος 2012 – Ιούνιος 2013 17 PM _{2.5} και 17 PM ₁₀ δείγματα	PM _{2.5} : 0,57 (0,12-3,91) PM ₁₀ : 0,66 (0,16-4,02)	-	35 μέλη PAHs
Παράκτια ζώνη της Βαλτικής θάλασσας (Gdynia, Poland)	(Skalska et al., 2019)	16 Απρίλιος 2012 (τέλος της heating περιόδου) - 15 Μάιος 2012 (αρχή της non heating περιόδου)	Non Heating Περίοδος: 9,40 (4,50-17,49) Heating Περίοδος: 12,56 (2,53-25,36)	Non Heating Περίοδος: 0,08 (0,01-0,23) Heating Περίοδος: 0,23 (0,04-0,41)	16 USEPA PAHs
Λιμενική περιοχή του Brindisi στο Νοτιανατολικό τμήμα της Ιταλίας	(Donateo et al., 2014)	Ιούνιος 2012 – Σεπτέμβριος 2012 Αέριος και Σωματιδιακής φάσης: 16 δείγματα	Προς όλες τις κατευθύνσεις: 3,89 (1,10-12,6) Προς Λιμενικό/Βιομηχανικό τομέα: 5,34 (1,85-9,26)	Προς όλες τις κατευθύνσεις: 0,047 (0,023-0,094) Προς Λιμενικό/Βιομηχανικό τομέα: 0,081 (0,028-0,177)	15 USEPA PAHs (χωρίς Nap)
Λιμάνι Βενετίας	(Gregoris et al., 2016)	Καλοκαίρι 2012 Καλοκαίρι 2009 Αέριος και Σωματιδιακής φάσης: 22 δείγματα	Περιοχή Λιμενικού τομέα: 2012: 6,3 2009: 30,7 Περιοχή της πόλης: 2012: 2,6 2009: 5,4	-	15 USEPA PAHs (χωρίς Nap)

Πίνακας 10.4. Απεικόνιση των συνολικών συγκεντρώσεων των ΠΑΥ και του Β(α)Πυρενίου σε παράκτιες περιοχές της Μεσογείου και της Ευρώπης.

Στον πίνακα 10.5 παρουσιάζονται τα επίπεδα των συγκεντρώσεων Σ ΠΑΥ σε παράκτιες περιοχές κοντά στην Κίνα που έχουν μελετηθεί στο παρελθόν. Οι δύο δειγματοληψίες που παρατίθενται παρακάτω αφορούν περιοχές υποβάθρου (κυρίως μεταφερόμενη ρύπανση) και για αυτό τα επίπεδα των συγκεντρώσεων Σ ΠΑΥ ήταν χαμηλότερα από το λιμάνι του Πειραιά.

Παράκτια Περιοχή	Πηγή	Δειγματοληψία (Αριθμός Δειγμάτων)	Σ ΠΑΥ	Μέλη ΠΑΥ
Βόρειος Ειρηνικός Ωκεανός και περιοχή της Αρκτικής (Κρουαζιέρα από θάλασσα Βοηαι στην Αρκτική)	(Ding et al., 2007)	Ιούλιος 2003 – Σεπτέμβριος 2003 Αέριας και Σωματιδιακής φάσης: 49 δείγματα	Αέρια φάση: 928-92.600 pg/m ³ Σωματιδιακή φάση: nd-4.380 pg/m ³	15 USEPA PAHs (χωρίς Nap)
Θάλασσα της Βόρειας και Νότιας Κίνας (Χειγανγκ Νησί – παράκτια περιοχή)	(Geng et al., 2019)	Ιούνιος 2015 – Μάιος 2016 69 δείγματα	1,74 ng/m ³ (0,12-12,26)	10 USEPA PAHs*

Πίνακας 10.5. Απεικόνιση των συνολικών συγκεντρώσεων των ΠΑΥ και του Β(α)Πυρενίου σε δύο παράκτιες περιοχές της Κίνας.

Σημείωση:

*10 USEPAPAHs: Fl, Py, BaA, Ch, BbF, BkF, BaP, DBA, BghiP, IPy

11 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) αποτελούν μία σημαντική κατηγορία ρύπων για το λιμάνι του Πειραιά σύμφωνα με την παρούσα μελέτη και παρακάτω συνοψίζονται τα σημαντικότερα συμπεράσματα που προκύπτουν από τα αποτελέσματα.

1. Όσον αφορά τα πιο άφθονα μέλη ΠΑΥ ανά εποχή κατά τη διάρκεια του έτους, στον Πειραιά παρατηρείται ένα σταθερό εποχικό μοτίβο στο οποίο επικρατούν οι ΥΜΒ ΠΑΥ, ακολουθούν οι ΜΜΒ ΠΑΥ και τέλος ελάχιστο εμφανίζουν οι ΧΜΒ ΠΑΥ. Εξαίρεση αποτελεί το καλοκαίρι, με ιδιαίτερη έμφαση στον Ιούνιο και Ιούλιο, όπου επικρατούν τα ΧΜΒ ΠΑΥ (Ναφθαλένιο και Φαινανθρένιο). Τα πιο άφθονα μέλη τον χειμώνα, το φθινόπωρο και την άνοιξη είναι τα Βένζο(b)Φλουορανθένιο και Βένζο(k)Φλουορανθένιο.
2. Οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ είναι κατά πολύ υψηλότερες κατά την ψυχρή περίοδο σε σχέση με την θερμή, διαφορά που συνολικά οδηγεί στη συγκέντρωση Σ-ΠΑΥ να είναι πάνω από 6 φορές υψηλότερη από ότι στη θερμή περίοδο.
3. Εάν εξετασθεί ξεχωριστά ο χειμώνας, η μέση συγκέντρωση Β(a)P ανέρχεται σε 1,14 ng/m³. Κατά την διάρκεια του χειμώνα παρατηρήθηκαν αρκετές υπερβάσεις του θεσμοθετημένου ορίου συγκέντρωσης του ΒaP, συγκεκριμένα 11 μετρήσεις από τα 21 χειμερινά δείγματα.
4. Για να εντοπιστούν οι πιθανές περιοχές προέλευσης σωματιδίων, είναι χρήσιμα διπαραμετρικά διαγράμματα συσχέτισης των συγκεντρώσεων EC και OC, με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου, τα οποία είναι ενδεικτικά και για την προέλευση των ΠΑΥ. Στις συγκεντρώσεις EC και OC είναι σημαντική η επίδραση των άμεσα τοπικών πηγών, όπως η κυκλοφορία και η οικιακή θέρμανση, όσο και αυτών από την ευρύτερη λιμενική ζώνη στα δυτικά (με μεγαλύτερη ένταση τη θερμή περίοδο). Για το OC παρουσιάζει ενδιαφέρον ότι για τη θερμή περίοδο οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σχετίζονται με ΒΔ ανέμους (μεταφορές από το Λεκανοπέδιο Αθήνας στον Πειραιά).
5. Χρήσιμες πληροφορίες για τις πηγές προέλευσης των ΠΑΥ στα PM_{2.5} σωματίδια δίνουν οι συσχετίσεις Pearson. Συγκεκριμένα το Σ ΠΑΥ συσχετίζεται άριστα με τα συστατικά OC, EC και τις συγκεντρώσεις των PM_{2.5} ($r = 0,89$, $r = 0,85$ και $r = 0,80$ αντίστοιχα) με ιδιαίτερα έμφαση τον Χειμώνα και την Άνοιξη.
6. Επιπλέον το Σ ΠΑΥ συσχετίζεται άριστα με τα συστατικά BC και BC_{bb} του αιθαλομέτρου ($r = 0,77$ και $0,93$ αντίστοιχα) ειδικά κατά τους χειμερινούς μήνες. Τον χειμώνα καλύτερη συσχέτιση εμφανίζει και το BC_{ff} ($r = 0,59$). Έπειτα το Σ ΠΑΥ έχει υψηλή συσχέτιση με το σωματιδιακό Cl⁻ και NO₃⁻ του ACSM ($r = 0,82$ και $r = 0,78$ αντίστοιχα). Εάν απομονωθούν οι χειμερινοί μήνες, οι συσχετίσεις του Σ ΠΑΥ με τους παραμέτρους του ACSM (ΟΑ και σωματιδιακά ιόντα όπως SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺) είναι πιο ισχυρές.

7. Στη συνέχεια μεταξύ του Σ ΠΑΥ και των πρωτογενών ρύπων από καύσεις υπάρχουν σχετικά καλές συσχετίσεις (NO, ολικά NO_x) (r =0,66 και r =0,54 αντίστοιχα), οι οποίες είναι καλύτερες τους χειμερινούς μήνες.
8. Όσον αφορά τις συσχετίσεις μεταξύ Σ ΠΑΥ και ιόντων κατά τους χειμερινούς μήνες οι συσχετίσεις ήταν πολύ καλές με τα nss-K⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺ και Cl⁻ (r =0,87 , r =0,70 , r =0,69 , r =0,61 και r =0,51 αντίστοιχα), τα οποία, εκτός του nssK⁺, εμφανίζονται και στις παραμέτρους του ACSM. Κατά τους καλοκαιρινούς μήνες καλύτερη συσχέτιση με το Σ ΠΑΥ εμφανίζουν τα ιόντα C₂O₄²⁻ (r =0,65). Προχωρώντας, οι συσχετίσεις μεταξύ του Σ ΠΑΥ και των μετάλλων είναι καλές για τα Cu και Sb (r =0,42 και r =0,59 αντίστοιχα). Εάν απομονωθούν οι χειμερινοί μήνες, οι συσχετίσεις των ΠΑΥ με τα Pb και Cd είναι επίσης καλές (r =0,58).
9. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του PMF (για την ανίχνευση/ποσοτικοποίηση πηγών αιωρούμενων σωματιδίων PM_{2.5}) και της PCA (για τον ποιοτικό προσδιορισμό των πηγών αιωρούμενων σωματιδίων PM_{2.5}), οι MMB και YMB ΠΑΥ ομαδοποιούνται με στοιχεία που προκύπτουν από διαδικασίες καύσεις. Πιο συγκεκριμένα, τα ΠΑΥ ομαδοποιούνται με στοιχεία από καύσεις βιομάζας (OC, EC, K⁺, NO₃⁻ και Pb) και από άμεσες οδικές εκπομπές (OC, EC, NO₃⁻, Cu και Sb).
10. Με βάση τη ποσοτικοποίηση της συνεισφοράς των πηγών, η ποσοστιαία συνεισφορά των πηγών καύσης βιομάζας και άμεσων οδικών εκπομπών, στη συγκέντρωση PM_{2.5} (που ανασυντίθενται από την εφαρμογή του μοντέλου PMF για την ετήσια περίοδο) είναι 23,5% και 14,5% αντίστοιχα.
11. Συμπληρωματικά με την στατιστική επεξεργασία της PCA και του PMF υπολογίστηκαν οι διαγνωστικοί λόγοι για τα μέλη ΠΑΥ για τον προσδιορισμό της προέλευσης των ΠΑΥ. Από τους λόγους αυτούς συμπεραίνουμε ότι στην ατμόσφαιρα του Πειραιά σημαντική είναι η πηγή της καύσης βιομάζας. Επιπλέον, όσον αφορά τις οδικές εκπομπές κυριαρχεί η πηγή της καύσης ντίζελ, έναντι της καύσης βενζίνης. Τέλος τα αερολύματα χαρακτηρίζονται χημικά γηρασμένα κατά το διάστημα χρόνου – 24 ώρες - που διήρκεσε η δειγματοληψία.
12. Οι ενώσεις BaP, B(b)F, B(k)F, DBA, IPy και το BaA ήταν που συνέβαλαν περισσότερο στις ισοδύναμες συγκεντρώσεις BaP_{eq}, με ισχυρότερη σε ποσοστό 52% το Βένζο(α)Πυρένιο.
13. Ο εκτιμώμενος κίνδυνος για καρκινοπάθεια (ECR) του πνεύμονα κατά τη διάρκεια ζωής από τις ενώσεις ΠΑΥ, στην ατμόσφαιρα του λιμένου Πειραιά είναι 65,6x10⁻⁶ με βάση τον WHO (περίπου 66 περιπτώσεις σε πληθυσμό 1.000.000 άτομα), αντίστοιχα με βάση την CalEPA (ΟΕΗΝΑ) είναι 0,83x10⁻⁶ (περίπου 1 περίπτωση θανάτου ανά 1.000.000 άτομα).
14. Τα αντίστοιχα ECR για την εποχή του χειμώνα, λόγω των πρωτογενών εκπομπών, με βάση τον WHO είναι 17,86 περιπτώσεις θανάτου ανά 100.000 άτομα, ενώ με βάση την CalEPA (ΟΕΗΝΑ) είναι 2,26 περιπτώσεις θανάτου ανά 1.000.000 άτομα.

15. Τα επίπεδα Σ-ΠΑΥ και Β(a)Ρ στον Πειραιά είναι παρόμοια με τα παρατηρούμενα σε ετήσια βάση στο κέντρο της Αθήνας, με εξαίρεση τον Ιούνιο και Ιούλιο, με πιο αυξημένες συγκεντρώσεις λόγω της οδικής κυκλοφορίας και της λιμενικής δραστηριότητας στην γύρω περιοχή. Η ποσότητα των ΠΑΥ υψηλού μοριακού βάρους είναι μεγαλύτερη στον Πειραιά (75% έναντι <60% στην Αθήνα).

12 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Allen, J. O., Durant, J. L., Dookeran, N. M., Taghizadeh, K., Plummer, E. F., Lafleur, A. L., Sarofim, A. F., & Smith, K. A. (1998). Measurement of C₂₄H₁₄ polycyclic aromatic hydrocarbons associated with a size-segregated urban aerosol. *Environmental Science and Technology*, 32(13), 1928–1932. <https://doi.org/10.1021/es970919r>
- Allen, J. O., Dookeran, N. M., Smith, K. A., Sarofim, A. F., Taghizadeh, K., & Lafleur, A. L. (1996). Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with size-segregated atmospheric aerosols in Massachusetts. *Environmental Science and Technology*, 30(3), 1023–1031. <https://doi.org/10.1021/es950517o>
- Alfarra, M. R., Prevot, A. S. H., Szidat, S., Sandradewi, J., Weimer, S., Lanz, V. A., Schreiber, D., Mohr, M., & Baltensperger, U. (2007). Identification of the mass spectral signature of organic aerosols from wood burning emissions. *Environmental Science and Technology*, 41(16), 5770–5777. <https://doi.org/10.1021/es062289b>
- Alves, C. A., Vicente, A. M., Custódio, D., Cerqueira, M., Nunes, T., Pio, C., Lucarelli, F., Calzolari, G., Nava, S., Diapouli, E., Eleftheriadis, K., Querol, X., & Musa Bandowe, B. A. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives (nitro-PAHs, oxygenated PAHs, and azaarenes) in PM_{2.5} from Southern European cities. *Science of the Total Environment*, 595, 494–504. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.256>
- Alves, C. A., Vicente, E. D., Vicente, A. M. P., Rienda, I. C., Tomé, M., Querol, X., & Amato, F. (2020). Loadings, chemical patterns and risks of inhalable road dust particles in an Atlantic city in the north of Portugal. *Science of the Total Environment*, 737, 139596. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139596>
- Andreou, G., and S. Rapsomanikis. 2009. "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Oxygenated Derivatives in the Urban Atmosphere of Athens." *Journal of Hazardous Materials* 172(1): 363–73.
- Argyrazi, A., & Kelepertzis, E. (2014). Urban soil geochemistry in Athens, Greece: The importance of local geology in controlling the distribution of potentially harmful trace elements. *Science of the Total Environment*, 482–483(1), 366–377. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.133>
- ATSDR UDoH, Services H. Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry 1995.
- Barceló D. Trace Determination of Pesticides and their Degradation Products in Water (BOOK REPRINT). Vol 19: Elsevier, 1997.
- Bari, M. A., Baumbach, G., Kuch, B., & Scheffknecht, G. (2010). Particle-phase concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air of rural residential areas in southern Germany. *Air Quality, Atmosphere and Health*, 3(2), 103–116. <https://doi.org/10.1007/s11869-009-0057-8>
- Bi, X., Sheng, G., Peng, P., Chen, Y., & Fu, J. (2005). Size distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban and rural atmospheres of Guangzhou, China. *Atmospheric Environment*, 39(3), 477–487. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.09.052>
- Bougatioti, A., Stavroulas, I., Kostenidou, E., Zampas, P., Theodosi, C., Kouvarakis, G., Canonaco, F., Prévôt, A. S. H., Nenes, A., Pandis, S. N., Mihalopoulos, N. Processing of biomass-burning aerosol in the eastern Mediterranean during summertime. *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 4793-4807, 2014.
- Boulter PG. (2005). A REVIEW OF EMISSION FACTORS AND MODELS FOR ROAD VEHICLE NON-EXHAUST PARTICULATE MATTER by P G Boulter Prepared for : Project Record : Client : Non-exhaust particulate matter emissions from road. *TRL Report PPR065*. <https://trl.co.uk/sites/default/files/PPR065.pdf>
- Bzdusek, P. A., Lu, J., & Christensen, E. R. (2006). PCB congeners and dechlorination in sediments of Sheboygan River, Wisconsin, determined by matrix factorization. *Environmental Science and Technology*, 40(1), 120–129. <https://doi.org/10.1021/es050083p>
- Cerqueira, M., Matos, J., 2019. A one-year record of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons at an urban background site in Lisbon Metropolitan Area, Portugal. *Science of the Total Environment*, 658, 34-41.
- Cesari, D., Amato, F., Pandolfi, M., Alastuey, A., Querol, X., & Contini, D. (2016). An inter-comparison of PM₁₀ source apportionment using PCA and PMF receptor models in three European sites. *Environmental Science and*

- Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M. O., Artaxo, P., & Maenhaut, W. (2004). Formation of Secondary Organic Aerosols Through Photooxidation of Isoprene. *Science*, 303(5661), 1173–1176. <https://doi.org/10.1126/science.1092805>
- Cooper, D. A. (2001). Exhaust emissions from high speed passenger ferries. *Atmospheric Environment*, 35(24), 4189–4200. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00192-3](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00192-3)
- Cyrus, J., Eeftens, M., Heinrich, J., & Ampe, C. (n.d.). *Variation of NO₂ and NO_x concentrations between and within 36 European study areas: results from the ESCAPE study*.
- Dayanand, K. (2018). 乳鼠心肌提取 HHS Public Access. *Physiology & Behavior*, 176(5), 139–148. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.11.031>.Constrained
- DCCT. (1993). The New England Journal of Medicine Downloaded from [nejm.org](http://www.nejm.org) at FIOCRUZ on January 7, 2015. For personal use only. No other uses without permission. Copyright © 1993 Massachusetts Medical Society. All rights reserved. *The New England Journal of Medicine*, 329(14), 977–986. <http://www.nejm.org/doi/pdf/10.1056/NEJM199309303291401>
- Demir, T., Yenisoay-Karakaş, S., & Karakaş, D. (2019). PAHs, elemental and organic carbons in a highway tunnel atmosphere and road dust: Discrimination of diesel and gasoline emissions. *Building and Environment*, 160(March). <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2019.106166>
- Denison, M. S., & Heath-Pagliuso, S. (1998). The Ah receptor: A regulator of the biochemical and toxicological actions of structurally diverse chemicals. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 61(5), 557–568. <https://doi.org/10.1007/PL00002973>
- Ding, X., Wang, X. M., Xie, Z. Q., Xiang, C. H., Mai, B. X., Sun, L. G., Zheng, M., Sheng, G. Y., Fu, J. M., & Pöschl, U. (2007). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons observed over the North Pacific Ocean and the Arctic area: Spatial distribution and source identification. *Atmospheric Environment*, 41(10), 2061–2072. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.11.002>
- Donateo, A., Gregoris, E., Gambaro, A., Merico, E., Giua, R., Nocioni, A., & Contini, D. (2014). Contribution of harbour activities and ship traffic to PM_{2.5}, particle number concentrations and PAHs in a port city of the Mediterranean Sea (Italy). *Environmental Science and Pollution Research*, 21(15), 9415–9429. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2849-0>
- Drinovec, L., Močnik, G., Zotter, P., Prévôt, A. S. H., Ruckstuhl, C., Coz, E., Rupakheti, M., Sciare, J., Müller, T., Wiedensohler, A., & Hansen, A. D. A. (2015). The “dual-spot” Aethalometer: An improved measurement of aerosol black carbon with real-time loading compensation. *Atmospheric Measurement Techniques*, 8(5), 1965–1979. <https://doi.org/10.5194/amt-8-1965-2015>
- Dzepina, K., Arey, J., Marr, L. C., Worsnop, D. R., Salcedo, D., Zhang, Q., Onasch, T. B., Molina, L. T., Molina, M. J., & Jimenez, J. L. (2007). Detection of particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City using an aerosol mass spectrometer. *International Journal of Mass Spectrometry*, 263(2–3), 152–170. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2007.01.010>
- Fehsenfeld, F., Calvert, J., Fall, R., Goldan, P., Guenther, A. B., Hewitt, C. N., Lamb, B., Trainer, M., & Westberg, H. (1992). *National Oceanic and*. 6(4), 389–430.
- Finlayson B.J., J.N. Pitts, 2000. Chemistry of upper and lower atmosphere, Academic Press.
- Finlayson-Pitts BJ, Pitts Jr JN. Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications: Academic press, 1999.
- Fourtziou, L., Liakakou, E., Stavroulas, I., Theodosi, C., Zampas, P., Psiloglou, B., Sciare, J., Maggos, T., Bairachtari, K., Bougiatioti, A., Gerasopoulos, E., Sarda-Estève, R., Bonnaire, N., & Mihalopoulos, N. (2017). Multi-tracer approach to characterize domestic wood burning in Athens (Greece) during wintertime. *Atmospheric Environment*, 148, 89–101. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.10.011>
- Freeman, D. J., & Cattell, F. C. R. (1990). Woodburning as a Source of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*, 24(10), 1581–1585. <https://doi.org/10.1021/es00080a019>

- Geng, X., Zhong, G., Li, J., Cheng, Z., Mo, Y., Mao, S., Su, T., Jiang, H., Ni, K., & Zhang, G. (2019). Molecular marker study of aerosols in the northern South China Sea: Impact of atmospheric outflow from the Indo-China Peninsula and South China. *Atmospheric Environment*, 206(August 2018), 225–236. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.02.033>
- Ghahremaninezhad, R., Norman, A.-L., Abbatt, J. P. D., Levasseur, M., & Thomas, J. L. (2016a). Biogenic, anthropogenic, and sea salt sulfate size-segregated aerosols in the Arctic summer. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, February, 1–27. <https://doi.org/10.5194/acp-2015-1010>
- Gogou, A. I., Apostolaki, M., & Stephanou, E. G. (1998). Determination of organic molecular markers in marine aerosols and sediments: One-step flash chromatography compound class fractionation and capillary gas chromatographic analysis. *Journal of Chromatography A*, 799(1–2), 215–231. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)01106-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)01106-0)
- Goldstein, A. H., & Galbally, I. E. (2007). Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 41(5), 1514–1521. <https://doi.org/10.1021/es072476p>
- Gregoris, E., Barbaro, E., Morabito, E., Toscano, G., Donato, A., Cesari, D., Contini, D., & Gambaro, A. (2016). Impact of maritime traffic on polycyclic aromatic hydrocarbons, metals and particulate matter in Venice air. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(7), 6951–6959. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5811-x>
- Gustafson, P., Östman, C., & Sällsten, G. (2008). Indoor levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in homes with or without wood burning for heating. *Environmental Science and Technology*, 42(14), 5074–5080. <https://doi.org/10.1021/es800304y>
- Hankinson, S. E., Willett, W. C., Colditz, G. A., Hunter, D. J., Michaud, D. S., Deroo, B., Rosner, B., Speizer, F. E., & Pollak, M. (1998). Circulating concentrations of insulin-like growth factor-I and risk of breast cancer. *Lancet*, 351(9113), 1393–1396. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(97\)10384-1](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(97)10384-1)
- Hopke, P. K. (2016). Review of receptor modeling methods for source apportionment. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 66(3), 237–259. <https://doi.org/10.1080/10962247.2016.1140693>
- Iakovides, M., Stephanou, E. G., Apostolaki, M., Hadjicharalambous, M., Evans, J. S., Koutrakis, P., & Achilleos, S. (2019). Study of the occurrence of airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons associated with respirable particles in two coastal cities at Eastern Mediterranean: Levels, source apportionment, and potential risk for human health. *Atmospheric Environment*, 213(April), 170–184. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.05.059>
- IARC. (2017). (IARC), International Agency for Research on Cancer. Agents Classified by the IARC Monographs. WHO Report. 026148, 1–37. <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/09/ClassificationsAlphaOrder.pdf>
- Jiang, Y., Zhuang, G., Wang, Q., Liu, T., Huang, K., Fu, J. S., Li, J., Lin, Y., Zhang, R., & Deng, C. (2011). Characteristics, sources and formation of aerosol oxalate in an Eastern Asia megacity and its implication to haze pollution. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 11(8), 22075–22112. <https://doi.org/10.5194/acpd-11-22075-2011>
- Kavouras, I. G., Mihalopoulos, N., & Stephanou, E. G. (1999). Secondary organic aerosol formation vs primary organic aerosol emission: In situ evidence for the chemical coupling between monoterpene acidic photooxidation products and new particle formation over forests. *Environmental Science and Technology*, 33(7), 1028–1037. <https://doi.org/10.1021/es9807035>
- Kassomenos, P., Flocas, H. A., Lykoudis, S., & Petrakis, M. (1998). Analysis of mesoscale patterns in relation to synoptic conditions over an urban Mediterranean basin. *Theoretical and Applied Climatology*, 59(3–4), 215–229. <https://doi.org/10.1007/s007040050025>
- Katsoyiannis, A., Sweetman, A.J., Jones, K.C., 2011. PAH molecular diagnostic ratios applied to atmospheric sources: a critical evaluation using two decades of source inventory and air concentration data from the UK. *Environ. Sci. Technol.* 45, 8897–8906.
- Lacorte, S., Guiffard, I., Fraisse, D., & Barceló, D. (2000). Broad spectrum analysis of 109 priority compounds listed in the 76/464/CEE Council Directive using solid-phase extraction and GC/EI/MS. *Analytical Chemistry*, 72(7), 1430–1440. <https://doi.org/10.1021/ac991080w>
- Lee, R. G. M., Coleman, P., Jones, J. L., Jones, K. C., & Lohmann, R. (2005). Emission factors and importance of PCDD/Fs, PCBs, PCNs, PAHs and PM 10 from the domestic burning of coal and wood in the U.K. *Environmental Science and Technology*, 39(6), 1436–1447. <https://doi.org/10.1021/es048745i>

- Liakakou, E., Kaskaoutis, D. G., Grivas, G., Stavroulas, I., Tsagkaraki, M., Paraskevopoulou, D., Bougiatioti, A., Dumka, U. C., Gerasopoulos, E., & Mihalopoulos, N. (2020). Long-term brown carbon spectral characteristics in a Mediterranean city (Athens). *Science of the Total Environment*, 708, 135019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135019>
- Lim, H. J., & Turpin, B. J. (2002). Origins of primary and secondary organic aerosol in Atlanta: Results of time-resolved measurements during the Atlanta Supersite Experiment. *Environmental Science and Technology*, 36(21), 4489–4496. <https://doi.org/10.1021/es0206487>
- Lough, G. C., Schauer, J. J., Park, J. S., Shafer, M. M., Deminter, J. T., & Weinstein, J. P. (2005). Emissions of metals associated with motor vehicle roadways. *Environmental Science and Technology*, 39(3), 826–836. <https://doi.org/10.1021/es048715f>
- Lewtas, J., Mumford, J., Everson, R. B., Hulka, B., Wilcosky, T., Kozumbo, W., Thompson, C., George, M., Dobias, L., Sram, R., Li, X., & Gallagher, J. (1993). Comparison of DNA adducts from exposure to complex mixtures in various human tissues and experimental systems. *Environmental Health Perspectives*, 99, 89–97. <https://doi.org/10.1289/ehp.939989>
- Liang, C. S., Duan, F. K., He, K. Bin, & Ma, Y. L. (2016). Review on recent progress in observations, source identifications and countermeasures of PM_{2.5}. *Environment International*, 86, 150–170. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.10.016>
- Lin, Y., Ma, Y., Qiu, X., Li, R., Fang, Y., Wang, J., Zhu, Y., Hu, D., 2015. Sources, transformation, and health implications of PAHs and their nitrated, hydroxylated, and oxygenated derivatives in PM_{2.5} in Beijing. *Journal of Geophysical Research*, 120, 7219–7228.
- Maenhaut, W., Vermeylen, R., Claeys, M., Vercauteren, J., & Roekens, E. (2016). Sources of the PM₁₀ aerosol in Flanders, Belgium, and re-assessment of the contribution from wood burning. *Science of the Total Environment*, 562, 550–560. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.074>
- Manoli, E., Chelioti-Chatzidimitriou, A., Karageorgou, K., Kouras, A., Voutsas, D., Samara, C., & Kampanos, I. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons and trace elements bounded to airborne PM₁₀ in the harbor of Volos, Greece: Implications for the impact of harbor activities. *Atmospheric Environment*, 167, 61–72. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.08.001>
- Mantis, J., A. Chaloulakou, and C. Samara. 2005. "PM₁₀-Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Greater Area of Athens, Greece." *Chemosphere* 59(5): 593–604.
- Mastral, A. N. A. M., & Carboqui, I. De. (1999). *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organic Matter Associated to Particulate Matter Emitted from Atmospheric Fluidized Bed Coal Combustion*. 33(18), 3177–3184.
- Matthaios, V. N., Triantafyllou, A. G., & Koutrakis, P. (2017). PM₁₀ episodes in Greece: Local sources versus long-range transport—observations and model simulations. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 67(1), 105–126. <https://doi.org/10.1080/10962247.2016.1231146>
- Mills, M. J., Schmidt, A., Easter, R., Solomon, S., Kinnison, D. E., Ghan, S. J., Neely, R. R., Marsh, D. R., Conley, A., Bardeen, C. G., & Gettelman, A. (2016). Global volcanic aerosol properties derived from emissions, 1990–2014, using CESM1(WACCM). *Journal of Geophysical Research*, 121(5), 2332–2348. <https://doi.org/10.1002/2015JD024290>
- Mishra, V. (2015). Journal of Geophysical Research : Atmospheres. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 120, 2689–2705. <https://doi.org/10.1002/2015JD023531>.Received
- Miura, K., Shimada, K., Sugiyama, T., Sato, K., & Takami, A. (2019). Seasonal and annual changes in PAH concentrations in a remote site in the Pacific Ocean. *Scientific Reports*, July, 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-47409-9>
- Ng, N. L., Herndon, S. C., Trimborn, A., Canagaratna, M. R., Croteau, P. L., Onasch, T. B., Sueper, D., Worsnop, D. R., Zhang, Q., Sun, Y. L., & Jayne, J. T. (2011). An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for routine monitoring of the composition and mass concentrations of ambient aerosol. *Aerosol Science and Technology*, 45(7), 780–794. <https://doi.org/10.1080/02786826.2011.560211>

- Nielsen, T., Jørgensen, H. E., Larsen, J. C., & Poulsen, M. (1996). City air pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagens: Occurrence, sources and health effects. *Science of the Total Environment*, 189–190(96), 41–49. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(96\)05189-3](https://doi.org/10.1016/0048-9697(96)05189-3)
- Nisbet, I. C. T., & LaGoy, P. K. (1992). Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 16(3), 290–300. [https://doi.org/10.1016/0273-2300\(92\)90009-X](https://doi.org/10.1016/0273-2300(92)90009-X)
- Oberdörster, G., Oberdörster, E., & Oberdörster, J. (2005). Nanotoxicology: An emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. *Environmental Health Perspectives*, 113(7), 823–839. <https://doi.org/10.1289/ehp.7339>
- Pandis, S. N., Harley, R. A., Cass, G. R., & Seinfeld, J. H. (1992). Secondary organic aerosol formation and transport. *Atmospheric Environment Part A, General Topics*, 26(13), 2269–2282. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(92\)90358-R](https://doi.org/10.1016/0960-1686(92)90358-R)
- Pankow J. F. And Bidleman T. F., 1992. Interdependence of slopes and intercepts from log - log correlations of measured gas - particle partitioning and vapor pressure-1. Theory and analysis of available data. *Atmospheric Environment* 26A, 1071-1080.
- Parinos, C., Gogou, A., Bouloubassi, I., Pedrosa-Pàmies, R., Hatzianestis, I., Sanchez-Vidal, A., Rousakis, G., Velaoras, D., Krokos, G., & Lykousis, V. (2013). Occurrence, sources and transport pathways of natural and anthropogenic hydrocarbons in deep-sea sediments of the eastern Mediterranean Sea. *Biogeosciences*, 10(9), 6069–6089. <https://doi.org/10.5194/bg-10-6069-2013>
- Park, S. S., Ondov, J. M., Harrison, D., & Nair, N. P. (2005). Seasonal and shorter-term variations in particulate atmospheric nitrate in Baltimore. *Atmospheric Environment*, 39(11), 2011–2020. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.12.032>
- Pateraki, S., Assimakopoulos, V. D., Bougiatioti, A., Kouvarakis, G., Mihalopoulos, N., & Vasilakos, C. (2012). Carbonaceous and ionic compositional patterns of fine particles over an urban Mediterranean area. *Science of the Total Environment*, 424, 251–263. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.0>
- Pekkanen, J., Timonen, K. L., Ruuskanen, J., Reponen, A., & Mirme, A. (1997). Effects of ultrafine and fine particles in urban air on peak expiratory flow among children with asthmatic symptoms. *Environmental Research*, 74(1), 24–33. <https://doi.org/10.1006/enrs.1997.3750>
- Pio, C., Cerqueira, M., Harrison, R. M., Nunes, T., Mirante, F., Alves, C., Oliveira, C., Sanchez de la Campa, A., Artíñano, B., & Matos, M. (2011). OC/EC ratio observations in Europe: Re-thinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon. *Atmospheric Environment*, 45(34), 6121–6132. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.08.045>
- Plaza, J., Gómez-Moreno, F. J., Núñez, L., Pujadas, M., & Artíñano, B. (2006). Estimation of secondary organic aerosol formation from semi-continuous OC-EC measurements in a Madrid suburban area. *Atmospheric Environment*, 40(6), 1134–1147. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.11.007>
- Poole C. Handbook of methods and instrumentation in separation science. Vol 1:Academic Press, 2009.
- Pope, C. A., Dockery, D. W., & Schwartz, J. (1995). Review of epidemiological evidence of health effects of particulate air pollution. *Inhalation Toxicology*, 7(1), 1–18. <https://doi.org/10.3109/08958379509014267>
- Ravindra, K., Sokhi, R., & Van Grieken, R. (2008). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, 42(13), 2895–2921. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.12.010>
- Ringuet, J., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., Villenave, E., & Albinet, A. (2012). Particle size distribution of nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs and OPAHs) on traffic and suburban sites of a European megacity: Paris (France). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(18), 8877–8887. <https://doi.org/10.5194/acp-12-8877-2012>
- Roemer, W., Hoek, G., & Brunekreef, B. (1993). Effect of ambient winter air pollution on respiratory health of children with chronic respiratory symptoms. *American Review of Respiratory Disease*, 147(1), 118–124. <https://doi.org/10.1164/ajrccm/147.1.118>
- Rogge, W. F., Mazurek, M. A., Hildemann, L. M., Cass, G. R., & Simoneit, B. R. T. (1993). Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: Identification, abundance and seasonal variation. *Atmospheric Environment Part A, General Topics*, 27(8), 1309–1330. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(93\)90257-Y](https://doi.org/10.1016/0960-1686(93)90257-Y)

- Salvador, P., Almeida, S. M., Cardoso, J., Almeida-Silva, M., Nunes, T., Cerqueira, M., Alves, C., Reis, M. A., Chaves, P. C., Artífiano, B., & Pio, C. (2016). Composition and origin of PM₁₀ in Cape Verde: Characterization of long-range transport episodes. In *Atmospheric Environment* (Vol. 127, Issue 2016). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.12.057>
- Sandradewi, J., Prévôt, A. S. H., Szidat, S., Perron, N., Alfarra, M. R., Lanz, V. A., Weingartner, E., & Baltensperger, U. R. S. (2008). Using aerosol light absorption measurements for the quantitative determination of wood burning and traffic emission contribution to particulate matter. *Environmental Science and Technology*, 42(9), 3316–3323. <https://doi.org/10.1021/es702253m>
- Sasaki, J., Aschmann, S. M., Kwok, E. S. C., Atkinson, R., & Arey, J. (1998). Products of the gas-phase OH and NO₃ radical-initiated reactions of naphthalene. *Environmental Science and Technology*, 31(11), 3173–3179. <https://doi.org/10.1021/es9701523>
- Scerri, M. M. (2019). *The use of positive matrix factorization (PMF) in the source apportionment of ambient aerosol in the Central Mediterranean.*
- Sciare, J., Oikonomou, K., Favez, O., Liakakou, E., Markaki, Z., Cachier, H., & Mihalopoulos, N. (2008). Long-term measurements of carbonaceous aerosols in the Eastern Mediterranean: Evidence of long-range transport of biomass burning. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(18), 5551–5563. <https://doi.org/10.5194/acp-8-5551-2008>
- Schauer, J. J., & Cass, G. R. (2000). Source apportionment of wintertime gas-phase and particle-phase air pollutants using organic compounds as tracers. *Environmental Science and Technology*, 34(9), 1821–1832. <https://doi.org/10.1021/es981312t>
- Schwartz, J., Norris, G., Larson, T., Sheppard, L., Claiborne, C., & Koenig, J. (1999). Episodes of high coarse particle concentrations are not associated with increased mortality. *Environmental Health Perspectives*, 107(5), 339–342. <https://doi.org/10.1289/ehp.99107339>
- Schwarzenbach RP, Gschwend PM, Imboden DM. Environmental organic chemistry: John Wiley & Sons, 2005
- Simoneit, B. R. T. (1984). Application of molecular marker analysis to reconcile sources of carbonaceous particulates in tropospheric aerosols. *Science of The Total Environment*, 36, 61–72. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(84\)90248-1](https://doi.org/10.1016/0048-9697(84)90248-1)
- Skalska, K., Lewandowska, A. U., Staniszewska, M., Reindl, A., Witkowska, A., & Falkowska, L. (2019). Sources, deposition flux and carcinogenic potential of PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal zone of the Baltic Sea (Gdynia, Poland). *Air Quality, Atmosphere and Health*, 12(11), 1291–1301. <https://doi.org/10.1007/s11869-019-00741-5>
- Stavroulas, I., Bougiatioti, A., Grivas, G., Paraskevopoulou, D. & Tsagkaraki, M. Sources and processes that control the submicron organic aerosol composition in an urban Mediterranean environment (Athens): a high temporal-resolution chemical composition measurement study. *Atmos. Chem. Phys.* 901–919 (2019).
- Taiwo, A. M., Harrison, R. M., & Shi, Z. (2014). A review of receptor modelling of industrially emitted particulate matter. *Atmospheric Environment*, 97, 109–120. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.07.051>
- Theodosi, C., Tsagkaraki, M., Zampas, P., Grivas, G., Liakakou, E., Paraskevopoulou, D., Lianou, M., Gerasopoulos, E., & Mihalopoulos, N. (2018). Multi-year chemical composition of the fine-aerosol fraction in Athens, Greece, with emphasis on the contribution of residential heating in wintertime. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(19), 14371–14391. <https://doi.org/10.5194/acp-18-14371-2018>
- Thorpe, A., & Harrison, R. M. (2008). Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. *Science of the Total Environment*, 400(1–3), 270–282. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.06.007>
- Tolis, E. I., Saraga, D. E., Filiou, K. F., Tziavos, N. I., Tsioulos, C. P., Dinas, A., & Bartzis, J. G. (2015). One-year intensive characterization on PM_{2.5} nearby port area of Thessaloniki, Greece. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(9), 6812–6826. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3883-7>
- Tsapakis, M., & Stephanou, E. G. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of the Eastern Mediterranean. *Environmental Science and Technology*, 39(17), 6584–6590. <https://doi.org/10.1021/es050532l>
- Tsiodra, I., Tavernaraki, K., Bougiatioti, A., Paraskevopoulou, D., Mihalopoulos, N., Nenes, A. The effect of polycyclic

aromatic hydrocarbons (PAHs) and their oxidation derivatives in the Greek urban environment. European Aerosol Conference 2020, August 31 – September 4, 2020.

- Uria-Tellaetxe, I., & Carslaw, D. C. (2014). Conditional bivariate probability function for source identification. *Environmental Modelling and Software*, 59, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2014.05.002>
- US-EPA. (2014). EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and. *Environmental Protection Agency Office of Research and Development, Publishing House Washington, DC 20460*, 136.
- Villar-Vidal, M., Lertxundi, A., Martínez López de Dicastillo, M. D., Alvarez, J. I., Santa Marina, L., Ayerdi, M., Basterrechea, M., & Ibarluzea, J. (2014). Air polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) associated with PM_{2.5} in a north cantabric coast urban environment. *Chemosphere*, 99, 233–238. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.11.006>
- Volkamer, R., Jimenez, J. L., San Martini, F., Dzepina, K., Zhang, Q., Salcedo, D., Molina, L. T., Worsnop, D. R., & Molina, M. J. (2006). Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected. *Geophysical Research Letters*, 33(17), 7–10. <https://doi.org/10.1029/2006GL026899>
- Walters, S., Griffiths, R. K., & Ayres, J. G. (1994). Temporal association between hospital admissions for asthma in Birmingham and ambient levels of sulphur dioxide and smoke. *Thorax*, 49(2), 133–140. <https://doi.org/10.1136/thx.49.2.133>
- Wang, G., Kawamura, K., Lee, S., Ho, K., & Cao, J. (2006). Molecular, seasonal and spatial distributions of organic aerosols from fourteen Chinese cities. *Environmental Science and Technology*, 40(15), 4619–4625. <https://doi.org/10.1021/es060291x>
- Wang, S., Ang, H. M., & Tade, M. O. (2007). Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art. *Environment International*, 33(5), 694–705. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2007.02.011>
- Wang, W., Ding, X., Turap, Y., Tursun, Y., Abulizi, A., Wang, X., Shao, L., Talifu, D., An, J., Zhang, X., Zhang, Y., & Liu, H. (2020). Distribution, sources, risks, and vitro DNA oxidative damage of PM_{2.5}-bound atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Urumqi, NW China. *Science of the Total Environment*, 739. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139518>
- Weber, R. J., Sullivan, A. P., Peltier, R. E., Russell, A., Yan, B., Zheng, M., de Gouw, J., Warneke, C., Brock, C., Holloway, J. S., Atlas, E. L., & Edgerton, E. (2007). A study of secondary organic aerosol formation in the anthropogenic-influenced southeastern United States. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 112(13), 1–13. <https://doi.org/10.1029/2007JD008408>
- Wild, S. R., & Jones, K. C. (1995). *AROMATIC HYDROCARBONS IN THE UNITED KINGDOM ENVIRONMENT: A PRELIMINARY SOURCE INVENTORY AND BUDGET*. 88, 91–108.
- Wingfors, H., Sjödin, Å., Haglund, P., & Brorström-Lundén, E. (2001). Characterisation and determination of profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons in a traffic tunnel in Gothenburg, Sweden. *Atmospheric Environment*, 35(36), 6361–6369. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00389-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00389-2)
- Yang, F., Kawamura, K., Chen, J., Ho, K., Lee, S., Gao, Y., Cui, L., Wang, T., & Fu, P. (2016). Anthropogenic and biogenic organic compounds in summertime fine aerosols (PM_{2.5}) in Beijing, China. *Atmospheric Environment*, 124, 166–175. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.08.095>
- Yao, X., Fang, M., Chan, C. K., Ho, K. F., & Lee, S. C. (2004). Characterization of dicarboxylic acids in PM_{2.5} in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 38(7), 963–970. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.10.048>
- Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Vingarzan, R., Mitchell, R. H., Goyette, D., Sylvestre, S., 2002. PAHs in the Fraser river basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH sources and composition. *Organic Geochemistry*, 33, 489–515.
- Ziemba, L. D., Beyersdorf, A. J., Chen, G., Corr, C. A., Crumeyrolle, S. N., Diskin, G., Hudgins, C., Martin, R., Mikoviny, T., Moore, R., Shook, M., Lee Thornhill, K., Winstead, E. L., Wisthaler, A., & Anderson, B. E. (2016). Airborne observations of bioaerosol over the Southeast United States using a Wideband Integrated Bioaerosol Sensor. *Journal of Geophysical Research*, 121(14), 8506–8524. <https://doi.org/10.1002/2015JD024669>

Zhang, X., Hecobian, A., Zheng, M., Frank, N. H., & Weber, R. J. (2010). Biomass burning impact on PM_{2.5} over the southeastern US during 2007: Integrating chemically speciated FRM filter measurements, MODIS fire counts and PMF analysis. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(14), 6839–6853. <https://doi.org/10.5194/acp-10-6839-2010>

13 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Ακρωνύμια και Συντομογραφίες

Ακρωνύμιο	Περιγραφή
ACSM	Αναλυτής χημικής ειδοταυτοποίησης αερολυμάτων (Aerosol Chemical Speciation Monitor)
B(a)P	Βενζο(α)πυρένιο (Benzo(a)Pyrene –B(a)P)
BC	Αιθάλη ή “Μαύρος” Άνθρακας (Black Carbon)
BC _{bb}	Αιθάλη προερχόμενη από καύση βιομάζας (Biomass Burning – BB)
BC _{ff}	Αιθάλη προερχόμενη από καύση ορυκτών καυσίμων (Fossil Fuel – FF)
BDL	Συγκέντρωση χαμηλότερη του ορίου ανίχνευσης
C ₂ O ₄ ²⁻	Οξαλικό ανιόν
CO	Μονοξείδιο του Άνθρακα
DL	Όριο Ανίχνευσης (Detection Limit)
EC	Στοιχειακός Άνθρακας (Elemental Carbon)
GC - MS	Αέρια Χρωματογραφία – Φασματομετρία Μάζας (Gas Chromatography – Mass Spectrometry)
IARC	International Agency for Research on Cancer
IC	Ιοντική Χρωματογραφία (Ion Chromatography)
ICP-MS	Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry)
NO	Μονοξείδιο του Αζώτου
NO ₂	Διοξείδιο του Αζώτου
NO _x	Οξειδία Αζώτου (NO και NO ₂)
OA	Οργανικό Αερόλυμα (Organic Aerosol)
OC	Οργανικός Άνθρακας (Organic Carbon)
T	Θερμοκρασία Αέρα

RH	Σχετική υγρασία αέρα
PM ₁	Αιωρούμενα σωματίδια με ισοδύναμη αεροδυναμική διάμετρο έως 1μm
PM _{2.5}	Αιωρούμενα σωματίδια με ισοδύναμη αεροδυναμική διάμετρο έως 2.5 μm
WS	Οριζόντια ταχύτητα ανέμου (Wind Speed)
EAA	Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών
Π-1	Κεντρική θέση ελέγχου στο κτήριο ΗΣΑΠ στον Πειραιά
ΠΑΥ	Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons – PAHs)
Σ-ΠΑΥ	Αθροιστική συγκέντρωση 33 ΠΑΥ που αναλύθηκαν

Ποιοτικός έλεγχος μετρήσεων και αναλύσεων

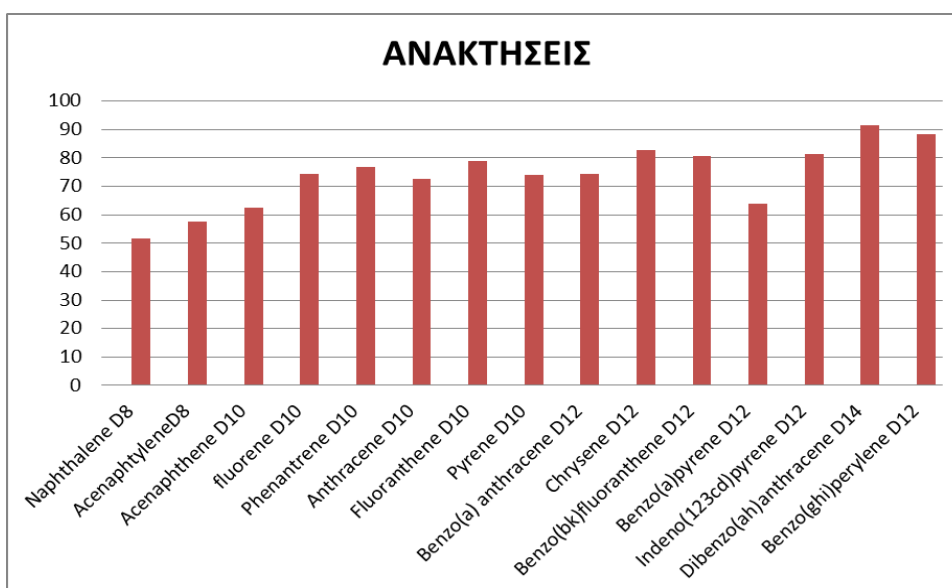
Στον ακόλουθο πίνακα εμφανίζονται τα όρια ανίχνευσης (DL) μελών ΠΑΥ που αναλύθηκαν. Υπολογίζεται επίσης το ποσοστό των δειγμάτων στα οποία οι συγκεντρώσεις ήταν χαμηλότερες από το αντίστοιχο όριο ανίχνευσης (BDL). Σημειώνεται πως στη βάση δεδομένων, οι τιμές με συγκέντρωση BDL έχουν αντικατασταθεί με τιμή ίση με DL/2, για κάθε χημικό είδος.

Για κάποιους ΠΑΥ (ιδίως αυτών με χαμηλό μοριακό βάρος, για τους οποίους λόγω των πτητικών χαρακτηριστικών τους η ποσοτικοποίηση είναι λιγότερο ακριβής) τα ποσοστά BDL είναι μεγαλύτερα (έως 50%), ωστόσο η εγκυρότητα κρίνεται επαρκής για την αξιολόγηση και ένταξη τους στη στατιστική επεξεργασία.

Είδος	DL (ng/m ³)	BDL (%)
Naphthalene	0,0421	46,5
Acenaphthylene	0,0014	32,8
Acenaphthene	0,0012	56,9
Fluorene	0,0029	50,0
Phenanthrene	0,0109	3,4
Anthracene	0,0022	0,0
Fluoranthene	0,0017	10,3
Pyrene	0,0032	12,0
Benzo(a)anthracene	0,0006	58,7
Chrysene	0,0018	1,7
Benzo(bk)fluoranthene	0,0012	0,0
Benzo(e)pyrene	0,0003	0,0
Benzo(a)pyrene	0,0004	31,0
Perylene	0,0016	56,9
Indeno(123cd)pyrene	0,0036	0,0
Anthranthrene	0,0017	19,0
Dibenzo(ah)anthracene	0,0004	0,0
Benzo(ghi)perylene	0,0030	0,0
Coronene	0,0012	1,7

Πίνακας 1. Όρια ανίχνευσης χημικών ειδών που αναλύθηκαν και ποσοστό δειγμάτων με συγκέντρωση χημικού είδους χαμηλότερη του αντίστοιχου ορίου ανίχνευσης.

Ανακτήσεις των Δευτεριωμένων μελών ΠΑΥ



Διάγραμμα 1. Μέσες τιμές ανακτήσεων (%) των Δευτεριωμένων μελών ΠΑΥ στα δείγματα που αναλύθηκαν.

Είδος	Ανάκτηση %
Naphthalene D8	52
Acenaphthylene D8	58
Acenaphthene D10	62
Fluorene D10	74
Phenanthrene D10	77
Anthracene D10	73
Fluoranthene D10	79
Pyrene D10	74
Benzo(a)anthracene D12	74
Chrysene D12	83
Benzo(b&k)fluoranthene D12	81
Benzo(a)pyrene D12	64
Indeno(123cd)pyrene D12	81
Dibenzo(ah)anthracene D14	92
Benzo(ghi)perylene D12	88

Πίνακας 2. Μέσες τιμές ανακτήσεων (%) των Δευτεριωμένων μελών ΠΑΥ στα δείγματα που αναλύθηκαν.