

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ
ΤΩΝ ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΟΛΥΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ
ΣΕ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΥΣ ΧΩΡΟΥΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΤΖΙΑΡΑΣ ΘΡΑΣΥΒΟΥΛΟΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2005

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**STUDY OF THE OCCURRENCE
AND OF THE PHYSICO-CHEMICAL BEHAVIOUR OF
ALIPHATIC AND POLYAROMATIC HYDROCARBONS
IN INDOOR ENVIRONMENTS**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΤΖΙΑΡΑΣ ΘΡΑΣΙΒΟΥΛΟΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2005

Επιβλέπων Καθηγητής:

Ευριπίδης Στεφάνου

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Μέλη τριμελούς εξεταστικής επιτροπής:

Ευριπίδης Στεφάνου

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Νικόλαος Μιχαλόπουλος

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Μαρία Κανακίδου

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Ευχαριστίες

Η εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, στα πλαίσια του προγράμματος μεταπτυχιακών σπουδών «Επιστήμη και Μηχανική Περιβάλλοντος», υπό την επίβλεψη του καθηγητή κ. Ευριπίδη Στεφάνου, τον οποίο θα ήθελα να ευχαριστήσω για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε για την ανάθεση της μελέτης αυτής και την συνεχή του βοήθεια, καθοδήγηση και στήριξη καθ' όλη τη διάρκεια της διατριβής.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές κ. Μαρία Κανακίδου και κ. Νίκο Μιχαλόπουλο για τις πολύ χρήσιμες υποδείξεις τους και για τη συμμετοχή τους ως μέλη στην εξεταστική μου επιτροπή.

Ευχαριστώ πολύ τον Δρ. Αντώνη Κουβαράκη και την υποψήφια διδάκτορα Μαρία Αποστολάκη για την προθυμία τους να με βοηθήσουν σε οποιοδήποτε τεχνική ή θεωρητική δυσκολία αντιμετώπιζα στο εργαστήριο.

Επίσης ευχαριστώ τον Δρ. Μανόλη Τσαπάκη για τις υποδείξεις του και για την βοήθεια που μου προσέφερε στις δειγματοληψίες της Αθήνας, καθώς και τον Δρ. Μανόλη Μανδαλάκη για τη βοήθειά του.

Ευχαριστώ πολύ όλα τους συναδέλφους του εργαστηρίου για το ευχάριστο κλίμα και την άψογη συνεργασία και ιδιαίτερα την Ματίνα Κουντούρη.

Τέλος ιδιαίτερα ευχαριστώ τους γονείς μου για την τεράστια στήριξη και αγάπη που μου δείχνουν όλα αυτά τα χρόνια, καθώς και τους συγγενείς, τους συντρόφους και τους φίλους μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια η επιστήμη έχει δώσει ιδιαίτερη έμφαση στην ποιότητα του αέρα των εσωτερικών χώρων. Οι άνθρωποι πλέον περνούν εκεί τις περισσότερες ώρες της ημέρας τους, στον χώρο εργασίας ή στο σπίτι τους, ενώ η κακή ποιότητα του αέρα σε εσωτερικούς χώρους έχει συνδεθεί με διάφορα συμπτώματα υγείας.

Ο καπνός τσιγάρων στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον αποτελεί αρκετά διαδεδομένη πηγή ρύπανσης στους εσωτερικούς χώρους, όπου το κάπνισμα επιτρέπεται. Η ύπαρξη καπνού τσιγάρων συσχετίζεται με την αύξηση της πιθανότητας για εμφάνιση καρκίνου, ακόμα και σε άτομα που είναι παθητικοί δέκτες.

Ενώσεις χαρακτηριστικές ρυπασμένων χώρων είναι οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες και οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες. Οι ενώσεις αυτές ανήκουν στην κατηγορία των ημιπτητικών ενώσεων με αποτέλεσμα να κατανέμονται μεταξύ της σωματιδιακής και της αέριας φάσης. Στους εσωτερικούς χώρους οι κύριες πηγές τους είναι το κάπνισμα, το μαγείρεμα, η θέρμανση, καθώς και η εισροή αέρα από έξω ρυπασμένου κυρίως από τις εξατμίσεις των αυτοκινήτων, τους καυστήρες κεντρικής θέρμανσης των σπιτιών.

Η παρούσα εργασία περιλαμβάνει την μελέτη της παρουσίας των ενώσεων αυτών σε διάφορους εσωτερικούς και τους αντίστοιχους εξωτερικούς χώρους, την κατανομή τους μεταξύ της αέριας και της σωματιδιακής φάσης, τις πιθανές πηγές προέλευσης και τη συνεισφορά του καπνού τσιγάρων. Οι δειγματοληψίες έγιναν στην Κρήτη στο εσωτερικό και το εξωτερικό περιβάλλον τριών σπιτιών και χώρων του Πανεπιστημίου Κρήτης, καθώς και στην Αθήνα σε δύο κτίρια.

Οι συγκεντρώσεις στους εσωτερικούς χώρους βρέθηκαν σε κάθε περίπτωση υψηλότερες από τους αντίστοιχους εσωτερικούς. Ως προς την κατανομή των ουσιών μεταξύ των δύο φάσεων βρέθηκε ότι αύξηση του μοριακού βάρους, άρα και μείωση της τάσης ατμών, συνεπάγεται μετατόπιση των ενώσεων προς τη σωματιδιακή φάση. Η εισροή μολυσμένου αέρα από το εξωτερικό περιβάλλον φαίνεται να αποτελεί σημαντική πηγή ρύπανσης στο εσωτερικό των χώρων, ενώ από τις κυριότερες εσωτερικές πηγές φαίνεται να είναι ο καπνός τσιγάρων. Η ρύπανση από καπνό τσιγάρων εντοπίζεται με την ανάλυση ενώσεων που εκπέμπονται αποκλειστικά από την συγκεκριμένη πηγή.

ABSTRACT

The last years the science has put special emphasis on the quality of indoor air. People spend most of their day time indoors, in their working place or houses, while bad quality of indoor air has to do with various health problems.

Environmental tobacco smoke poses a wide contamination source indoors where smoking is allowed. The presence of tobacco smoke is related with an increase in the possibility of carcinogenesis even for passive smokers.

Characteristic compounds for polluted places are polycyclic aromatic hydrocarbons and aliphatic hydrocarbons. These compounds are a members of semivolatile organic compounds, so they distribute between the gas and particulate phase. Indoors their main sources are smoking, cooking, heating and the penetration of air from outdoors polluted mainly from vehicles' exhausts, houses' central heating burners.

The present study includes the study of the presence of these compounds in various indoor and outdoor places, the distribution between gas and particulate phase, the possible emission sources and the tobacco smoke contribution. Indoor and outdoor samples were collected from three houses in Crete and the University of Crete and also from two buildings in Athens.

The concentrations indoors in every sampling area were higher than these outdoors. About the gas-particle partitioning it was suggested that an increase in the molecular weight of the compounds, which has as a result a decrease in the vapor pressure, is followed by an increase in their concentrations in the particulate and a decrease in the vapor phase. An important source of pollution indoors found to be the penetration of polluted air from the outside, while one of the main interior sources is tobacco smoke. Environmental tobacco smoke pollution is detected by the analysis of pollutants emitted absolutely from this specific source.

**Λέξεις Κλειδιά : Πολυαρωματικοί Υδρογονάνθρακες, Αλειφατικοί
Υδρογονάνθρακες, Εσωτερικοί χώροι, Καπνός Τσιγάρου, Αέρια-Σωματιδιακή
Κατανομή**

**Key Words : Polyaromatic Hydrocarbons, Aliphatic Hydrocarbons, Indoor
Environment, Tobacco Smoke, Gas-Particle Distribution**

1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1	ΓΕΝΙΚΑ	1
1.2	ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ	1
2	ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ	4
2.1	ΓΕΝΙΚΑ	4
2.1.1	ΔΟΜΗ	4
2.1.2	ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ	5
2.2	ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	9
2.2.1	ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΣΤΟ ΝΕΡΟ	9
2.2.2	ΛΗΠΟΦΙΛΙΑ	10
2.2.3	ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ	10
2.3	ΤΟΞΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΠΑΥ	12
2.4	ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΤΩΝ ΠΑΥ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ	13
2.4.1	ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ	13
2.4.2	ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΕΙΣ ΠΗΓΕΣ	14
2.5	ΠΗΓΕΣ ΠΑΥ ΣΕ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΥΣ ΧΩΡΟΥΣ	16
2.5.1	ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ Ι-Ο (Εσωτερικό - Εξωτερικό)	16
2.6	ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΜΕΤΑΞΥ ΑΕΡΙΑΣ – ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΦΑΣΗΣ	19
2.6.1	ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΜΕ ΤΗΝ ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ	19
2.7	ΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΟΙ ΛΟΓΟΙ	22
3	ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ	25
3.1	ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	25
3.2	ΤΟΞΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ Κ-ΑΛΚΑΝΙΩΝ	25
3.3	ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΤΩΝ Κ-ΑΛΚΑΝΙΩΝ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ	26
3.4	ΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΟΙ ΛΟΓΟΙ	28
3.4.1	Ο ΔΕΙΚΤΗΣ ΠΡΟΤΙΜΗΣΗΣ ΑΝΘΡΑΚΑ	28
3.4.2	ΠΡΟΤΙΜΗΣΗ ΤΩΝ ΜΟΝΩΝ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΑ ΖΥΓΑ ΟΜΟΛΟΓΑ	29
3.4.3	ΜΙΓΜΑ ΜΗ ΔΙΑΧΩΡΙΖΟΜΕΝΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ	30
3.4.4	ΙΣΟΠΡΕΝΟΕΙΔΕΙΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ	31
4	ΚΑΠΝΟΣ ΤΣΙΓΑΡΩΝ ΣΤΟ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	32
4.1	ΕΠΗΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ	32
4.2	ΚΥΡΙΟ ΚΑΙ ΠΛΕΥΡΙΚΟ ΡΕΥΜΑ ΚΑΠΝΟΥ	33
4.3	ΕΝΩΣΕΙΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΕΣ ΤΟΥ ETS	33
5	ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ	37

6	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	38
6.1	ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΕΣ	38
6.2	ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΠΤΙΚΑ ΣΦΑΛΜΑΤΑ	41
6.3	ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	42
6.3.1	ΕΚΧΥΛΙΣΗ	42
6.3.2	ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΣΕ ΟΜΟΛΟΓΕΣ ΣΕΙΡΕΣ	43
6.4	ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ	44
6.4.1	ΠΟΣΟΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	44
6.4.2	ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	45
6.5	ΤΥΦΛΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ	48
6.6	ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ	48
6.6.1	ΑΕΡΙΟΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΟΣ ΜΕ ΑΝΙΧΝΕΥΤΗ ΙΟΝΙΣΜΟΥ ΦΛΟΓΑΣ	48
6.6.2	ΑΕΡΙΟΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΟΣ ΜΕ ΑΝΙΧΝΕΥΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟ ΜΑΖΑΣ	49
7	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΑΥ	52
7.1	ΧΩΡΟΙ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΚΡΗΤΗΣ	52
7.1.1	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	52
7.1.2	ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	53
7.1.2.1	ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ	53
7.1.2.2	ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΦΑΣΗ	55
7.1.3	ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΕΣΩΤΕΡΙΚΩΝ – ΕΞΩΤΕΡΙΚΩΝ ΧΩΡΩΝ	57
7.1.3.1	ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΛΟΓΟΥ Ι/Ο	60
7.1.4	ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΠΑΥ ΜΕΤΑΞΥ ΑΕΡΙΑΣ - ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΦΑΣΗΣ	62
7.2	ΟΙΚΙΕΣ	66
7.2.1	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	66
7.2.2	ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	67
7.2.2.1	ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ	67
7.2.2.2	ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΦΑΣΗ	69
7.2.3	ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΑΛΛΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ	72
7.2.4	ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΕΣΩΤΕΡΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΞΩΤΕΡΙΚΩΝ ΧΩΡΩΝ	74
7.2.4.1	ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ	74
7.2.5	Ι/Ο ΣΤΗΝ ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ	76
7.2.6	Ι/Ο ΣΤΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΦΑΣΗ	77
7.2.7	ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΠΑΥ ΜΕΤΑΞΥ ΑΕΡΙΑΣ - ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΦΑΣΗΣ	78
7.3	ΚΤΙΡΙΟ ΔΗΜΟΣΙΑΣ ΥΠΗΡΕΣΙΑΣ	83
7.3.1	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	83
7.3.2	ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ	84
7.3.2.1	ΠΑΥ στην αέρια φάση	84
7.3.2.2	ΠΑΥ στην σωματιδιακή φάση	86
7.3.3	ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΑΛΛΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ	88
7.3.4	ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΩΝ ΠΑΥ ΣΤΟΥΣ ΟΡΟΦΟΥΣ ΤΟΥ ΚΤΙΡΙΟΥ	89
7.3.5	ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΑΕΡΙΑΣ – ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΦΑΣΗΣ	92
7.4	ΚΤΙΡΙΟ ΙΔΙΩΤΙΚΗΣ ΕΤΑΙΡΙΑΣ	95
7.4.1	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ	95
7.5	ΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΟΙ ΛΟΓΟΙ	97
8	ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ	101

8.1	ΚΤΙΡΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΚΡΗΤΗΣ.....	101
8.1.1	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΕΡΙΑΣ ΦΑΣΗΣ.....	101
8.1.2	ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ.....	101
8.1.2.1	ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ.....	101
8.1.2.2	ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΦΑΣΗ.....	103
8.1.3	ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΕΣΩΤΕΡΙΚΩΝ – ΕΞΩΤΕΡΙΚΩΝ ΧΩΡΩΝ.....	105
8.1.3.1	ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ.....	105
8.1.3.2	ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΦΑΣΗ.....	106
8.1.4	ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΛΟΓΟΥ Ι/Ο.....	107
8.1.4.1	ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ.....	107
8.1.4.2	ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΦΑΣΗ.....	109
8.1.5	ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΜΕΤΑΞΥ ΑΕΡΙΑΣ - ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΦΑΣΗΣ.....	110
8.2	ΚΤΙΡΙΟ ΔΗΜΟΣΙΑΣ ΥΠΗΡΕΣΙΑΣ.....	113
8.2.1	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΕΡΙΑΣ ΦΑΣΗΣ.....	113
8.2.2	ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ.....	113
8.2.2.1	Κ- αλκάνια στην αέρια φάση.....	113
8.2.2.2	Κ- αλκάνια στην σωματιδιακή φάση.....	115
8.2.3	ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΩΝ Κ-ΑΛΚΑΝΙΩΝ ΣΤΟΥΣ ΟΡΟΦΟΥΣ ΤΟΥ ΚΤΙΡΙΟΥ.....	118
8.2.4	ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΜΕΤΑΞΥ ΑΕΡΙΑΣ - ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΦΑΣΗΣ.....	119
8.3	ΚΤΙΡΙΟ ΙΔΙΩΤΙΚΗΣ ΕΤΑΙΡΙΑΣ.....	122
8.3.1	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΕΡΙΑΣ ΦΑΣΗΣ.....	122
8.4	ΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΟΙ ΛΟΓΟΙ CRI.....	124
8.5	ΔΙΑΚΛΑΔΙΣΜΕΝΑ ISO- ΚΑΙ ANTEISO- ΑΛΚΑΝΙΑ.....	127
9	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	130
9.1	ΠΑΥ.....	130
9.2	ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ.....	132
10	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	134

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΓΕΝΙΚΑ

Εδώ και πολλές δεκαετίες είναι ιδιαίτερα μεγάλο το ενδιαφέρον για την κατάσταση του περιβάλλοντος και ειδικά τα τελευταία χρόνια γίνεται όλο και πιο έντονο. Αυτό οφείλεται από την μια στη συνεχή και μεγάλη πρόοδο της έρευνας και των επιστημών που σχετίζονται με το περιβάλλον με αποτέλεσμα να ανοίγουν συνεχώς νέα πεδία που μπορούν να μελετηθούν και να προάγουν τις ανθρώπινες γνώσεις και την ποιότητα ζωής. Από την άλλη όμως η γρήγορη αυτή ανάπτυξη, χωρίς να συνοδεύεται από την αντίστοιχη προσοχή στις διάφορες εφαρμογές της και ειδικά στις βιομηχανικές και σε συνδυασμό με τις όλο και πιο δύσκολες και εντατικοποιημένες συνθήκες ζωής, έχει δημιουργήσει, εκτός από τις θετικές και πολλές δυσάρεστες συνέπειες στον άνθρωπο και το φυσικό του περιβάλλον. Αυτό λοιπόν είναι ένα ζήτημα που εμπλέκει, εκτός από το επιστημονικό μέρος και διάφορες άλλες παραμέτρους κοινωνικές, οικονομικές και πολιτικές.

Είναι τεράστιας σημασίας πάντως να υπάρχει όσο το δυνατόν μεγαλύτερη και βαθύτερη γνώση του πώς επηρεάζεται το περιβάλλον από τις ανθρώπινες δραστηριότητες αλλά και το αντίστροφο, ώστε να επικρατήσουν οι καλύτερες δυνατές συνθήκες και να μπορεί η επιστήμη και η τεχνολογία να ανταποκριθεί στις ανάγκες των ανθρώπων και της φύσης.

1.2 ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Η επιστήμη του περιβάλλοντος μελετάει τις φυσικές, χημικές και βιολογικές αλλαγές στο περιβάλλον που προέρχονται από την εκπομπή νέων ποσοτήτων ρυπαντών ή παραγώγων τους μετά από αντιδράσεις και το πώς προσαρμόζονται ή αντιδρούν σε αυτές τα οικοσυστήματα της ατμόσφαιρας, των υδάτων και του εδάφους.

Ποιο συγκεκριμένα οι ρυπαντές στην ατμόσφαιρα εξετάζονται για δύο κυρίως λόγους :

α) επηρεάζουν τις ισορροπίες του περιβάλλοντος. Τα αερολύματα επιδρούν στο κλίμα είτε άμεσα, σκεδάζοντας ή απορροφώντας την ηλιακή ακτινοβολία, είτε έμμεσα,

λειτουργώντας σαν πυρήνες συμπύκνωσης νεφών (Connel and Miller, 1984, McMurry, 2000, Bardouki et al., 2003). Αύξηση 2% της ποσότητας αερολυμάτων του πλανήτη θα προκαλέσει αύξηση της θερμοκρασίας ισοδύναμη με αυτήν που θα προέκυπτε από διπλασιασμό των εκπομπών αερίων που συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου (IPCC, 2001). Εκτός από την επίδραση στο κλίμα, οι ατμοσφαιρικοί ρυπαντές αλληλεπιδρούν και μεταφέρονται από και προς τα άλλα οικοσυστήματα διαταράσσοντας και εκεί τις διάφορες ισορροπίες (Haque et al., 1980).

β) έχουν μεταλλαξιογόνες ή καρκινογόνες ιδιότητες. Περισσότερες από 500 μεταλλαξιογόνες οργανικές ενώσεις, διάφορων κατηγοριών, έχουν εντοπιστεί στην αέρια φάση της ατμόσφαιρας (Claxton et al., 2004). Μια από τις πιο σημαντικές κατηγορίες τέτοιων βλαβερών ουσιών είναι οι POPs (Persistent Organic Pollutants) οι οποίοι ορίζονται ως οι οργανικές ουσίες με τις εξής ιδιότητες : 1) έχουν τοξικά χαρακτηριστικά, 2) είναι σταθερές, 3) έχουν την τάση για βιοσυσσώρευση, 4) μεταφέρονται και εναποτίθενται σε μακρινές αποστάσεις μέσω του αέρα και 5) μπορούν να προκαλέσουν δυσμενείς συνέπειες στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία σε περιοχές κοντά ή μακριά από την πηγή εκπομπής τους (UN-ECE, 1998a).

Οι POPs για τους οποίους υπήρχαν επαρκή στοιχεία χωρίστηκαν σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με τον βαθμό επικινδυνότητάς τους, ώστε να ληφθούν μέτρα αντιμετώπισής τους βάσει διεθνών και κρατικών συμφωνιών (Vallack et al., 1998, Minoia et al., 1996).

- 1^η κατηγορία: ανήκουν οι POPs με στόχο να εξαλειφθούν. Είναι οι πιο επιβλαβείς και περιέχονται σε ζιζανιοκτόνα.

-2^η κατηγορία: ουσίες που προέρχονται από βιομηχανικά προϊόντα με στόχο τον περιορισμό στη χρήσης τους.

-3^η κατηγορία: παραπροϊόντα από καύσεις και βιομηχανικές διαδικασίες, των οποίων οι εκπομπές πρέπει να περιοριστούν με χρήση καλύτερης τεχνολογίας. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν και οι Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες.

Τα σωματίδια της ατμόσφαιρας, που μπορεί δρουν σαν τοξικά αντιδραστήρια τα ίδια ή να φέρουν τοξικές ουσίες, εισέρχονται μέσω της αναπνοής στους πνεύμονες (Feron and Groten, 2002). Έχουν γίνει διάφορες μελέτες για την επίδραση που μπορεί να έχουν οι ουσίες αυτές στα ζώα και τους ανθρώπους και παρατηρήθηκαν σε πειραματόζωα και άγρια ζώα επιπτώσεις στο ανοσοποιητικό και το ενδοκρινικό σύστημα, στην αναπαραγωγή και την ανάπτυξη, καρκινογένεση και νευροτοξικότητα, ενώ για τους ανθρώπους εντοπίστηκαν χρόνιες επιπτώσεις στο ανοσοποιητικό και το

ενδοκρινικό σύστημα, στην ανάπτυξη και επίδραση στα νεύρα και τη συμπεριφορά (Vallack et al., 1998).

Η ποιότητα του αέρα έχει μεγαλύτερη σημασία για τη δημόσια υγεία κυρίως στους εσωτερικούς χώρους απ' ότι στους εξωτερικούς (Kostiainen, 1995), εφόσον οι άνθρωποι πλέον περνούν εκεί τις περισσότερες ώρες της ημέρας τους, στον χώρο εργασίας ή στο σπίτι τους. Η κακή ποιότητα αέρα εσωτερικών χώρων έχει συνδεθεί με μια σειρά συμπτωμάτων τα οποία ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO) έχει ορίσει ως Σύνδρομο του Παθογόνου Κτιρίου , SBS (Sick Building Syndrome). Τα συμπτώματα αυτά περιλαμβάνουν πονοκέφαλο, ναυτία, ερεθισμό στα μάτια, τις βλεννογόνους μεμβράνες και το αναπνευστικό σύστημα, υπνηλία, κούραση και γενικότερα δυσφορία και αδιαθεσία.

2 ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

2.1 ΓΕΝΙΚΑ

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) αποτελούν μια κατηγορία σύνθετων οργανικών μορίων που αποτελούνται αποκλειστικά από άτομα οξυγόνου και υδρογόνου (Hansen and Eatough, 1991) . Κυρίως συναντώνται ως παραπροϊόντα πυρόλυσης ή ατελούς καύσης οργανικής ύλης, στερεών, υγρών και αερίων καυσίμων, ξύλου, απορριμμάτων και προϊόντα καπνίσματος. Εκλύονται από διάφορες πηγές, όπως μηχανές που τροφοδοτούνται από καύση ορυκτών καυσίμων, από μηχανές αυτοκινήτων diesel και εσωτερικής καύσης, βιομηχανικές λειτουργίες, πυρκαγιές δασών, μαγείρεμα, από συσκευές αποτέφρωσης, τσιγάρα, πίπες και πούρα, συνεπώς εντοπίζονται σε ποικίλες περιοχές.

Επιπλέον οι ΠΑΥ ανήκουν στην κατηγορία των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων (τάση ατμών 10^{-4} μέχρι 10^{-11} atm) , αλλά και των POPs. Ο συνδυασμός αυτός επιτρέπει την κατανομή τους μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης και την μεταφορά τους σε μακρινές αποστάσεις από την πηγή τους (Bidleman , 1988, Kamens et al., 1995). Για παράδειγμα έχει αναφερθεί εποχικότητα στις συγκεντρώσεις ΠΑΥ στη ρωσική Αρκτική, η οποία συνδέεται με την εποχικότητα των εκπομπών ΠΑΥ από το γειτονικό Ηνωμένο Βασίλειο (Halsall et al., 1994, Halsall et al., 2001), όπως και αντίστοιχη εποχιακή συσχέτιση μεταξύ απομακρυσμένων και αστικών περιοχών (Dört et al, 1996).

2.1.1 ΔΟΜΗ

Ως προς τη δομή τους οι ΠΑΥ αποτελούνται από πενταμελείς ή εξαμελείς δακτυλίους συνδεδεμένους μεταξύ τους με δύο τουλάχιστον κοινά άτομα άνθρακα. Έτσι προκύπτει πληθώρα ισομερών ενώσεων και συγκεκριμένα έχουν υπολογιστεί 115 ισομερείς ενώσεις με 2 έως 6 εξαμελείς δακτυλίους (Balaban, 1976). Αν συμπεριληφθεί και ο συνδυασμός πενταμελών και εξαμελών δακτυλίων ο αριθμός των ισομερών γίνεται πολύ μεγαλύτερος.

Οι ΠΑΥ αποτελούν υποομάδα των Πολυκυκλικών Αρωματικών Ενώσεων που προκύπτουν από νίτρο- υποκατεστημένους ΠΑΥ , καθώς και οξυγονωμένους ή χλωριωμένους ΠΑΥ κ.α. (Hansen and Eatough, 1991).

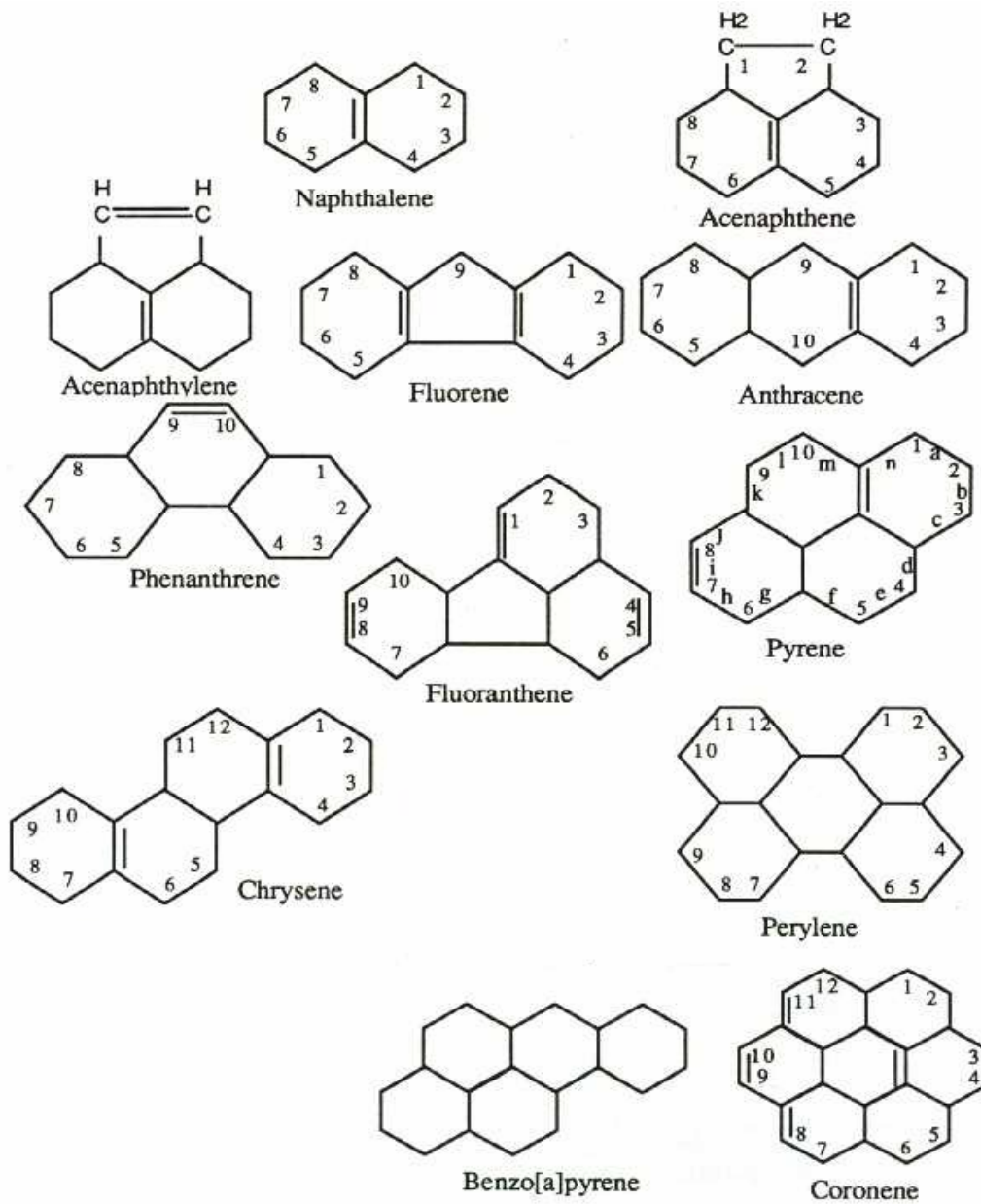
2.1.2 ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ

Διάφορες εμπειρικές ονομασίες έχουν μείνει για διάφορους ΠΑΥ που έχουν να κάνουν με τον αρχικό τρόπο απομόνωσής τους (ναφθαλένιο), το χρώμα τους (χρυσένιο) ή το σχήμα του μορίου τους (κορωνένιο).

Κατά IUPAC ισχύουν οι παρακάτω κανόνες ονοματολογίας (Nagpal 1993):

1. Το δομικό διάγραμμα των ΠΑΥ γράφεται έτσι ώστε να βρίσκεται σε οριζόντια σειρά ο μεγαλύτερος αριθμός δακτυλίων.
2. Οι υπόλοιποι δακτύλιοι τοποθετούνται έτσι ώστε οι περισσότεροι δακτύλιοι να βρίσκονται στο πάνω δεξιό τεταρτημόριο και οι λιγότεροι στο κάτω αριστερό.
3. Τα άτομα του άνθρακα αριθμούνται κατά την φορά των δεικτών του ρολογιού ξεκινώντας με αυτό που δεν είναι μέρος άλλου δακτυλίου, και βρίσκεται στην πιο ακραία θέση, αντίθετα με τη φορά του ρολογιού, του πιο απομακρυσμένου δακτυλίου προς τα πάνω δεξιά. Τα άτομα άνθρακα που είναι κοινά σε δύο ή παραπάνω δακτυλίους δεν μετρούνται.
4. Οι όψεις (δεσμοί) που είναι δεν κοινοί για δύο δακτυλίους ονοματίζονται αλφαβητικά με τον δεσμό μεταξύ των ανθράκων 1 και 2 να χαρακτηρίζεται a και συνεχίζονται κατά τη φορά των δεικτών του ρολογιού. Οι κοινοί δεσμοί δεν ονοματίζονται.
5. Ενώσεις ή ισομερή που προκύπτουν από την προσθήκη ενός συστατικού ονομάζονται με αριθμούς ή γράμματα σε παρενθέσεις. Τοποθετούνται αμέσως μετά το όνομα της προστιθέμενης ομάδας, ώστε να διευκρινιστεί που ακριβώς έχει γίνει η προσθήκη (εξαιρέσεις αποτελούν το Ανθρακένιο και το Φαινανθρένιο). Στο παρακάτω σχήμα και τον πίνακα συνοψίζονται οι μοριακές δομές και διάφορες φυσικοχημικές ιδιότητες των κυριότερων μελών.

ΣΧΗΜΑ 2.1 Δομή, ονομασία και αρίθμηση κατά IUPAC για επιλεγμένους ΠΑΥ.



Πίνακας 2.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες ορισμένων ΠΑΥ.

(* ΜΚ = Μη Καρκινογόνο, ΑΚ= Ασθενώς Καρκινογόνο, Κ= Καρκινογόνο, ΙΚ= Ισχυρά Καρκινογόνο.

** Κ_{ow}=Συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού, Κ_{oc}= συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα)

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΕΡΙΚΩΝ ΠΑΥ						
<i>ΠΑΥ</i>	<i>Μ.Β.</i> (gr)	<i>Διαλυτότητα</i> <i>στους 25 °C</i> (μg/L)	<i>Τάση Ατμών</i> <i>στους 25 °C</i> (mm Hg)	<i>Log K_{ow}</i> <i>(Log K_{oc})</i> **	<i>Καρκινο</i> <i>-γόνο</i> <i>Δράση*</i>	<i>Βενζολικοί</i> <i>(συνολικοί</i> <i>δακτύλιοι)</i>
Naphthalene	128.2	12500-34000	1.8x 10 ⁻²	3.37	ΜΚ	2
Acenaphthylene	152.2	3420	10 ⁻³ - 10 ⁻⁴	4.07(3.40)	ΜΚ	2
Acenaphthene	154.2			3.98(3.66)	ΜΚ	2
Fluorene	166.2	800		4.18(3.86)	ΜΚ	2 (3)
Anthracene	178.2	59	2.4x 10 ⁻⁴	4.5 (4.15)	ΜΚ	3
Phenanthrene	178.2	435	6.8x 10 ⁻⁴	4.46(4.15)	ΜΚ	3
Acridine	179.2			(4.48)	ΜΚ	3
2-Methylanthracene	192.3	21.3		4.77	ΜΚ	3
9-Methylphenanthrene	192.3	261		4.77	ΜΚ	3
1-Methylphenanthrene	192.3	269		4.77	ΜΚ	3
Fluoranthene	202.3	260		4.90(4.58)	ΜΚ	3 (4)
9,10-Dimethylanthracene	206.3	56		5.13	ΜΚ	3
Benzo[a]fluorene	216.3	45		5.34	ΜΚ	3 (4)
Benzo[b]fluorene	216.3	29.6		5.34	ΜΚ	3 (4)
Pyrene	202.1	133	6.9x 10 ⁻⁷	4.88(4.58)	ΜΚ	4
Benz[a]anthracene	228.3	11.0	1.1x 10 ⁻⁷	5.63(5.30)	Κ	4
Naphthacene	228.3	1.0		5.65	ΜΚ	4
Chrysene	228.3	1.9		5.63(5.30)	ΑΚ	4
Triphenylene	228.3	43		5.63		4
Benzo[b]fluoranthene	252.3	2.4		6.04(5.74)	Κ	4 (5)
Benzo[j]fluoranthene	252.3	2.4		6.21	Κ	4 (5)
Cholanthrene	254.3	2.0		6.28	Κ	4 (5)
7,12-Dimethylbenz[a]anthracene	256.3	1.5		6.36	ΙΚ	4
Dibenzo[a,h]fluorene	266.3	0.8		6.57	ΑΚ	4 (5)
Dibenzo[a,g]fluorene	266.3	0.8		6.57	Κ	4 (5)
Dibenzo[a,c]fluorene	266.3	0.8		6.57	ΑΚ	4 (5)
3-Methylcholanthrene	267.3	0.7		6.64	ΙΚ	4 (5)
Benzo[ghi]	214.2	0.5		6.78	ΜΚ	4 (5)

fluoranthene						
Benzo[a]pyrene	252.3	3.8	5.5×10^{-9}	6.06(5.74)	IK	5
Benzo[e]pyrene	252.3	2.4	5.5×10^{-9}	6.21	MK	5
Perylene	252.3	2.4		6.21	MK	5
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	276.3	-		6.58 (6.20)	K	5(6)
Dibenz[a,h]anthracene	278.3	0.4		6.86(6.52)	K	5
Benzo[ghi]perylene	276.4	0.3	1.0×10^{-10}	6.78(6.20)	MK	6
Coronene	300.3	0.14	1.5×10^{-11}	7.36	MK	7

IIHGH Nagpal 1993

2.2 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

2.2.1 ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΣΤΟ ΝΕΡΟ

Η τάση μίας ένωσης να διαλύεται στο νερό παίζει καθοριστικό ρόλο για την συμπεριφορά της στο περιβάλλον, τις αντιδράσεις, τις αλληλεπιδράσεις, την μεταφορά και την τύχη της. Η διάλυση των ΠΑΥ σε σταγόνες βροχής, στο χιόνι (Leuenberger et al., 1986) και η υγρή τους εναπόθεση στο έδαφος ή σε υδάτινους χώρους ή η απορρόφησή τους απευθείας από υδάτινα συστήματα είναι από τις σημαντικότερες διεργασίες μεταφοράς.

Οι ΠΑΥ εμφανίζουν μικρή τάση για διάλυση στο νερό επειδή είναι άπολα μόρια. Η διαλυτότητα τους επηρεάζεται από τον αριθμό ατόμων άνθρακα, τον όγκο του μορίου. Όσο μεγαλύτερο είναι το μόριο τόσο μικρότερη είναι η διαλυτότητά του. Άλλοι παράγοντες που επιδρούν είναι η θερμοκρασία (αύξησή της προκαλεί και αύξηση της διαλυτότητας), η ύπαρξη διαλυμένων ανόργανων αλάτων (συνεισφέρουν αρνητικά, αφού τα ιόντα αυτά αλληλεπιδρούν ηλεκτροστατικά με τα μόρια νερού και τα καθιστούν ανενεργά ως διαλύτες) και η ύπαρξη άλλων οργανικών ενώσεων (ανάλογα με τη συγκέντρωσή τους μπορεί έχουν ουδέτερη ή θετική συνεισφορά, αφού σε υψηλές συγκεντρώσεις λειτουργούν οι ίδιοι σαν διαλύτες ή βοηθούν τα μόρια του νερού να δράσουν αποτελεσματικότερα ως διαλύτες) (Schwarzenbach et al., 1993).

Η κατανομή των ενώσεων μεταξύ της αέριας φάσης και της υδατικής, όταν αυτές έρχονται σε επαφή, εκφράζεται από τη σταθερά Henry K_H , η οποία ισούται με τη συγκέντρωση μιας ουσίας στην αέρια φάση (συνήθως εκφράζεται μέσω της μερικής πίεσης, P_i) προς τη συγκέντρωσή της στην υδατική φάση C_w

$$K_H = \frac{P_i}{C_w} \quad (\text{atm} \cdot \text{L} / \text{mol}) \quad (2.1)$$

Βάσει της ανάλυσης που έγινε προηγουμένως μπορούμε να περιμένουμε αύξηση της θερμοκρασίας να προκαλεί αύξηση της σταθεράς Henry, η αύξηση της αλατότητας να

επιφέρει μείωση, ενώ η ύπαρξη άλλων οργανικών ενώσεων διαλυμένων στο νερό να προκαλεί αύξηση της σταθεράς K_H .

2.2.2 ΛΙΠΟΦΙΛΙΑ

Ο συντελεστής οκτανόλης – νερού, K_{ow} , εκφράζει τη λιποφιλία μιας ένωσης, την τάση της δηλαδή να διαλύεται σε έναν οργανικό διαλύτη, στη συγκεκριμένη περίπτωση οκτανόλη, σε σχέση με το νερό.

$$K_{ow} = \frac{C_s}{C_w} \text{ (αδιάστατος)} \quad (2.2)$$

Η μελέτη του συντελεστή K_{ow} έχει μεγάλη σημασία γιατί καθορίζει τη συσσώρευση των ενώσεων στους ζωντανούς οργανισμούς. Κατά μια απλοποιημένη προσέγγιση η είσοδος μιας ουσίας στον οργανισμό είναι μια διαδικασία κατανομής μεταξύ του οργανισμού και του νερού (Connel and Miller, 1984). Όλοι οι έμβιοι οργανισμοί αποτελούνται στην πραγματικότητα από πολλαπλές φάσεις, αλλά για έναν υδρόφοβο ρυπαντή η φάση των λιπιδίων είναι αυτή στην οποία συγκεντρώνονται. Ενώσεις με τιμές K_{ow} μικρότερες του 10 θεωρούνται σχετικά υδρόφιλες, ενώ ενώσεις με μεγαλύτερες του 10^4 έχουν υδρόφοβη τάση (Lyman et al., 1982). Για τους περισσότερους οργανισμούς η κ- οκτανόλη αντανακλά προσεγγιστικά τις διαλυτικές ιδιότητες της λιπιδικής φάσης.

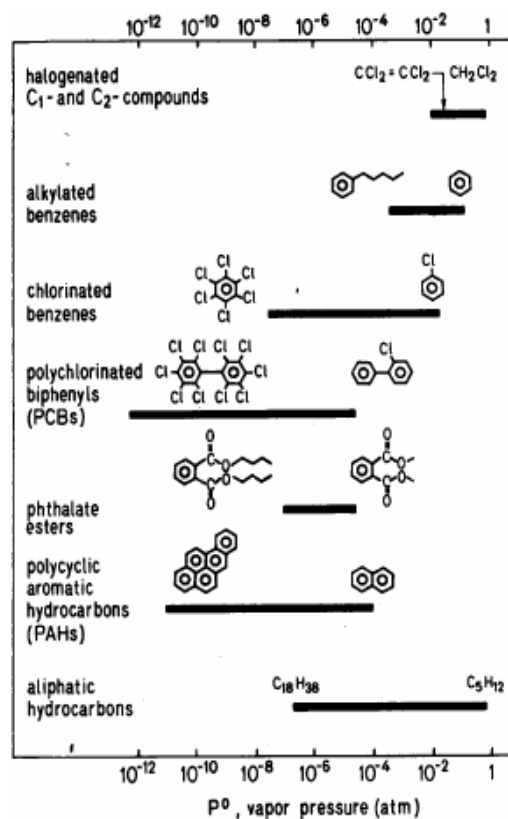
Μάλιστα έχει βρεθεί (Mackay, 1982) άμεση συσχέτιση του συντελεστή οκτανόλης – νερού με τον συντελεστή βιοσυσσώρευσης K_B , ο οποίος εκφράζει τον λόγο της συγκέντρωσης ενός ρυπαντή σε κάποιον οργανισμό προς την αφθονία του ίδιου ρυπαντή στην ατμόσφαιρα, όταν αυτός βρίσκεται σε ισορροπία. Η συσχέτιση αυτή φαίνεται στον γενικό τύπο $\log K_B = n * \log K_{ow} + b$ (2.3)

2.2.3 ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ

Η τάση ατμών P^0 των ΠΑΥ καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την φάση (αέρια ή σωματιδιακή) στην οποία βρίσκονται κατά προτίμηση (Junge, 1977, Bidleman, 1988, Ligocki and Pankow 1989). Ορίζεται ως η πίεση των ατμών μιας ουσίας η οποία βρίσκεται σε ισορροπία με την καθαρή συμπυκνωμένη της φάση, υγρή ή στερεή. Ο Junge το 1977 έδειξε ότι σε αστικά σωματίδια ενώσεις με τάση ατμών πάνω από 10^{-5}

ΚΡα θα βρίσκονται σχεδόν αποκλειστικά στην αέρια φάση, ενώ με P^0 κάτω των 10^{-9} ΚΡα θα επικρατούν στη σωματιδιακή. Για πιο καθαρές από ΠΑΥ περιοχές οι αντίστοιχες τάση ατμών λαμβάνουν τιμές μεταξύ των 10^{-6} και 10^{-10} ΚΡα. Κάθε ουσία με ενδιάμεσες τιμές αναμένεται να κατανέμεται και στις δύο φάσεις.

Οι τάσεις ατμών των ΠΑΥ κυμαίνονται από 10^{-2} ΚΡα για το ναφθαλένιο έως $2 \cdot 10^{-13}$ ΚΡα για το κορωνένιο. Στο σχήμα 2.2 παρατίθενται οι τάσεις ατμών για μερικές κατηγορίες οργανικών ενώσεων. Οι P^0 όπως διακρίνεται στο σχήμα διαφέρει κατά αρκετές τάξεις μεγέθους από ομάδα σε ομάδα. Οι ισχυρές αυτές διακυμάνσεις προκύπτουν από τις διαφορετικές διαμοριακές δυνάμεις. Επίσης οι P^0 εμφανίζουν



αντιστρόφως ανάλογη τάση καθώς αυξάνει το μοριακό βάρος των ενώσεων της κάθε κατηγορίας. Κάτι ανάλογο ισχύει και για τους ΠΑΥ όπως προαναφέρθηκε. Τέλος η επίδραση της θερμοκρασίας επηρεάζει σημαντικά την τάση ατμών μιας ουσίας. Μεταβολή στη θερμοκρασία κατά 20°C επιφέρει μεταβολή στην τάση ατμών κατά μια τάξη μεγέθους σε ενώσεις όπως το βενζο(α)πυρένιο ή το κορωνένιο (Hansen and Eatough, 1991). Αυτό σημαίνει για περιοχές, όπου η διαφορά στη θερμοκρασία μεταξύ χειμώνα και καλοκαιριού ξεπερνάει τους 50°C , πιθανή μεταβολή των P^0 ορισμένων ΠΑΥ πάνω από δύο τάξεις μεγέθους.

ΣΧΗΜΑ 2.2 Εύρος των τιμών της τάσης ατμών για μερικές κατηγορίες σημαντικών οργανικών ενώσεων (Schwarzenbach et al., 1993)

2.3 ΤΟΞΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΠΑΥ

Ο ακριβής μηχανισμός για την τοξική δράση των ΠΑΥ δεν έχει κατανοηθεί πλήρως, αλλά έχει επιβεβαιωθεί η ισχυρά μεταλλαξιογόνος ιδιότητά τους σε πειράματα με βακτήρια και η πλήρης καρκινογόνος ικανότητά τους στα τρωκτικά (Sjögren et al., 1996). Η United States Environmental Protection Agency (US EPA) εκτιμά ότι πάνω από 5 εκατομμύρια λίμπρες ΠΑΥ, εκτός των υπόλοιπων τοξικών ουσιών, εκλύθηκαν τη χρονιά του 2000. Επιπλέον η US EPA, 2000 έχει ορίσει λίστα με τους ΠΑΥ που θεωρούνται πρωτεύουσας επικινδυνότητας (Petronen and Kuljukka, 1995) στους οποίους περιλαμβάνονται το ναφθαλένιο, το ακεναφθένιο, το ακεναφθυλένιο, το φαινανθρένιο, το φλουορένιο, το ανθρακένιο, το βένζο[α]ανθρακένιο, το βενζο[β]φλουορανθένιο, το βενζο[κ]φλουορανθένιο, το βενζο[α]πυρένιο, το ίνδενο[1,2,3-cd]πυρένιο, το βενζο[ghi]περυλένιο και το διβενζο[a,h]ανθρακένιο. Η μόλυνση των ανθρώπων από τους ΠΑΥ συμβαίνει μέσω της απορρόφησης τους από το δέρμα, την αναπνοή ή την κατανάλωση τροφίμων. Οι ΠΑΥ που έχουν εισχωρήσει στο ανθρώπινο δέρμα μπορούν να εκτεθούν σε ηλιακή ακτινοβολία. Έχει προταθεί ότι ο συνδυασμός αυτός μπορεί να προκαλέσει τοξικές αντιδράσεις (φωτοτοξικότητα) (Yan et al., 2004).

Η κατανομή των ΠΑΥ μεταξύ αέριας – σωματιδιακής φάσης στους εσωτερικούς χώρους επηρεάζει άμεσα την ανθρώπινη υγεία. Οι άνθρωποι περνούν πολλές ώρες σε εσωτερικούς χώρους και η τοξική αποτελεσματικότητα και ο τύπος εναπόθεσης των ΠΑΥ στην αναπνευστική οδό συσχετίζονται άμεσα με την κατανομή μεταξύ αέρα και σωματιδίων (Naumova et al., 2003). Το βενζο[α]πυρένιο είναι ένας από του πιο ευρέως μελετημένους ΠΑΥ λόγω των ισχυρών και άμεσα καρκινογόνων ιδιοτήτων του (McMurry, 1998), καθώς και γιατί βρίσκεται σχεδόν αποκλειστικά στη σωματιδιακή φάση. Η μεταλλαξιογόνος δραστηριότητα των ατμοσφαιρικών σωματιδίων σε εξωτερικούς χώρους στο Τόκιο βρέθηκε να συσχετίζεται ισχυρά με την αφθονία του βενζο[α]πυρενίου στα σημεία αυτά (Ando et al., 1996). Σε σπίτια καπνιστών η κύρια πηγή του βενζο[α]πυρενίου εκτιμάται να είναι ο καπνός τσιγάρων, ενώ σε μη καπνιστών η εισροή από το έξω περιβάλλον (Liu et al., 2001).

2.4 ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΤΩΝ ΠΑΥ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

2.4.1 ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ

Οι ΠΑΥ φυσικής προέλευσης μπορεί να σχηματίζονται μέσω τριών διαδικασιών: α) σε υψηλές θερμοκρασίες πυρόλυση οργανικής ύλης, β) σε χαμηλές έως μεσαίες θερμοκρασίες μετατροπή της ιζηματικής οργανικής ύλης για σχηματισμό ορυκτών καυσίμων και γ) απευθείας βιοσύνθεση από μικρόβια και φυτά (Neff, 1979).

- Φωτιές

Οι πυρκαγιές σε δάση, εκτάσεις λιβαδιών και καύση από αγροτικές διαδικασίες αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος των φυσικών πηγών ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα. Οι ποσότητες των ΠΑΥ που εκλύονται από τις πηγές αυτές διαφέρουν ανάλογα με τον τύπο του υλικού που καίγεται, τον τύπο της φωτιάς (στην κεφαλή ή στο πίσω μέρος της πυρκαγιάς), την φύση της φλόγας (φυσική ή τεχνητή, έντονη ή σιγανή) και η ένταση της φωτιάς (Nagrpal, 1993). Παρόλο που οι ΠΑΥ της ατμόσφαιρας υπόκεινται σε φωτοχημικές και χημικές μετατροπές (Feilberg et al., 1999), το μεγαλύτερο μέρος τους δεν αντιδράει γρήγορα, άρα μπορεί να μεταφέρεται στην ατμόσφαιρα για μεγάλες χρονικές περιόδους. Υπάρχει ο ισχυρισμός ότι στην παγκόσμια κατανομή οι ΠΑΥ σε απομακρυσμένες περιοχές, όπως η Ανταρκτική, έχουν άμεση συσχέτιση με εκπομπές από φυσικές πηγές (Clarke and Law, 1981).

- Ορυκτά καύσιμα.

ΠΑΥ φυσικής προέλευσης εμφανίζονται σε ορυκτά καύσιμα, όπως το κάρβουνο και ακατέργαστο πετρέλαιο. Προέρχονται ως προϊόντα διαγένεσης από οργανική ύλη σε χαμηλές θερμοκρασίες (100 – 150°C) για τεράστια χρονική περίοδο. Από τη διαδικασία αυτή σχηματίζονται κυρίως άλκυλο-υποκατεστημένοι ΠΑΥ, ενώ οι μη αλκυλιωμένοι ΠΑΥ είναι σε σχετικά μικρές ποσότητες (NRCC, 1983). Το 70 % περίπου του άνθρακα στο κάρβουνο βρίσκεται σε αρωματική μορφή.

Υπό φυσικές συνθήκες τα ορυκτά καύσιμα αποτελούν μικρό ποσοστό των ΠΑΥ στη φύση. Οι περισσότερες δεξαμενές πετρελαίου βρίσκονται εγκλωβισμένες κάτω από στρώματα πετρωμάτων, οπότε είναι δύσκολο να εκλυθούν ΠΑΥ στην

επιφάνεια. Οι περιπτώσεις που το πετρέλαιο βρίσκονταν κοντά στην επιφάνεια της γης και υπήρχε η δυνατότητα να διαχυθούν οι ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα ή σε γειτονικά υδατικά περιβάλλοντα είναι λίγες και συνεισφέρουν ελάχιστα στο συνολικό ποσό στο περιβάλλον.

- Άλλες πηγές

Άλλες φυσικές πηγές είναι τα ηφαίστεια και η βιοσύνθεση από βακτήρια και φυτά. Συγκρινόμενες με τις φωτιές, οι πηγές αυτές συνεισφέρουν σε μικρό βαθμό στις εκπομπές ΠΑΥ.

2.4.2 ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΕΙΣ ΠΗΓΕΣ

- Πυρολυτικής προέλευσης

Η ατελής καύση οργανικής ύλης σε υψηλές θερμοκρασίες, γύρω στους 1000°C, είναι μια από τις βασικότερες ανθρωπογενείς πηγές ΠΑΥ. Οι πολύ υψηλές θερμοκρασίες έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή ΠΑΥ μέσω πολύπλοκων μηχανισμών, είτε με διαδικασίες πυρόλυσης (μερική θραύση σύνθετων οργανικών μορίων, λόγω καύσεων, σε μικρότερου μοριακού βάρους ελεύθερες ρίζες), είτε με πυροσύνθεση (συνδυασμός ελεύθερων ριζών με ένα ή περισσότερα άτομα άνθρακα). Οι ΠΑΥ που προέρχονται από τις διαδικασίες αυτές αποτελούνται κυρίως από 4 με 6 αρωματικούς δακτυλίους (Neff, 1979).

Μερικές σημαντικές πηγές παραγωγής ΠΑΥ αποτελούν διάφορες διαδικασίες (Nagrpal, 1993, Khalili et al., 1995) όπως (α) το ψήσιμο κρεάτων σε κάρβουνο, β) το κάπνισμα, γ) η καύση σε υψηλές θερμοκρασίες υγρών καυσίμων από μηχανές αυτοκινήτων, δ) διαδικασίες παραγωγής θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας (τα απόβλητά τους περιέχουν πολλές φορές υψηλές ποσότητες ΠΑΥ), ε) διαδικασίες καταλυτικής διάσπασης και διύλισης του αργού πετρελαίου (πολλοί ΠΑΥ περιέχονται και στο πετρέλαιο θέρμανσης και στην ασφαλτο), στ) παραγωγή κοκ και ζ) η αποτέφρωση των απορριμμάτων.

- Ορυκτογενούς προέλευσης.

Όπως προαναφέρθηκε τα ορυκτά καύσιμα είναι πλούσια σε περιεκτικότητα ΠΑΥ. Διαδικασίες ατελούς καύσεις πετρελαιοειδών, κυρίως στις μηχανές

τροχοφόρων οχημάτων, είναι μια πολύ σημαντική πηγή ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα. Οι ΠΑΥ αποβάλλονται στα καυσαέρια κυρίως προσροφημένοι σε σωματίδια. Επίσης ατυχήματα κατά τη μεταφορά και διακίνησή τους προκαλούν ρύπανση στο έδαφος και κυρίως στο θαλάσσιο οικοσύστημα.

2.5 ΠΗΓΕΣ ΠΑΥ ΣΕ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΥΣ ΧΩΡΟΥΣ

Στους εσωτερικούς χώρους οι κύριες πηγές των ΠΑΥ είναι το κάπνισμα, το μαγείρεμα, η θέρμανση, η καύση κάρβουνου, ξύλου, κεριών, λιβανιού, η χρήση ναφθαλίνης, τα εντομοαπωθητικά, η χρήση προϊόντων καθορισμού, η εισροή ρυπασμένου αέρα από έξω κ.α. (Mitra and Ray, 1995, Zhu et al., 1997, Naumova et al., 2002, Ohura et al., 2004a, Ohura et al., 2004b). Μερικοί βασικοί παράγοντες που επιδρούν τις συγκεντρώσεις στους εσωτερικούς χώρους είναι τα χαρακτηριστικά του κτιρίου (ρυθμός εξαερισμού, είδη εξαεριστήρων, ηλικία των κτιρίων) (Mitra et al., 1995, Li et al., 2005), η ένταση και το είδος των δραστηριοτήτων (Chuang et al., 1991, Mitra et al., 1995) και μέγεθος της ρύπανσης του εξωτερικού περιβάλλοντος (Chuang et al., 1995, Fischer et al., 2000, Ohura et al., 2004a).

2.5.1 ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ I-O (Εσωτερικό - Εξωτερικό)

Η συσχέτιση των συγκεντρώσεων των ΠΑΥ στο εξωτερικό περιβάλλον με αυτές των εσωτερικών χώρων έχει μεγάλη σημασία για τον εντοπισμό των πηγών ΠΑΥ. Μια σειρά συγκρίσεων και συσχετισμών μπορούν να βοηθήσουν στη μελέτη αυτή.

Ο υπολογισμός του λόγου I/O, του λόγου δηλαδή των συγκεντρώσεων των συνολικών ή των μεμονωμένων μελών ΠΑΥ του εξωτερικού περιβάλλοντος προς του εσωτερικού χώρου είναι ένα βασικό μέτρο συσχέτισης. Όταν ο λόγος έχει τιμές μεγαλύτερες του 3 θεωρείται ότι οι ενδογενείς πηγές ΠΑΥ είναι οι κύριες πηγές και όχι η εισροή εξωτερικού αέρα (Li et al., 2000, Liu et al., 2001), ενώ για τιμές I/O μικρότερες της μονάδας η κύρια πηγή ΠΑΥ στο εσωτερικό λαμβάνεται η μεταφορά από το εξωτερικό περιβάλλον (Naumova et al., 2002, Ohura et al., 2004, Li et al., 2005).

Για παράδειγμα, στην εργασία των Li and Ro, 2000, οι λόγοι I/O υπολογίστηκαν κοντά στο 1,23 για σπίτια στην πόλη Ταϊπέι της Ταϊβάν, γεγονός το οποίο προδίδει μικρές εκπομπές από εσωτερικές πηγές. Αυτό αποδόθηκε στο ότι λόγω των υψηλών θερμοκρασιών σε όλη τη διάρκεια του έτους, τα παράθυρα ήταν συνεχώς ανοιχτά και στο ότι δεν πραγματοποιούνταν καύσεις για παραγωγή

θερμότητας. Οι βασικές εσωτερικές πηγές ΠΑΥ ήταν η καύση λιβανιού και η χρήση ναφθαλίνης.

Αντιθέτως στην μελέτη των Liu et al., 2001, σε σπίτια της Κίνας, βρέθηκαν τιμές $I/O > 3$, γεγονός το οποίο οφείλονταν σε κάπνισμα, το μαγείρεμα και τη θέρμανση. Η διαπίστωση αυτή ενισχύθηκε από τη σύγκριση των συγκεντρώσεων ΠΑΥ μεταξύ δωματίων. Η υψηλότερες αφθονίες ΠΑΥ βρέθηκαν στο υπνοδωμάτιο (λόγω καπνίσματος, χρήσης αντισκωρικών ουσιών και κακού εξαερισμού- τα παράθυρα έμεναν κλειστά εφόσον υπήρχε κλιματιστικό), οι αμέσως χαμηλότερες στην κουζίνα (λόγω μαγειρέματος και ανεπαρκούς εξαερισμού), στο σαλόνι και τέλος στο μπαλκόνι.

Επιπλέον οι Naumova et al., 2002 εντόπισαν υψηλούς λόγους I/O για ΠΑΥ χαμηλού μοριακού βάρους (3 δακτύλιοι), χαμηλότερους για τους μεσαίου M.B. (4 δακτύλιοι) και ακόμα μικρότερους για τους βαρύτερους ΠΑΥ (5-7 δακτύλιοι), καταλήγοντας στο ότι οι πρώτοι προέρχονται κυρίως από εσωτερικές πηγές, οι δεύτεροι σε μικρότερο βαθμό ενώ οι τρίτοι καθορίζονται από εξωτερικές πηγές.

Άλλη μέθοδος σύγκρισης $I-O$ είναι η απευθείας συσχέτιση των συγκεντρώσεων των μελών ΠΑΥ μεταξύ εσωτερικών και εξωτερικών χώρων. Οι Ando et al., 1996, βρήκαν πολύ υψηλή συσχέτιση των ποσοτήτων του βενζο[α]πυρενίου μεταξύ εσωτερικών και εξωτερικών χώρων σε δύο πόλεις της Ιαπωνίας (Tokyo και Beijing). Αύξηση των συγκεντρώσεων της ουσίας έξω συντελούσε σε αναλογική αύξηση των συγκεντρώσεων εντός των οικιών, άρα οι εξωτερικοί ρύποι έπαιζαν πολύ σημαντικό ρόλο στην συγκέντρωση του εσωτερικού των συγκεκριμένων σπιτιών.

Επίσης η μελέτη της εποχικότητας των ΠΑΥ βοηθάει στην εξαγωγή συμπερασμάτων για την επίδραση του εξωτερικού περιβάλλοντος στα ΠΑΥ των εσωτερικών χώρων. Οι Ohura et al., 2004a, εντόπισαν υψηλότερες τιμές I/O για τους μικρότερου μοριακού βάρους ΠΑΥ ($I/O > 1$ για 2-3 δακτυλίους), οι οποίοι βρίσκονται κυρίως στην αέρια φάση και μείωση του λόγου αυξανόμενων των δακτυλίων ($I/O < 1$ για 5 δακτυλίους). Άρα όσον αφορά τους ΠΑΥ στην αέρια φάση προέρχονται από εσωτερικές πηγές, ενώ οι ΠΑΥ της σωματιδιακής φάσης εισέρχονται από το εξωτερικό. Ο λόγος I/O για τους αέριους ΠΑΥ είναι υψηλός τόσο τον χειμώνα, όσο και το καλοκαίρι, γεγονός το οποίο ενισχύει την εκτίμηση ότι οι ΠΑΥ αυτοί προέρχονται από εσωτερικές πηγές, αφού η αναλογίες τους δεν μεταβάλλονται με μεταβολές των εξωτερικών συνθηκών, σε αντίθεση με τους βαρύτερους-

σωματιδιακούς ΠΑΥ των οποίων η διαφορά μεταξύ εξωτερικού και εσωτερικού είναι υψηλότερη τον χειμώνα. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι το καλοκαίρι τα σπίτια αερίζονται περισσότερο με αποτέλεσμα ακόμα μεγαλύτερη εισροή σωματιδιακών ΠΑΥ, άρα απουσία εσωτερικών πηγών ΠΑΥ το I/ O τείνει στη μονάδα, ενώ τον χειμώνα οι εκπομπές ΠΑΥ με πάνω από 5 δακτυλίους στο έξω περιβάλλον είναι αυξημένες λόγω της καύσης πετρελαίου θέρμανσης. Μια επιπλέον εξήγηση για την διαφοροποίηση εξωτερικών βαρύτερων - εσωτερικών ελαφρύτερων ΠΑΥ έδωσαν και οι Li et al., 2005 λέγοντας ότι οι πρώτοι παράγονται σε υψηλές θερμοκρασίες που σχετίζονται με διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στο εξωτερικό, όπως οι μηχανές diesel, ενώ τα ελαφρύτερα μέλη δημιουργούνται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες όπως το μαγείρεμα και η θέρμανση που γίνονται στο εσωτερικό.

Αξίζει να αναφερθεί ότι η ηλικία των κτισμάτων παίζει ρόλο στις εκπομπές ΠΑΥ στο εσωτερικό, αφού εντοπίστηκε αύξηση των ποσών ΠΑΥ στο εσωτερικό αυξανόμενης της ηλικίας των κτιρίων, ενώ αντίστοιχη αύξηση δεν συνέβαινε για τους ΠΑΥ του εξωτερικού περιβάλλοντος. Αυτό αποδόθηκε σε διαδικασίες απορρόφησης και επανεκπομπής από υλικά όπως χαλιά, ταπετσαρίες και έπιπλα. Το φαινόμενο αυτό δεν είναι απολύτως αντιστρεπτό, αλλά το κάπνισμα, η καύση κεριών, λιβανιού, το υπερβολικό ψήσιμο και τα εντομοαπωθητικά παίζουν σημαντικό ρόλο για τις διαδικασίες αυτές.

2.6 ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΜΕΤΑΞΥ ΑΕΡΙΑΣ – ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΦΑΣΗΣ

Οι ΠΑΥ ανήκουν στην κατηγορία των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων, SVOCs, οι οποίοι λόγω των τάσεων ατμών τους βρίσκονται σε ισορροπία μεταξύ της αέριας φάσης και των σωματιδίων της ατμόσφαιρας, όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 2.2.3. Όσο πιο μικροί είναι οι ΠΑΥ τόσο πιο μεγάλη είναι η τάση των ατμών τους και η τάση τους να βρίσκονται στην αέρια φάση. Έτσι μέλη με 2 δακτυλίους βρίσκονται σχεδόν αποκλειστικά στην αέρια φάση, με 3 και 4 δακτυλίους κατανέμονται μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης, ενώ τα βαρύτερα μέλη με 5 και 6 αρωματικούς δακτυλίους προσροφούνται κυρίως στα σωματίδια.

Η μελέτη της κατανομής αυτής έχει μεγάλη σημασία γιατί παίζει καθοριστικό ρόλο στις διαδικασίες υγρής και στερεής εναπόθεσης των ΠΑΥ (Bidleman, 1988), στις ομογενείς ή ετερογενείς αντιδράσεις τους (Baek et al., 1991) και στην τοξική τους δράση (Naumova et al., 2003). Πολλές εργασίες έχουν γίνει ώστε να μελετηθεί η κατανομή των ΠΑΥ μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης (Lazaridis, 1999, Mader and Pankow, 2001, Lohman et al., 2000, Gustafson and Dickhut, 1997, Simcik et al., 1998, Offenbergh and Baker, 2002, Mandalakis et al., 2002)

2.6.1 ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΜΕ ΤΗΝ ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ

Ο συντελεστής κατανομής K_p ($m^3/\mu g$) χρησιμοποιείται για να εκφράσει την συγκέντρωση μιας ουσίας στην σωματιδιακή φάση σε σχέση με την συγκέντρωσή της στην αέρια, όταν βρίσκεται σε ισορροπία μεταξύ των δύο φάσεων (Pankow, 1987, Ligocki and Pankow, 1989, Pankow and Bidleman, 1992, Goss and Schwarzenbach, 1998).

$$K_p = \frac{F / TSP}{A} \quad (2.4)$$

όπου F είναι η συγκέντρωση μιας ουσίας στα σωματίδια, A η συγκέντρωσή της στους ατμούς και TSP είναι η συνολική συγκέντρωση ($\mu g/m^3$) των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα.

Η εξίσωση που συνδέει την σταθερά K_p με την τάση ατμών της ουσίας είναι η παρακάτω, θεωρώντας ότι η εντροπία εκρόφησης ισούται με την εξάτμιση ενός υπόκρουου υγρού :

$$Kp = \frac{N_s A_{tsp} T e^{(Q_1 - Q_v)/RT}}{16 p_L^0} \quad (2.5)$$

όπου N_s είναι η επιφανειακή συγκέντρωση των θέσεων απορρόφησης, A_{tsp} είναι οι αντίστοιχες θέσεις συγκεκριμένα για τα σωματίδια, T η θερμοκρασία, Q_1 είναι η ενθαλπία εκρόφησης από την επιφάνεια, Q_v είναι η ενθαλπία εξάτμισης του υπόκρουου υγρού, R η σταθερά των αερίων και p_L^0 η πίεση ατμών του υπόκρουου υγρού.

Ο συντελεστής Kp εξαρτάται ουσιαστικά από τη θερμοκρασία, οπότε κατά τη διάρκεια μιας δειγματοληψίας η T μπορεί να θεωρηθεί σταθερή, οπότε η εξίσωση (2.4) μετατρέπεται στην

$$\log Kp = m_r \log p_L^0 + b_r \quad (2.6),$$

όπου m_r και b_r σταθερές χαρακτηριστικές της κάθε ένωσης. Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (1) και (3) προκύπτει η παρακάτω εξίσωση που συνδέει την κατανομή μιας ουσίας με την τάση ατμών της

$$\log \frac{F/TSP}{A} = m_r \log p_L^0 + b_r \quad (2.7)$$

Αν τώρα υποτεθεί ότι το N_s διατηρείται ουσιαστικά σταθερό για μια ομάδα ουσιών, όπως και το $e^{(Q_1 - Q_v)/RT}$ και πραγματοποιηθεί ισορροπία, ώστε να ισχύει η εξίσωση (2.4), προκύπτει ότι (Pankow, 1994):

$$m_r = -1$$

και

$$b_r = \frac{N_s A_{tsp} T e^{(Q_1 - Q_v)/RT}}{16}, \quad (2.8)$$

Αποκλίσεις από τις θεωρητικά προβλεπόμενες τιμές m_r και b_r μπορεί να προκύψουν από πολλούς παράγοντες (Yamasaki et al., 1982, Pankow and Bidleman, 1991, Pankow, 1991).

- Μεταβολές των ενθαλπιών Q_1 και Q_v από ένωση σε ένωση της ομάδας
- Μεταβολές του A_{tsp} θα επηρεάσουν άμεσα το b_r , ενώ το m_r όχι, εκτός αν οι μεταβολές αυτές προκύψουν από αλλαγές στην φύση του μείγματος των σωματιδίων.
- Δειγματοληπτικά σφάλματα Προσρόφηση αέριων ενώσεων στα σωματίδια θα επηρεάσουν τις m_r και b_r ειδικά αν το TSP βρίσκεται σε σχετικά χαμηλά επίπεδα, καθώς και εκρόφηση σωματιδιακών ΠΑΥ από το φίλτρο και συνυπολογισμός τους με τους ΠΑΥ της αέριας φάσης.

- Η παρουσία μη ανταλλάξιμων συστατικών πάνω ή μέσα στα σωματίδια θα συντελέσει σε υψηλότερες τιμές του $\log \frac{F/TSP}{A}$ από αυτές που αναμένονταν.
- Η είσοδος σωματιδίων σε αρκετά καθαρό αέρα προκαλεί εκρόφιση των ΠΑΥ προς την αέρια φάση. Η διαδικασία αυτή δεν γίνεται για όλες τις ενώσεις με την ίδια ταχύτητα, αφού οι βαρύτερες θα αργήσουν να έρθουν σε κατάσταση ισορροπίας.
- Η αντίθετη περίπτωση, δηλαδή η είσοδος καθαρών σωματιδίων σε ρυπασμένη ατμόσφαιρα θα συντελέσει στην προσρόφιση. Πάλι τα βαρύτερα μέλη θα αργήσουν να φτάσουν σε κατάσταση ισορροπίας σε σχέση με τα ελαφρύτερα.
- Επιπλέον οι μεταβολές στην συγκέντρωση των ρύπων κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας επηρεάζουν και τις τρεις παραμέτρους του λόγου $\frac{F/TSP}{A}$.
- Μεταβολή της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας. Αύξηση της θερμοκρασίας θα προκαλέσει μεταφορά ΠΑΥ από τη σωματιδιακή στην αέρια φάση, αλλά θα επιδράσει με τον ίδιο τρόπο και στους ΠΑΥ που έχουν ήδη προσροφηθεί στο φίλτρο. Μείωση της θερμοκρασίας θα επιφέρει τα αντίθετα αποτελέσματα.
- Η υγρασία βρέθηκε να επηρεάζει πιθανώς την αέρια – σωματιδιακή κατανομή των SVOCs (Pankow et al., 1993).

Σημαντικό ρόλο στην κατανομή παίζει και η πηγή των ΠΑΥ (Mandalakis et al., 2002). Σε αστικά δείγματα τα αερολύματα που υπάρχουν είναι κυρίως τοπικής προέλευσης, πρόσφατης παραγωγής και αποτελούνται στο μεγαλύτερο βαθμό από μεγαλύτερου μοριακού βάρους ΠΑΥ, αφού προέρχονται από διαδικασίες ανάφλεξης που σχετίζονται με την κυκλοφορία οχημάτων.

Η τάση ατμών των ουσιών που παρουσιάζεται στη βιβλιογραφία είναι για τους 25°C. Όταν οι δειγματοληψίες γίνονται σε διαφορετική θερμοκρασία οι p_L^0 θα μεταβάλλονται γραμμικά σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση (Simsic et al. 1998, Sofuoglou et al., 2001, Sitaras et al., 2004) :

$$\ln P = \Delta H_v / (RT) + \text{const}, \quad (2.9)$$

όπου ΔH_v η ενθαλπία εξάτμισης, R η σταθερά των αερίων και T είναι η μέση θερμοκρασία κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας. Έτσι είναι απαραίτητο να γίνονται οι απαραίτητες διορθώσεις των p_L^0 όταν η θερμοκρασία δειγματοληψίας είναι διαφορετική από 25°C.

2.7 ΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΟΙ ΛΟΓΟΙ

Η αφθονία και η ποικιλία των μελών ΠΑΥ εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την πηγή προέλευσής τους. Έτσι μια σειρά λόγων χρησιμοποιούνται ώστε να βοηθήσουν στην εκτίμηση των πηγών ενδεικτικά.

Ο λόγος Ανθρακένιο/(Ανθρακένιο + Φαινανθρένιο) χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό πετρελαϊκής ρύπανσης ($<0,10$) ή πυρολυτικής ($>0,10$). Αυτό συμβαίνει γιατί ο λόγος Φαινανθρενίου/ Ανθρακενίου βρέθηκε άμεσα εξαρτώμενος από την θερμοκρασία, λόγω των θερμοδυναμικών τους ιδιοτήτων. Έτσι από τους 300 στους 1000 K ο παραπάνω λόγος μειώθηκε από 49 σε 5,6. Έτσι διαδικασίες που τελούνται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, όπως η πυρόλυση, θα έχουν χαμηλότερο λόγο σε σχέση με τον αργό και σε όχι ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες σχηματισμό του πετρελαίου από οργανική ύλη (Budzinski et al., 1997)

Κάτι αντίστοιχο ισχύει και για τον λόγο του Φλουορανθενίου/(Φλουορανθένιο + Πυρένιο), όπου τιμές μικρότερες του 0,40 σχετίζονται με εκπομπές άκαυστου πετρελαίου, μεταξύ 0,40 και 0,50 είναι χαρακτηριστικές υγρών καυσίμων και $>0,50$ προκύπτουν από καύση οργανικής ύλης, όπως ξύλου, κάρβουνου ή χόρτων (Budzinski et al, 1997, Yunker et al., 2002).

Ο λόγος βενζο[α]ανθρακένιο/ (βενζο[α]ανθρακένιο + χρυσένιο/τριφαινυλένιο) όταν παίρνει τιμές μικρότερες του 0,20 υποδηλώνει πετρογενή ρύπανση, από 0,20 έως 0,35 πετρέλαιο ή καύση, και για τιμές μεγαλύτερες του 0,35 καύση πετρελαίου (Sicre et al., 1987, Gogou et al., 1996, Yunker et al., 2002)

Παρομοίως ο λόγος ίνδενο[1, 2, 3, - cd]πυρενίου/(ίνδενο[1, 2, 3, - cd] πυρένιο+ βένζο[ghi]περυλένιο) με τιμές $< 0,20$ υποδεικνύει πετρελαϊκή ρύπανση, μεταξύ 0,20 και 0,50 καύση υγρών καυσίμων και $>0,50$ καύση ξύλου, κάρβουνου ή χόρτων (Yunker et al., 2002).

Τα αλκυλιωμένα παράγωγα των ΠΑΥ βρίσκονται σε πλεόνασμα στα ορυκτά καύσιμα σε σχέση με τα μητρικά μη υποκατεστημένα (Tokada et al., 1990, Rogge et al., 1993b). Αυτό οφείλεται στη διαδικασία σχηματισμού τους η οποία περιλαμβάνει αντιδράσεις ριζών υδρογονανθράκων προς σχηματισμό αρωματικών ΠΑΥ μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Διάφορες παράμετροι επιδρούν στις αναλογίες των μεθυλιωμένων και μη υδρογονανθράκων που εκλύονται από τις εξατμίσεις των οχημάτων, όπως η σύσταση των υγρών καυσίμων, η αναλογία καυσίμου-αέρα, η θερμοκρασία των καύσεων (Takada et al., 1990). Έτσι ο λόγος του αθροίσματος των

συγκεντρώσεων των 9 κυριότερων μη αλκυλιωμένων ΠΑΥ (Φλουορένιο, πυρένιο, βενζο[α]ανθρακένιο, χρυσένιο, βενζοφλουορανθένια, βενζο[α]ανθρακένιο, ίνδενο[cd]πυρένιο και βενζο[ghi]περυλένιο) προς τους συνολικούς ΠΑΥ εκτιμήθηκε (Rogge et al., 1993b) χαρακτηριστικός για φορτηγά diesel ίσος με 0,30, για μη καταλυτικά αυτοκίνητα ίσος με 0,41 και για καταλυτικά ίσος με 0,51.

Για την ίδια αιτία ο λόγος των μεθυλ- φαινανθρενίων προς τα φαινανθρένια με τιμές <1 υποδεικνύει εκπομπές από διαδικασίες καύσης σε υψηλές θερμοκρασίες, πυρόλυση, ενώ τιμές μεταξύ 1 και 8 συναινούν σε πηγές από μηχανοκίνητα ή άκαυστη οργανική ύλη (Takada et al., 1990, Rogge et al., 1993b).

Πίνακας 2.2 Βιβλιογραφικοί διαγνωστικοί λόγοι για πηγές πετρελαϊκές, ανάφλεξης και περιβαλλοντικές (Yunker et al., 2002).

Source ^a	As/Ti ^b	Fl/Fl+Py	BeA/228	IP/Fl+Bghi	C ₆ C ₆ +C ₇ P/A	C ₆ C ₆ +C ₇ P/P
Petroleum						
Kerosene ^b	0.04	0.46	0.35	0.48	0.37	-
Diesel oil (n=8) ^{b,c,d}	0.09±0.05 (0.03-0.17)	0.26±0.16 (0.01-0.47)	0.55±0.24 (0.12-0.71)	0.40±0.18 (0.25-0.65)	0.26±0.11 (0.10-0.41)	0.18
Crude oil (n=9) ^{d,h}	0.07	0.22±0.07 (0.14-0.36)	0.12±0.06 (0.04-0.23)	0.69	-	-
Australian crude oils and fluid inclusions oils (n=102) ^d	0.03±0.03 (0.00-0.20)	0.43±0.13 (0.03-0.71)	-	-	0.44±0.15 (0.02-0.77)	-
Shale oil ^b	0.26	0.34	0.45	0.39	-	-
Lubricating oil ^f	-	0.29 (0.17-0.30)	0.10 (0.11-0.12)	0.12 (0.00-0.15)	-	0.35
Coal (n=27) ^g	0.20±0.13 (0.00-0.41)	-	-	-	0.23±0.08 (0.07-0.36)	-
Asphalt ^{h,i}	-	-	0.50	0.52-0.54	-	-
Combustion						
Lignite and brown coal (n=3) ^{j,p}	0.08 (0.00-0.16)	0.72 (0.59-0.85)	0.44 (0.39-0.49)	0.57	0.51±0.14 (0.34-0.59)	0.48±0.24 (0.27-0.75)
Bituminous coal (n=3) ^{j,q}	0.33 (0.31-0.36)	0.53±0.05 (0.48-0.58)	0.34 (0.18-0.50)	0.48 (0.33-0.62)	0.27 (0.21-0.33)	0.56 (0.46-0.66)
Hard coal bituminous (n=9) ^{j,r}	-	0.57±0.05 (0.52-0.62)	0.45±0.04 (0.36-0.49)	0.52±0.04 (0.44-0.57)	0.53	0.98
Coal tar (SRM 1597) ^s	0.18	0.58	0.54	0.55	-	-
Wood soot (n=2) ^{p,q}	0.26	0.50	0.43-0.49	0.55-0.55	-	-
Wood (n=19) ^{j,s,t,u}	0.19±0.04 (0.14-0.29)	0.51±0.05 (0.41-0.67)	0.46±0.06 (0.30-0.54)	0.64±0.07 (0.49-0.77)	0.49±0.19 (0.17-0.72)	0.74±0.08 (0.67-0.88)
Grasses (n=6) ^v	0.17±0.04 (0.13-0.23)	0.58±0.04 (0.53-0.63)	0.46±0.02 (0.44-0.49)	0.58±0.10 (0.52-0.66)	-	-
Gasoline (n=3) ^{j,w}	0.11	0.44	0.33-0.38	0.09-0.22	0.34	0.52
Kerosene (n=3) ^{u,bb}	0.14±0.02 (0.12-0.16)	0.50 (0.50-0.50)	0.37 (0.30-0.44)	0.37	0.27 (0.21-0.33)	0.90 (0.87-0.93)
Diesel (n=25) ^{j,d,ss,tt,bb}	0.11±0.05 (0.01-0.37)	0.39±0.11 (0.20-0.58)	0.38±0.11 (0.18-0.60)	0.35±0.10 (0.19-0.50)	0.30±0.16 (0.04-0.62)	0.90±0.09 (0.69-0.99)
No. 2 fuel oil (n=2) ^u	0.06	0.51 (0.47-0.55)	0.17 (0.12-0.22)	-	0.44 (0.43-0.44)	-
Crude oil (n=4) ^h	0.22 (0.22-0.22)	0.44±0.02 (0.42-0.46)	0.49±0.01 (0.47-0.50)	0.47±0.01 (0.46-0.48)	-	-
Environmental samples						
Bush fire ^u	-	0.61	0.23	0.70	-	-
Savanna fire particulate (n=3) ^u	-	0.59±0.01 (0.58-0.60)	-	0.39±0.07 (0.31-0.44)	-	-
Road dust ^{ee}	0.18	0.42	0.13	0.51	0.76	0.89
Lubricating oil, re-refined ^{ff}	-	0.74	-	0.36	0.35	0.44
Used engine oil, gasoline passenger car ^g	0.23	0.50	0.50	0.18	-	-
Used engine oil, diesel car, truck and bus ^g	-	0.37	-	0.29	-	-
Tunnel with light duty gasoline vehicles (n=4) ^{ss,bb}	-	0.45±0.05(0.42-0.49)	0.46±0.05(0.39-0.51)	0.30±0.04(0.26-0.35)	-	-
Tunnel with heavy duty diesel trucks and gasoline vehicles (n=5) ^{ss,bb}	-	0.42±0.01(0.41-0.44)	0.37±0.04(0.33-0.60)	0.30±0.07(0.24-0.40)	-	-
Roadway tunnels (n=2) ^{hh,i}	0.12 (0.13-0.14)	0.43 (0.43-0.43)	0.43 (0.39-0.46)	0.20 (0.23-0.37)	0.52 (0.26-0.79)	0.83
Urban air (including SRM 1648 and 1649a; n=5) ^{bb,ii,j}	0.08±0.02(0.06-0.09)	0.56±0.01(0.55-0.57)	0.30±0.05(0.24-0.33)	0.40±0.11(0.27-0.48)	0.70±0.04(0.67-0.74)	0.89±0.00(0.88-0.89)
Cresote treated wood piling (n=4) ^{mm}	0.20±0.05 (0.16-0.26)	0.63±0.01 (0.61-0.64)	0.50±0.03 (0.46-0.53)	0.64±0.04 (0.59-0.68)	0.88±0.03 (0.85-0.90)	-

3 ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

Οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες περιλαμβάνουν τα αλκάνια (ανοιχτής αλυσίδας υδρογονάνθρακες συνδεδεμένοι με απλούς δεσμούς που διαχωρίζονται περαιτέρω σε κανονικά και διακλαδισμένα αλκάνια), τα κυκλοαλκάνια, τα ακόρεστα αλκάνια (Irwin, 1997). Μερικοί σημαντικά διακλαδισμένα αλκάνια είναι το πρυστάνιο (2, 6, 10, 14 τετραμέθυλο δεκαπεντάνιο), το φυτάνιο (2, 6, 10, 14 τετραμέθυλο δεκαεξάνιο) και τα 2 ή 3 μέθυλο αλκάνια. Επίσης το UCM (Unresolved Complex Mixture) είναι ένα μείγμα κυκλικών, διακλαδισμένων, κορεσμένων και ακόρεστων υδρογονανθράκων οι οποίοι δεν είναι εφικτό μέχρι στιγμής να διαχωριστούν με χρήση της αέριας χρωματογραφίας (Gogou et al., 1996).

3.1 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Τα αλκάνια ανήκουν επίσης, όπως και οι ΠΑΥ, στην κατηγορία των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων, SVOCs και εμφανίζουν άπολο χαρακτήρα (Swarzenbach, 1993) με μοναδικές ενδομοριακές δυνάμεις τις Van Der Waals. Συνεπώς οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες είναι παρόμοιες με αυτές των ΠΑΥ.

3.2 ΤΟΞΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ Κ-ΑΛΚΑΝΙΩΝ

Τα κ- αλκάνια θεωρούνται ελαφρώς τοξικά και δεν έχει συνδεθεί η παρουσία τους με μεταλλαξιογόνες ή καρκινογόνες διαδικασίες (Connel and Miller, 1984, Claxton et al., 2004). Αντιθέτως τα κυκλοαλκάνια, τα αλογονωμένα αλκάνια και κάποιοι ακόρεστοι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες θεωρούνται επικίνδυνοι για την ανθρώπινη υγεία (Irwin, 1997, Claxton et al., 2004).

3.3 ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΤΩΝ Κ-ΑΛΚΑΝΙΩΝ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Τα κ- αλκάνια ανάλογα με την πηγή προέλευσής τους διακρίνονται σε δυο κατηγορίες:

1) Βιογενή: τα αλκάνια αυτά μπορούν να διαχωριστούν περαιτέρω σε εκείνα που έχουν χερσαία και σε εκείνα με θαλάσσια προέλευση. Τα πρώτα αποτελούν συστατικά του κηρού της εφυμενίδας ανωτέρων χερσαίων φυτών (Schauer et al., 1999, 2002, Hildemann et al., 1996, Rogge et al., 1993b, 1993d), ενώ τα δεύτερα προέρχονται από φυτοπλακτονικούς και ζωοπλακτονικούς οργανισμούς, θαλάσσια φύκη και βακτήρια.

Τα κ- αλκάνια, των οποίων η αλυσίδα αποτελείται από 23-35 άτομα άνθρακα, με μεγαλύτερη αφθονία για τα ομόλογα κ-C₂₇, κ-C₂₉ και κ-C₃₁, υποδηλώνουν συνεισφορά από χερσαίες πηγές και ειδικότερα από τους προστατευτικούς κηρούς των χερσαίων φυτών. Τα κ- αλκάνια με αριθμό ατόμων άνθρακα μικρότερο από 20, με σημαντικότερη αφθονία των ομολόγων C₁₅, C₁₇ και C₁₉ υποδεικνύουν συνεισφορά θαλάσσιων πλακτονικών οργανισμών, οι οποίοι τα βιοσυνθέτουν (Sargent and Gatten, 1976).

Οι κατανομές των κ-αλκανίων που προέρχονται από χερσαίες και θαλάσσιες πηγές παρουσιάζουν μεγαλύτερη αφθονία των ομολόγων με ανθρακική αλυσίδα μονού αριθμού ατόμων άνθρακα σε σχέση με εκείνα με ζυγό αριθμό (odd-over-even predominance, OEP), με ελάχιστες εξαιρέσεις (Reddy et al., 2000). Αυτό σχετίζεται άμεσα με το μηχανισμό βιοσύνθεσης των λιπιδίων στους προστατευτικούς κηρούς των χερσαίων φυτών (Kolattukudy, 1976). Η επιφάνεια των φύλλων αποτελείται από ένα στρώμα λιπιδίων που τα προστατεύει από απώλειες οξυγόνου και την εξάτμιση του νερού προς την ατμόσφαιρα (Rogge et al., 1993d). Ο κηρός αυτός σχηματίζεται από αντιδράσεις των οποίων ο μηχανισμός βιοσύνθεσης γίνεται μέσω προσθήκης ενώσεων με δύο άτομα άνθρακα. Έτσι προκύπτουν ενώσεις με μονές ανθρακικές αλυσίδες.

Τα αλκάνια μικροβιακής-βακτηριακής προέλευσης παρουσιάζουν διαφορετική κατανομή, συνήθως από C₁₂ έως C₂₂ και δεν παρατηρείται προτίμηση

στην βιοσύνθεση των μονών έναντι των ζυγών ομολόγων (Grimalt and Albaiges, 1987).

2) Ανθρωπογενή: τα αλκάνια αυτά αποτελούν συστατικά του πετρελαίου καθώς και προϊόντα, τα οποία προκύπτουν από την καύση ορυκτών καυσίμων (πετρέλαιο, γαιάνθρακες). Παρουσιάζουν μια κατανομή ομολόγων που κυμαίνεται από C10 έως C40 με μέγιστο της κατανομής για τα ομόλογα C16 και C18, ενώ δεν παρατηρείται προτίμηση των ζυγών έναντι των μονών ομολόγων.

3.4 ΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΟΙ ΛΟΓΟΙ

Για να γίνει σαφής διάκριση της προέλευσης των κ-αλκανίων, χρησιμοποιούνται οι μοριακοί διαγνωστικοί λόγοι, οι οποίοι δίνουν πληροφορίες για τις πηγές προέλευσής τους.

3.4.1 Ο ΔΕΙΚΤΗΣ ΠΡΟΤΙΜΗΣΗΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

Ο δείκτης Προτίμησης Άνθρακα (Carbon Preference Index, CPI), ορίζεται για τα αλκάνια ως ο λόγος των συγκεντρώσεων των μονών έναντι των ζυγών ομολόγων (Bray and Evans, 1961) και χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της σχετικής υπεροχής των ανθρωπογενών ή των βιογενών πηγών των κ-αλκανίων. Δίνεται από τη σχέση:

$$CPI = \frac{1}{2} \left[\frac{\sum_i^z n_0}{\sum_{i-1}^{z-1} n_e} \right] + \frac{1}{2} \left[\frac{\sum_i^n n_0}{\sum_{i+1}^{z+1} n_e} \right] \quad (3.1)$$

όπου: n_0 είναι η συγκέντρωση των κ-αλκανίων με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα και n_e είναι η συγκέντρωση των κ-αλκανίων με ζυγό αριθμό ατόμων. Οι δείκτες προτίμησης άνθρακα για όλο το εύρος των κ-αλκανίων, για τα πετρογενή και βιογενή κ-αλκάνια δίνονται από:

$$CPI_1 = \frac{\sum (C_{13} - C_{35})}{\sum (C_{12} - C_{34})} \quad \text{για όλο το εύρος των κ-αλκανίων} \quad (3.2)$$

$$CPI_2 = \frac{\sum (C_{13} - C_{25})}{\sum (C_{12} - C_{24})} \quad \text{για τα πετρογενή κ-αλκάνια} \quad (3.3)$$

$$CPI_3 = \frac{\sum (C_{25} - C_{35})}{\sum (C_{24} - C_{34})} \quad \text{για τα βιογενή κ-αλκάνια} \quad (3.4)$$

Τιμές του $CPI > 1$ ενισχύουν την συνεισφορά των βιογενών πηγών εκπομπής, ενώ για $CPI \leq 1$ των ανθρωπογενών πηγών (Simoneit et al., 1982, Rogge et al., 1993). Για τα χερσαία κ-αλκάνια ο δείκτης CPI έχει υψηλές τιμές και κυμαίνονται από 3-6 (Colombo et al., 1989, Gogou et al., 1996). Ο CPI_3 χρησιμοποιείται σαν πιο

εξειδικευμένος διαγνωστικός λόγος για την εκτίμηση της ύπαρξης ή μη βιογενών πηγών αλκανίων.

Ειδικά για τα κ- αλκάνια που εκπέμπονται από τον κηρό της επιφάνειας των φύλλων οι δείκτες CPI παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλές τιμές (6-9), με κυρίαρχα τα ομόλογα C₂₉ και C₃₁ (Simoneit, 1986, Simoneit and Mazurek, 1982, Rogge et al., 1993d). Αντίθετα, τα πετρελαϊκής προέλευσης κ- αλκάνια παρουσιάζουν δείκτη CPI ≤ 1 και κυμαίνονται μεταξύ των ομολόγων C₁₂ και C₃₅.

3.4.2 ΠΡΟΤΙΜΗΣΗ ΤΩΝ ΜΟΝΩΝ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΑ ΖΥΓΑ ΟΜΟΛΟΓΑ

Ένα ακόμη διαγνωστικό κριτήριο για τις πηγές προέλευσης των κ-αλκανίων είναι η προτίμηση των μονών ως προς τα ζυγά ομόλογα (Odd-over-Even Predominance, OEP) (Kavouras et al., 1998). Οι πληροφορίες που λαμβάνονται από τις κατανομές OEP είναι αρκετά λεπτομερείς, αφού παρέχουν στοιχεία για κάθε ομόλογο χωριστά και υποδεικνύουν τα μέγιστα της κατανομής των ομολόγων. Για το σχεδιασμό των OEP κατανομών υπολογίζεται για κάθε ομόλογο το πηλίκιο:

$$OEP = \left\{ \frac{1}{[(C_{n-2} + 6C_n + C_{n+2}) / (4C_{n-1} + 4C_{n+1})]} \right\}^{(n-1)} \quad (3.5)$$

όπου C_n είναι η συγκέντρωση του ομολόγου το οποίο αποτελείται από n άτομα άνθρακα. Το διάγραμμα μιας OEP κατανομής σχεδιάζεται με βάση τις OEP τιμές σε συνάρτηση με το μήκος της αλυσίδας του αντίστοιχου κ-αλκανίου.

Το βιογενές wax περιεχόμενο κάθε κ-αλκανίου είναι ένας ακόμα διαγνωστικός λόγος (Simoneit et al., 1989) και δίνεται από την εξίσωση:

$$waxC_n = C_n - 0,5[C_{n-1} + C_{n+1}] \quad (3.6)$$

Αρνητικές τιμές του waxC_n λαμβάνονται ίσες με το μηδέν. Για κάθε κ-αλκάνιο υπολογίζεται το βιογενές περιεχόμενο και στη συνέχεια υπολογίζεται η εκατοστιαία συνεισφορά των βιογενών πηγών (% βιογενές περιεχόμενο), σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\%wax = \frac{\sum waxC_n}{\sum C_n} \quad (3.7)$$

3.4.3 ΜΙΓΜΑ ΜΗ ΔΙΑΧΩΡΙΖΟΜΕΝΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ

Το μίγμα των μη διαχωριζόμενων υδρογονανθράκων (Unresolved Complex Mixture, UCM) είναι μίγμα κυκλικών και διακλαδισμένων, κορεσμένων και ακόρεστων υδρογονανθράκων, οι οποίοι δεν διαχωρίζονται με την αέρια χρωματογραφία.

Χαρακτηριστικό του UCM στο χρωματογράφημα είναι η ανύψωση της βασικής γραμμής (base line). Η εμφάνισή του στο χρωματογράφημα του κλάσματος των αλειφατικών υδρογονανθράκων σε περιβαλλοντικά δείγματα υποδεικνύει ρύπανση από άκαυστα πετρελαιοειδή προϊόντα (Simoneit and Mazurek, 1982, Simoneit 1989), καθώς επίσης ρύπανση από υπολείμματα πετρελαίου, τα οποία έχουν υποστεί εκτενή αποικοδόμηση (Venkatesan et al., 1980, Readman et al., 1987).

Το μέγιστο της κατανομής του UCM παρατηρείται συνήθως, στην περιοχή έκλυσης των κ-αλκανίων C₂₂ και C₃₀, ανάλογα με την πηγή προέλευσης αυτών των υδρογονανθράκων. Η πρώτη κατανομή είναι χαρακτηριστική των ελαφρών προϊόντων απόσταξης του πετρελαίου (π.χ. βενζίνη), ενώ η δεύτερη χαρακτηρίζει τα βαρέα προϊόντα απόσταξης (π.χ. diesel, λιπαντικά λάδια) και τα υπολείμματα αποικοδόμησης του πετρελαίου (Voudrias and Smith, 1986).

Στα θαλάσσια δείγματα παρατηρείται μια διαφορετική κατανομή του UCM η οποία εντοπίζεται στην περιοχή του χρωματογραφήματος όπου εκλούνται τα κ-αλκάνια με μικρότερη ανθρακική αλυσίδα (C₁₆ έως C₂₂). Η ιδιαιτερότητα αυτή αποδίδεται στην μικροβιακή αποικοδόμηση του οργανικού υλικού πλαγκτονικής προέλευσης (Venkatesan and Kaplan, 1980).

Οι υδρογονάνθρακες που απαρτίζουν το UCM, είναι περισσότερο ανθεκτικοί σε σχέση με τα κ-αλκάνια, όσον αφορά στις διεργασίες αποικοδόμησης και στις χημικές μετατροπές των οργανικών ενώσεων στο περιβάλλον. Ως διαγνωστικό κριτήριο για την εκτίμηση του μεγέθους της πετρελαϊκής ρύπανσης και της έκτασης της αποικοδόμησης της οργανικής ύλης στο περιβάλλον χρησιμοποιείται ο λόγος της συγκέντρωσης του UCM προς τα κ-αλκάνια (UCM/ κ-αλκάνια) (Simoneit, 1984).

3.4.4 ΙΣΟΠΡΕΝΟΕΙΔΕΙΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

Στα περιβαλλοντικά δείγματα συναντώνται κυρίως δυο ισοπρενοειδείς υδρογονάνθρακες: το πριστάνιο (2,6,10,14-τετραμέθυλο-πενταδεκάνιο) και το φυτάνιο (2,6,10,14-τετραμέθυλο-εξαδεκάνιο). Και τα δυο παράγονται σε μικρές ποσότητες στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Συγκεκριμένα, το πριστάνιο βιοσυντίθεται από ορισμένα είδη διατόμων (Blumer et al., 1971, Volkman et al., 1980), από ορισμένα βακτήρια (Han and Calvin, 1969), καθώς και από μερικά είδη ζωοπλαγκτού (Volkman et al., 1992). Το φυτάνιο παράγεται από ορισμένα είδη διατόμων καθώς και από ορισμένα είδη μεθανογενών βακτηρίων υπό αναερόβιες συνθήκες (Volkman et al., 1980).

Οι δυο αυτοί ισοπρενοειδείς υδρογονάνθρακες έχουν προσδιοριστεί ως συστατικά του ορυκτού άνθρακα και του πετρελαίου (Powell, 1988). Όταν ο λόγος Pr/Ph στα περιβαλλοντικά δείγματα προσεγγίζει την τιμή 1, θεωρείται ενδεικτικός για πετρελαϊκή ρύπανση (εφόσον συνοδεύεται και από άλλους μοριακούς δείκτες πετρελαϊκής ρύπανσης). Όταν ο λόγος παίρνει τιμές μεγαλύτερες της μονάδας, θεωρείται ενδεικτικός της συνεισφοράς από θαλάσσιες πηγές και ειδικότερα από πλαγκτονικούς οργανισμούς.

Γενικά, οι ισοπρενοειδείς υδρογονάνθρακες θεωρούνται πιο σταθεροί σε σχέση με τα κ-αλκάνια, όσον αφορά τις διεργασίες μικροβιακής αποικοδόμησης. Ως δείκτες για την εκτίμηση της βιοαποικοδόμησης της οργανικής ύλης στα περιβαλλοντικά δείγματα χρησιμοποιούνται οι λόγοι κ- C₁₇/ Pr και κ- C₁₈/ Ph (Venkatesan et al., 1980; Berthou et al., 1981).

4 ΚΑΠΝΟΣ ΤΣΙΓΑΡΩΝ ΣΤΟ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Σαν ατμοσφαιρικός καπνός τσιγάρων, ETS (Environmental Tobacco Smoke) μπορούν να χαρακτηριστούν οι εκπομπές καπνού στην ατμόσφαιρα όχι μόνο από τσιγάρα, αλλά και από οτιδήποτε καπνίζεται και περιέχει καπνό ταμπάκο (πίπες, πούρα). Ο καπνός τσιγάρων είναι μια ευρέως διαδεδομένη πηγή ρύπανσης, κυρίως εσωτερικών χώρων όπου το κάπνισμα επιτρέπεται (Menzie et al., 1992) και σχετίζεται με την εκπομπή πολλών ουσιών οι οποίες θεωρούνται επικίνδυνες για την ανθρώπινη υγεία. Αν και το 70% του καπνού διαφεύγει στο εξωτερικό των κτιρίων (σε φυσικά αεριζόμενους αλλά και κλιματιζόμενους χώρους), τα ποσά του καπνού που παραμένουν στο εσωτερικό εξακολουθούν να είναι σημαντικά (Kavouras and Stephanou, 2002).

4.1 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ

Μια σειρά ερευνών συγκέντρωσαν αρκετά στοιχεία στο να καταλήξουν ότι υπάρχει συσχέτιση της εμφάνισης καρκίνου και από παθητικό κάπνισμα (Pursiainen, 2004). Από πρόσφατη έκθεση της Διεθνούς Επιτροπής για την Έρευνα για τον Καρκίνο (IARC, 2004), η πιθανότητα εμφάνισης καρκίνου από παθητικό κάπνισμα σε άτομα που ποτέ δεν ήταν καπνιστές ήταν 20% για τις γυναίκες και 30% για τους άντρες. Συγκεκριμένα για τον χώρο δουλειάς η έκθεση σε καπνό τσιγάρου συντελεί σε αύξηση 16 – 19% της πιθανότητας εμφάνισης καρκίνου σε μη καπνιστές.

Από τον καπνό τσιγάρου εκπέμπονται κυρίως λεπτά σωματίδια (Kavouras and Stephanou, 2002) με σημαντικές περιεκτικότητες σε γνωστά συστατικά που είναι καρκινογόνα, όπως το βενζένιο, αλδεύδες και βένζο[α]πυρένιο (Bi et al., 2005). Ο συνδυασμός αυτός είναι υψηλού κινδύνου για την υγεία, αφού τα λεπτά σωματίδια εισέρχονται μέσω της αναπνευστικής οδού στους πνεύμονες και μπορούν έτσι να προκαλέσουν καρκίνο του πνεύμονα.

Πειράματα σε ποντίκια έχουν δείξει ότι η έκθεσή τους σε ETS προκάλεσε σπάσιμο της αλυσίδας του μονόκλωνου DNA, αρωματικές διασπάσεις και βλάβες οξειδωσης στο DNA, διαταραχές στα χρωμοσώματα και μικροπυρήνωση.

4.2 ΚΥΡΙΟ ΚΑΙ ΠΛΕΥΡΙΚΟ ΡΕΥΜΑ ΚΑΠΝΟΥ

Ο ETS αποτελείται κατά 85% από το πλευρικό ρεύμα καπνού (sidestream, SS), το οποίο εκλύεται από την άκρη του τσιγάρου που σιγόκειται και κατά 11% από το κύριο ρεύμα καπνού (mainstream, MS), το οποίο προέρχεται από το επιστόμιο του τσιγάρου, από ουσίες που διαχέονται από το χαρτί και από τον καπνό που ο καπνιστής εκπνέει (Pursiainen, 2004).

Η χημική σύσταση των δύο ρευμάτων δεν εμφανίζει σημαντική διαφοροποίηση, ενώ διαφέρουν οι ρυθμοί εκπομπών τους. Οι διαφορές αυτές προκύπτουν λόγω διαφορών στη θερμοκρασία ανάφλεξης του καπνού, στο pH και στο βαθμό που έρχεται σε επαφή με τον αέρα (Pursiainen, 2004). Το κύριο ρεύμα σχηματίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες (800 – 900 °C) κατά τη διάρκεια που ο καπνιστής ρουφάει αέρα, ενώ το πλευρικό ρεύμα παράγεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία (περίπου 600°C) στα ενδιάμεσα διαστήματα. Επιπλέον το πλευρικό ρεύμα παράγεται σε πιο αναγωγικό περιβάλλον σε σχέση με το κύριο, με αποτέλεσμα την ύπαρξη ορισμένων ουσιών σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στο MS.

4.3 ΕΝΩΣΕΙΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΕΣ ΤΟΥ ETS

Οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται σαν ενδεικτικές για τον καπνό τσιγάρου πρέπει να έχουν μεταξύ των άλλων και τις παρακάτω ιδιότητες: 1) να είναι χαρακτηριστικές από εκπομπές από καπνό τσιγάρου, 2) να είναι γνωστή η κατανομή τους μεταξύ αέριας – σωματιδιακής φάσης, 3) να είναι αδρανής σε αντιδράσεις στο εσωτερικό, αλλά και στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον, αφού τα σωματίδια καπνού ανταλλάσσονται γρήγορα με αυτά του εξωτερικού περιβάλλοντος.

Ενώσεις δείκτες που χρησιμοποιούνταν παλιότερα σαν ενδεικτικές για τον καπνό τσιγάρων ήταν ουσίες που περιείχαν CO, η νικοτίνη, N-νιτροζαμίνες, οι συγκεντρώσεις νικοτίνης και κοτινίνης στα ούρα, οι στερόλες και τα στερένια. Η νικοτίνη βρίσκεται σχεδόν αποκλειστικά στην αέρια φάση και αποτελεί βασικό συστατικό του καπνού τσιγάρων. Θα μπορούσε να είναι πολύ καλή βιολογική ένωση δείκτης, αφού μεταβολίζεται στην κοτινίνη, η οποία παραμένει στο σώμα για μερικές μέρες σε ανιχνεύσιμα επίπεδα. Επιπλέον οι N-νιτροζαμίνες και η 3-εθηνυλοπυριδίνη ανιχνεύθηκαν σε εσωτερικούς χώρους υπό μορφή ατμών. Όμως όλες αυτές οι ουσίες

δεν αποτελούν τους καταλληλότερους δείκτες λόγω της πολύπλοκης συμπεριφοράς τους κατά την αέρια – σωματιδιακή κατανομή τους και λόγω των απρόβλεπτης κινητικής της ταχύτητας αποσύνθεσής τους (Ogden and Maiolo, 1992, Kavouras et al., 1998).

Οι ΠΑΥ, αν και εκλύονται σε σημαντικές ποσότητες από το κάπνισμα (Baek and Jenkins, 2004), δεν θεωρούνται ως οι καταλληλότεροι δείκτες γιατί δεν εκπέμπονται σε μεγάλες ποσότητες και από άλλες πηγές και επιπλέον φωτοδιασπώνται στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον (Kavouras et al., 1998). Επίσης η σολανεσόλη θα μπορούσε να ληφθεί σαν δείκτης, αφού εκπέμπεται εκλεκτικά από τον καπνό, αλλά αντιδρά και αυτή έντονα υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες.

Οι πιο κατάλληλες ίσως ενώσεις για τον εντοπισμό ETS θεωρούνται τα δύο και τρία μέθυλ- παράγωγα των αλκανίων με ανθρακική αλυσίδα 29 έως 34 ατόμων άνθρακα (iso- και anteiso- alkanes αντίστοιχα) (Kavouras et al., 1998, Bi et al., 2005). Οι ενώσεις αυτές στα ατμοσφαιρικά δείγματα καπνού τσιγάρων παρουσιάζουν παρόμοιες αναλογίες συγκεντρώσεων με αυτές από εκχύλισμα του κηρού των φύλλων του καπνού ταμπάκο. Η αναλογία αυτή δεν εντοπίζεται στον κηρό φύλλων άλλων φυτών. Επιπλέον κανένα από αυτά τα μόρια δεν ανιχνεύθηκε σε ορυκτό πετρέλαιο.

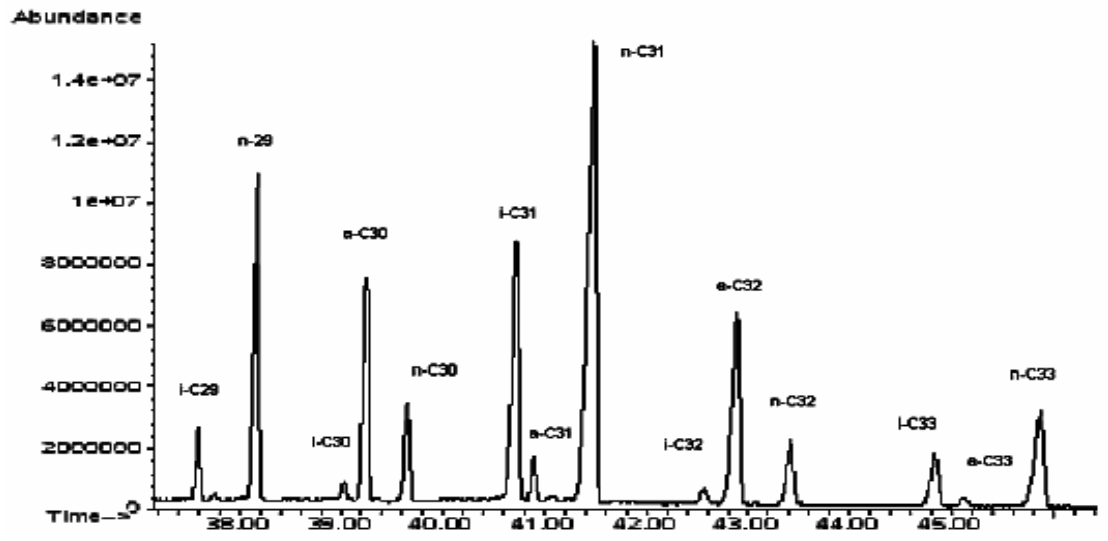
Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται μερικοί μοριακοί διαγνωστικοί λόγοι, για τους ΠΑΥ, χαρακτηριστικοί πηγών από ETS. Επιπλέον σημαντικό κριτήριο παρουσίας ETS είναι στα κ- αλκάνια η αύξηση της παρουσίας των C27 με C34 μελών με ισχυρή προτίμηση μονών έναντι ζυγών μελών για τα βαρύτερα μέλη, αύξηση δηλαδή του CPI3 προς τιμές που σχετίζονται με βιογενούς προέλευσης αλκάνια (Kavouras and Stephanou, 2002, Bi et al., 2005).

Πίνακας 4.1 Μοριακοί διαγνωστικοί λόγοι για τους ΠΑΥ από ατμοσφαιρικό καπνό τσιγάρου. Προς σύγκριση παρατίθενται και οι αντίστοιχοι λόγοι από καπνό ταμπάκο

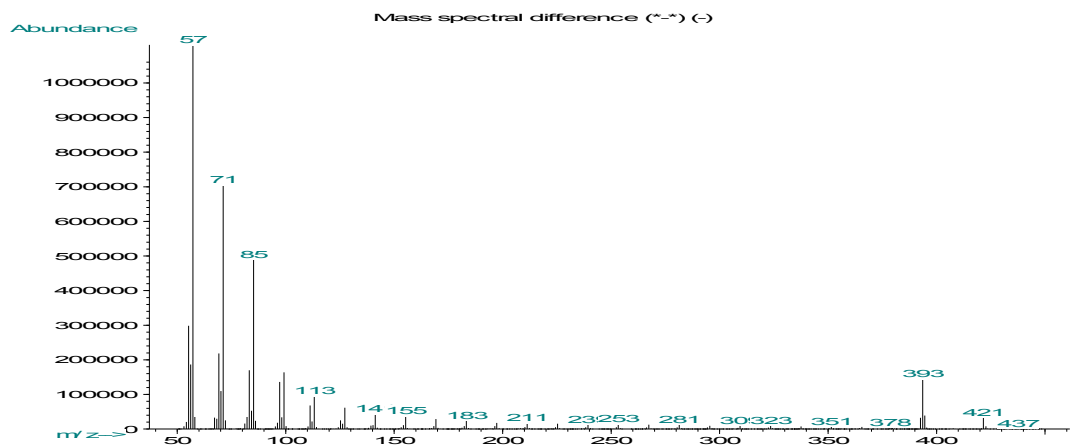
ΠΑΥ	ETS		Cigarette tobacco	
	Kavouras et al. (1998)	Rustemeier et al. (2002)	Rogge et al. (1994)	Bi et al., (2005)
CPAHs/TPAHs	0.70		0.21	0.68 ± 0.02
Flu/Flu + Pyr	0.34	0.54	0.49	0.55 ± 0.04
BaA/BaA + Chr	0.19	0.41	0.29	0.26 ± 0.01
BeP/BeP + BaP	0.64			0.52 ± 0.02
IcdP/IcdP + BghiP	0.34	0.60		0.57 ± 0.03

Στο σχήμα 4.α περιλαμβάνεται το συνολικό χρωματογράφημα από το GFF του 9^{ου} ορόφου του κτιρίου της δημόσιας υπηρεσίας όπου έγιναν δειγματοληψίες στην παρούσα εργασία, καθώς και τα φάσματα μάζας με χαρακτηριστικά ιόντα m/z 85 και 99 για όλα τα αλκάνια, ενώ το 2 μέθυλο-τριαντακοντάνιο (iso-C₃₁) και το 3 μέθυλο τριανταενάνιο (anteiso- C₃₂) έχουν επιπλέον m/z 393 (Σχήμα 4.β) και 421 (Σχήμα 4.γ) αντιστοίχως.

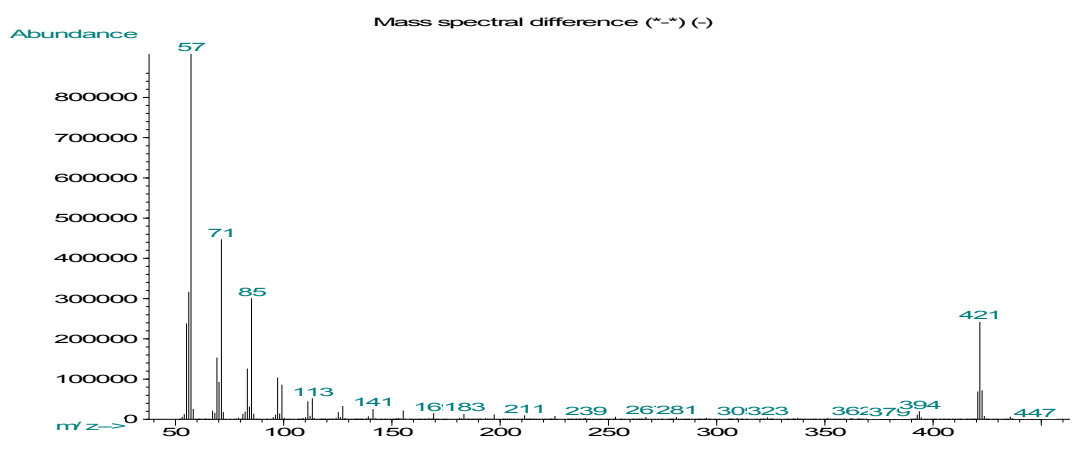
ΣΧΗΜΑΤΑ 4α, β, γ Χρωματογράφημα όπου διακρίνονται οι κορυφές των κανονικών και των διακλαδισμένων C29, C30, C31 και C32 αλκανίων και τα φάσματα μάζας του i-C31 (πάνω) και α-C32 (κάτω).



α)



β)



γ)

5 ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ

Η μελέτη των πολυαρωματικών και αλειφατικών υδρογονανθράκων, εκτός από την καλύτερη κατανόηση διάφορων περιβαλλοντικών διεργασιών, βοηθάει στην εκτίμηση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα που διαδραματίζει σπουδαίο ρόλο για την υγεία των ανθρώπων.

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη των πολυαρωματικών και αλειφατικών υδρογονανθράκων και ειδικότερα των κανονικών αλκανίων και των 2 και 3 μέθυλο διακλαδισμένων αλκανίων.

Στόχοι είναι :

- Ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των ενώσεων αυτών στην ατμόσφαιρα διαφόρων εσωτερικών χώρων στην αέρια και τη σωματιδιακή φάση.
- Η σύγκρισή τους με τις συγκεντρώσεις στους αντίστοιχους εξωτερικούς και στις δύο φάσεις.
- Η κατανομή των ενώσεων αυτών ανάμεσα στους ατμούς και τα σωματίδια της ατμόσφαιρας
- Η εκτίμηση των πιθανών πηγών προέλευσης και εντοπισμός πηγών στο εσωτερικό των χώρων.
- Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στη συσχέτιση των υπό μελέτη ενώσεων με τον καπνό τσιγάρου στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον, ο οποίος θεωρείται επικίνδυνος για την υγεία των ανθρώπων

6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΕΣ

Οι δειγματοληψίες της παρούσας εργασίας μπορούν να χωριστούν σε 4 κατηγορίες ανάλογα με τον χώρο όπου πραγματοποιήθηκαν:

- Σε κτίριο ιδιωτικής εταιρίας στο κέντρο της Αθήνας. Έγινε στις 28/6/2003 στον 5^ο, 3^ο, 1^ο όροφο καθώς και στο ισόγειο και το υπόγειο. Συλλέχθηκαν μόνο δείγματα αέριας φάσης εσωτερικών χώρων.

- Σε διάφορους χώρους του Πανεπιστημίου Κρήτης στο Ηράκλειο. Το Π.Κ. βρίσκεται σε αστική περιοχή 3 χιλιόμετρα έξω από το κέντρο της πόλης και δίπλα σε λεωφόρο με έντονη κυκλοφορία οχημάτων. Συλλέχθηκαν δείγματα αέριας και σωματιδιακής φάσης και ταυτόχρονα στον εσωτερικό και εξωτερικό χώρο. Συγκεκριμένα στο κυλικείο (με πολύ έντονη παρουσία καπνού τσιγάρων), σε 3 γραφεία (με αρκετή παρουσία καπνού τσιγάρων) και στον διάδρομο μιας πτέρυγας (με ελάχιστη συχνότητα καπνίσματος). Η δειγματοληψίες έγιναν μεταξύ 15/10/2003 και 9/2/2004.

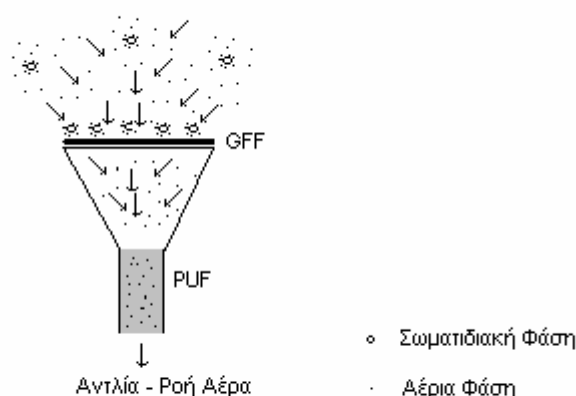
- Σε 3 οικίες στην περιοχή του κέντρου του Ηρακλείου. Πραγματοποιήθηκαν στις 19/3/2004, 19/4/2004 και 2/6/2004 στους εσωτερικούς και τους αντίστοιχους εξωτερικούς χώρους και στις δύο φάσεις της ατμόσφαιρας.

- Σε κτίριο δημόσιας υπηρεσίας στο κέντρο της Αθήνας. Μεταξύ 10-15/6/2004 ελήφθησαν δείγματα αέριας και σωματιδιακής φάσης στο κλιμακοστάσιο του 9^{ου}, 7^{ου}, 5^{ου}, 3^{ου} και 1^{ου} ορόφου καθώς και σε γραφείο στον 1^ο όροφο και στο 2^ο υπόγειο. Δύο παρόμοιες δειγματοληψίες είχαν γίνει στις 27-28/3/2003 και 20/6/2003 (Αποστολάκη, 2004)

Όλες οι δειγματοληψίες έγιναν με την χρήση του δειγματολήπτη υψηλού όγκου (High – Volume captor, General Metal Works GMWL–2000H) ο οποίος απορροφάει, μέσω μιας αντλίας υψηλού όγκου, τον αέρα από τον χώρο στον οποίο

βρίσκεται και διαχωρίζει τα σωματιδιακή από την αέρια φάση. Τα σωματίδια προσροφώνται πρώτα σε φίλτρο ινών υάλου (Glass Fiber Filter, GFF) το οποίο προσαρμόζεται σε μεταλλικό πλέγμα και στη συνέχεια το ρεύμα αέρα διοχετεύεται μέσα από προσροφητικό αφρό πολυουρεθάνης (Polyurethane Foam, PUF) διαμέτρου 7 cm και μήκους 8 cm όπου κατακρατούνται οι ουσίες της αέριας φάσης.

ΣΧΗΜΑ 6.1 Ο δειγματολήπτης υψηλού όγκου



Η απόδοση της αντλίας μεταβάλλονταν σε κάθε δειγματοληψία, αλλά και κατά τη διάρκεια της ίδιας δειγματοληψίας. Η ροή άντλησης του αέρα μπορούσε να μετρηθεί στην αρχή και στο τέλος την κάθε φορά και με τη χρήση καμπύλης βαθμονόμησης υπολογίζονταν ο συνολικός όγκος αέρα που απορροφήθηκε μέσω της συσκευής. Στις δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν (μέχρι 6 ώρες) ο όγκος του αέρα κυμάνθηκε από 71 μέχρι 182 m³.

Η εσωτερική επιφάνεια του δειγματολήπτη από το πλέγμα όπου στηρίζεται το GFF μέχρι το σημείο όπου προσαρμόζεται το PUF ξεπλένεται αρκετές φορές με ακετόνη και στη συνέχεια με εξάνιο ώστε να απομακρυνθούν τυχόν ουσίες που θα έχουν κατακαθίσει στο τμήμα αυτό. Για τον ίδιο λόγο καθαρίζονται επιμελώς και τα φίλτρα GFF και οι αφροί PUF. Τα GFF με θέρμανση στους 400 °C για 4 ώρες, ενώ τα PUF με βράσιμο σε νερό για 3 ώρες και στη συνέχεια με εκχύλιση σε συσκευή Soxhlet για τρεις ημέρες (την πρώτη ημέρα με διαλύτη ακετόνη, την δεύτερη με κανονικό εξάνιο όπως και την τρίτη). Για να εξατμιστεί πλήρως το εξάνιο από τα PUF τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα κενού για άλλες 24 ώρες περίπου. Κατόπιν τα

GFF και τα PUF τυλίγονται σε αλουμινόχαρτο και φυλάσσονται αντιστοίχως σε αεροστεγείς πλαστικές θήκες και σε καθαρά γυάλινα βάζα καλά κλεισμένα. Το ίδιο ισχύει και μετά τη δειγματοληψία, δηλαδή τύλιγμα σε αλουμινόχαρτο, αεροστεγές κλείσιμο στις θήκες τους και διατήρηση στην κατάψυξη στους -20°C μέχρι να αναλυθούν.

6.2 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΠΤΙΚΑ ΣΦΑΛΜΑΤΑ

Η μέθοδος δειγματοληψίας υψηλού όγκου, αν και χρησιμοποιείται συχνά τα τελευταία χρόνια (Fraser et al., 1998, Kavouras et al., 1999, Mandalakis et al., 2002, Tsapakis et al., 2003) λόγω της σχετικά εύκολης εφαρμογής της, εγκυμονεί την πιθανότητα σφάλματος. Αυτό οφείλεται σε τρεις κυρίως διαδικασίες :

1) Την εκρόφιση ημιπτητικών οργανικών ενώσεων (SOCs) σωματιδιακής φάσης που κατακρατούνται στο GFF και απορρόφησή τους από το PUF με αποτέλεσμα την υποεκτίμηση τους στην σωματιδιακή και την υπερεκτίμηση τους στην αέρια φάση. Αυτό οφείλεται στην διαφορά πίεσης εκατέρωθεν του φίλτρου καθώς και σε αύξηση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος ή μείωση της συγκέντρωσης των ενώσεων στην ατμόσφαιρα κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας (Hart and Pankow, 1994, Kavouras et al. 1999, Mandalakis and Stephanou 2002)

2) Την απορρόφιση των SOCs της αέριας φάσης από τα σωματίδια που κατακρατούνται στο GFF με ακριβώς τα αντίθετα αποτελέσματα με πριν, δηλαδή την υπερεκτίμηση τους στην σωματιδιακή και την υποεκτίμηση τους στην αέρια φάση. (Ligocki and Pankow, 1989).

3) Τις χημικές αντιδράσεις των SOCs και στις δύο φάσεις με οξειδωτικές ενώσεις όπως O_3 , NO_x , αλογόνα, ρίζες υδροξυλίου προς σχηματισμό όξυ- και νίτρο- παραγώγων, με αποτέλεσμα την υποεκτίμηση τους (Alebic-Juretic et al., 1990, Kavouras et al. 1999, Tsapakis and Stephanou, 2003). Για αυτόν τον λόγο χρησιμοποιούνται απογυμνωτές οξειδωτικών (Geyh et al. 1994, Koutrakis et al. 1993, Τσαπάκης, 2003, Καραβάκα 2004). Από μελέτη που έγινε σχετικά με την επίδραση του όζοντος ως προς την υποεκτίμηση των PAHs (Tsapakis and Stephanou, 2003) στην περιοχή του Ηρακλείου, εκτιμήθηκε ότι σε 24ωρη δειγματοληψία είχε αντιδράσει το 29% και 52% των PAHs στην αέρια και τη σωματιδιακή φάση αντίστοιχα, ενώ σε 2ωρη δειγματοληψία τα αντίστοιχα ποσοστά ήταν 17% και για τις δύο φάσεις. Οι δειγματοληψίες της παρούσας εργασίας δεν διήρκεσαν πάνω από 6 ώρες, συνεπώς το συνολικό δειγματοληπτικό σφάλμα μπορεί να θεωρηθεί σχετικά ασήμαντο (Grosjean et al. 1983).

6.3 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Η μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των αέριων και σωματιδιακών δειγμάτων είναι αυτή της Gogou et al. 1998 με μικρές παραλλαγές. Περιλαμβάνει τρία κύρια στάδια:

-Εκχύλιση σε συσκευή Soxhlet για την μεταφορά του οργανικού υλικού από τα PUF και τα GFF σε κάποιον διαλύτη, ώστε να είναι εφικτά τα παρακάτω στάδια.

-Στήλη υγρής χρωματογραφίας για τον διαχωρισμό του οργανικού υλικού σε ομόλογες ομάδες.

-Αέρια χρωματογραφία σε σύζευξη με ανιχνευτή μάζας (GC-MS) ή με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (GC-FID) για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων που είναι προς ανάλυση.

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν έπρεπε να μη περιέχουν ουσίες που πιθανώς να επιμόλυναν τα δείγματα. Όλοι οι διαλύτες ήταν υψηλής καθαρότητας (supraSolv). Το βαμβάκι και η silica gel καθαρίστηκαν με εκχύλιση σε συσκευή Soxhlet με διαλύτη μεθανόλη:ακετόνη (1:1) για 24 ώρες και άλλες δύο φορές με διχλωρομεθάνιο από 24 ώρες. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα κενού για 24 ώρες και διατηρήθηκαν σε καθαρά, αεροστεγή δοχεία.

Τα γυαλικά, οι λαβίδες, οι σπάτουλες και οι σύριγγες πλύθηκαν αρχικά με σαπουνάδα και νερό και στη συνέχεια ξεπλύθηκαν επιμελώς και για αρκετές φορές με οργανικούς διαλύτες (ακετόνη, εξάνιο).

6.3.1 ΕΚΧΥΛΙΣΗ

Τα δείγματα (PUF και GFF) απομακρύνονταν από την κατάψυξη και όταν έφταναν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος τοποθετούνταν στις Soxhlet ξεχωριστά το καθένα. Οι συσκευές αυτές επιτρέπουν τη συνεχή διέλευση του διαλύτη μέσω των δειγμάτων, οπότε το μεγαλύτερο μέρος των οργανικών ουσιών μεταφέρεται στον διαλύτη. Οι ενώσεις που μας ενδιαφέρουν (αλειφατικοί και πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες) είναι όλες άπολες, συνεπώς χρησιμοποιούμε άπολο διαλύτη (κ – εξάνιο) για την πλήρη σχεδόν διάλυση τους.

Πριν ξεκινήσει η εκχύλιση προστίθενται στα δείγματα τα εσωτερικά πρότυπα, από 266,4 ng D₁₀-Phenanthrene, D₁₀-Pyrene και D₁₂-Perylene για τους ΠΑΥ και 1068 ng D₃₄-Hexadecane και 846 ng D₅₀-Tetracosane για τα κ-αλκάνια. Οι συγκεκριμένες δευτεριωμένες ενώσεις ακολούθησαν όλη την αναλυτική διαδικασία και χρησιμοποιήθηκαν γιατί δεν εμφανίζονται στο περιβάλλον, έχουν παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες με τις αντίστοιχες μη δευτεριωμένες, ενώ δεν συνεκλούνται με αυτές.

Η εκχύλιση διήρκεσε 24 ώρες υπό ήπιο βρασμό, το εκχύλισμα συμπυκνώθηκε σε περιστροφικό αναδευτήρα κενού στα 2 ml και τελικά στο 1 ml σε ρεύμα αζώτου, αφού μεταφέρθηκε σε φιαλίδιο.

6.3.2 ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΣΕ ΟΜΟΛΟΓΕΣ ΣΕΙΡΕΣ

Ο διαχωρισμός αυτός έγινε μέσω της υγρής χρωματογραφίας στήλης. Το 1 ml εκχυλίσματος μεταφέρθηκε σε στήλη η οποία περιείχε 1,5 gr silica gel (SiO₂) ενεργοποιημένο μετά από θέρμανση στους 150°C για 3 ώρες. Η ροή της κινητής φάσης ρυθμίστηκε στα 1,4 ml/min με χρήση ρεύματος αζώτου. Το πακετάρισμα της στήλης έγινε προσεχτικά ώστε η ροή του διαλύτη καθώς και η έκλυση των ουσιών να είναι συνεχής, σταθερή και ομοιόμορφη. Ως προς τους διαλύτες αρχικά χρησιμοποιήθηκαν 11 ml κ-εξανίου οπότε συλλέγεται το 1^ο κλάσμα και στη συνέχεια άλλα 4 ml εξανίου και 15 ml μείγματος τολουολίου:εξανίου 5,6:9,4 για το 2^ο κλάσμα. Από τις ουσίες που εξετάζουμε στο 1^ο κλάσμα περιλαμβάνονται τα κ-αλκάνια, ενώ στο 2^ο οι ΠΑΥ.

Και τα δύο κλάσματα συμπυκνώνονται σε περιστροφικό εξατμιστήρα κενού στο 2 ml περίπου. Το 2^ο κλάσμα περιέχει σημαντική ποσότητα τολουολίου, το οποίο εξατμίζεται δύσκολά σε σχέση με το εξάνιο. Έτσι προστίθεται ποσότητα μεθανόλης ίση με το 1/3 περίπου του όγκου του διαλύματος. Η μεθανόλη δημιουργεί αζεοτροπικό μείγμα με το τολουόλιο με αποτέλεσμα να πέφτει το σημείο ζέσεως του και να εξατμίζεται πιο εύκολα.

Κατόπιν σε φιαλίδιο των 0,9 ml συμπυκνώθηκαν και τα δύο κλάσματα με ήπιο ρεύμα αζώτου σε τελικά όγκο 40 ml περίπου, σφραγίστηκαν και διατηρήθηκαν στην κατάψυξη (-20°C).

6.4 ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

Ο προσδιορισμός των ΠΑΥ και μέρους των αλειφατικών υδρογονανθράκων έγινε με χρήση αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή μάζας (GC-MS), ενώ οι υπόλοιποι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες αναλύθηκαν μέσω αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (GC-FID).

Στα παραπάνω όργανα έγινε εισαγωγή 2 και 1 μl δείγματος αντίστοιχα με την κατάλληλη σύριγγα την κάθε φορά. Στην συνέχεια το κάθε φάσμα αναλύονταν ώστε να βρεθούν οι χρόνοι που εκλύονται οι ενώσεις που μελετούμε και τα εμβαδά των κορυφών τους.

6.4.1 ΠΟΣΟΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Με τη μέθοδο του εσωτερικού προτύπου (Internal Standard, IS) προστίθεται από την αρχή της αναλυτικής διαδικασίας γνωστή ποσότητα ενός ή περισσότερων ενώσεων που έχουν τις ιδιότητες που αναφέρθηκαν στην παράγραφο 6.3.1 και υπόκεινται όλη τη διαδικασία όπως και οι ενώσεις που θέλουμε να προσδιορίσουμε. Έτσι παρά τις τυχόν απώλειες μπορούν να υπολογιστούν οι αρχικές ποσότητες όλων των ενώσεων. Οι ΠΑΥ διαχωρίστηκαν σε τρεις ομάδες και οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες σε δύο που αντιστοιχούν στο κάθε εσωτερικό πρότυπο. Τα IS και για τις δύο κατηγορίες υδρογονανθράκων ήταν ενώσεις που είναι προς ανάλυση με όλα τους τα υδρογόνα υποκατεστημένα από δευτέρια. Για τους ΠΑΥ το Phenanthrene-d₁₀, το Pyrene-d₁₀ και το Perylene-d₁₂, ενώ για τα κ-αλκάνια το hexadecane-d₃₄ και το tetracosane-d₅₀.

Για να μετατραπούν τα εμβαδά των ουσιών σε ποσά μάζας πρέπει να βρεθεί ο συσχετισμός μεταξύ τους, καθώς και η αντιστοιχία των ενώσεων με τα εσωτερικά πρότυπα. Αυτό επιτυγχάνεται εισάγοντας στους χρωματογράφους μείγμα με πρότυπες ενώσεις γνωστών συγκεντρώσεων και με τα IS. Έτσι μπορούμε να υπολογίσουμε τον σχετικό συντελεστή απόκρισης RRF (Relative Response Factor) που ισοδυναμεί με :

$$RRF_x = (A_x \cdot M_{IS}) / (A_{IS} \cdot M_x) \quad (6.1)$$

όπου RRF_x , A_x , M_x ο σχετικός συντελεστής απόκρισης της ένωσης, το εμβαδόν της κορυφής της στο φάσμα και η ποσότητά της αντίστοιχα, ενώ A_{IS} και M_{IS} το εμβαδόν

και η ποσότητα του αντίστοιχου IS. Για τις ενώσεις που είναι προς ανάλυση αλλά δεν διατίθενται οι πρότυπες τους μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο μέσος όρος των RRF των ενώσεων που βρίσκονται στην ίδια ομάδα με αυτές.

Με αυτά τα δεδομένα μπορούν πλέον να υπολογιστούν οι ποσότητες των ενώσεων ($M_{x,\delta}$) στα δείγματα από τον τύπο :

$$M_{x,\delta} = (A_{x,\delta} \cdot M_{IS,\delta}) / (A_{IS,\delta} \cdot RRF_x) \quad (6.2)$$

όπου RRF_x ο σχετικός συντελεστής απόκρισης της ένωσης, $A_{x,\delta}$ και $A_{IS,\delta}$ τα εμβαδά της ένωσης και του IS αντίστοιχα στο φάσμα του δείγματος και $M_{IS,\delta}$ η ποσότητα του IS που είχε προστεθεί αρχικά. Το κλάσμα της ποσότητας της κάθε ένωσης του δείγματος προς τον όγκο του αέρα που απορροφήθηκε κατά τη δειγματοληψία δίνει την συγκέντρωση σε ng/m^3 .

6.4.2 ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Ο πλήρης διαχωρισμός των ενώσεων γίνεται σε κάθε περίπτωση με τους αέριους χρωματογράφους και η ταυτοποίηση της καθεμιάς με τους ανάλογους ανιχνευτές (MS ή FID). Ο χρόνος κατακράτησης (Retention Time, RT) είναι διαφορετικός για το κάθε μέλος, είτε ΠΑΥ είτε αλειφατικών υδρογονανθράκων. Βάσει του φάσματος του RRF μπορούν να βρεθούν οι RT των πρότυπων ενώσεων, άρα και των ενώσεων στα δείγματα, ενώ για τα πρότυπα μέλη που δεν διατίθενται μπορεί να εκτιμηθεί ο χρόνος έκλουσης τους από άλλες εργασίες. Έτσι γίνεται η ταυτοποίηση των ενώσεων και στους δύο ανιχνευτές. Επιπλέον ο Φασματογράφος Μάζας επιτρέπει την ταυτοποίηση μέσω των μαζών των ιόντων και των θραυσμάτων, m/z . Συγκεκριμένα η % σχετική αφθονία του μοριακού ιόντος (M^+) ως προς ένα δεύτερο ιόν επιβεβαίωσης (Confirmation Ion) είναι χαρακτηριστική για τα περισσότερα μέλη.

Πίνακας 6.1 Ενδεικτικοί χρόνοι κατακράτησης των κ-αλκανίων

Κ-ΑΛΚΑΝΙΑ	ΧΡΟΝΟΣ ΚΑΤΑΚΡΑΤΗΣΗΣ RT (min)
C10	4,49
C11	6,02
C12	7,53
C13	8,97
C14	10,34
C16-D34 (IS)	12,61
C16	12,97
C17	14,61
C18	16,35
C19	18,18
C20	20,1
C21	21,82
C22	23,59
C24-D50 (IS)	26,33
C24	26,97
C25	28,57
C26	30,13
C27	31,63
C28	33,08
C29	34,48
C30	35,84
C31	37,16
C32	38,44
C33	39,68
C34	40,9
C35	42,14

Πίνακας 6.2 Ομαδοποίηση των ΠΑΥ ανάλογα με το IS, ενδεικτικοί χρόνοι κατακράτησης τους και τα κύρια ιόντα καθώς και τα ιόντα επιβεβαίωσης των περισσότερων μελών. * δεδομένα από Τσαπάκης 2003

ΟΜΑΔΕΣ	ΠΑΥ	RT	Target Ion*	Confirmation Ion*	% Σχετική Αφθονία*
ΟΜΑΔΑ 1 (IS Phe-D ₁₀)	Fl	17,18	166	165	84.4
	Phe-D ₁₀	21,43	188	189	14.6
	Phe	21,55	178	176	16.5
	An	21,78	178	176	17.1
	C1-Phe	23,85	192	189	27.6
	C2-Phe	24	192	189	27.6
	C3-Phe	24,37	192	189	27.6
	C4-Phe	24,49	192	189	27.6
ΟΜΑΔΑ 2 (IS Py-D ₁₀)	3,6 DMP	26,03	206	202	13.5
	2,6 DMP	26,18	206	202	13.5
	2,7 DMP	26,3	206	202	13.5
	1,3/2,10/3,9/3,10 DMP	26,54	206	202	13.5
	1,6/2,9 DMP	26,69	206	202	13.5
	1,7 DMP	26,83	206	202	13.5
	2,3 DMP	26,97	206	202	13.5
	1,9/4,9 DMP	27	206	202	13.5
	Fluo	27,32	202	200	17.6
	1,8 DMP	27,66	206	202	13.5
	Py-D ₁₀	28,35	212	211	25.9
	Py	28,44	202	200	17.1
	Me-Py/fluo	30,61	216	-	-
	Me-Py/fluo	31,06	216	-	-
	Me-Py/fluo	31,22	216	-	-
ΟΜΑΔΑ 3 (IS Per-D ₁₂)	4(H)-CY	33,46	226	224	17.3
	B[a]A	34,47	228	226	27.5
	Chr/T	34,65	228	226	26.5
	C1-Chr	36,66	242	-	-
	B [b]F	39,53	252	250	18.8
	B [k]F	39,65	252	250	21.1
	B [b/j/k]F	40	252	250	21.1
	B[e]P	40,88	252	250	21.1
	B[a]P	41,13	252	250	21.1
	Per	41,39	252	250	21.1
	Per-D ₁₂	41,44	264	-	-
	Anthr	47,3	276	138	25.1
	IP	48,02	276	138	24.2
	DBA	48.23	278	138	12.4
	B [ghi]P	50,1	276	138	23.7

6.5 ΤΥΦΛΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

Όλη η αναλυτική διαδικασία έγινε με ιδιαίτερη προσοχή ώστε να αποφευχθεί ο κίνδυνος επιμόλυνσης των δειγμάτων από τα γυαλικά ή από κάποιο πειραματικό σφάλμα. Παρόλα αυτά υπάρχει η πιθανότητα ρύπανσης κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας, της μεταφοράς, της συντήρησης και κατά την αναλυτική επεξεργασία. Έτσι η ανάλυση τυφλών (blank) δειγμάτων PUF και GFF θεωρείται απαραίτητη. Τα blank υπόκεινται σε όλη τη διαδικασία από το καθαρισμό μέχρι και την εισαγωγή στον χρωματογράφο όπως και τα δείγματα πεδίου, μόνο που δεν μπαίνει σε λειτουργία η αντλία. Τα ποσά των ΠΑΥ και των αλειφατικών στα τυφλά δείγματα ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης είτε πολύ μικρά, οπότε αφαιρούνταν από αυτά των αντίστοιχων δειγμάτων.

6.6 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

6.6.1 ΑΕΡΙΟΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΟΣ ΜΕ ΑΝΙΧΝΕΥΤΗ ΙΟΝΙΣΜΟΥ ΦΛΟΓΑΣ

Χρησιμοποιήθηκε ο αέριος χρωματογράφος της HP 5890, ο οποίος διαθέτει την τριχοειδή στήλη HP-5 μήκους 30 m και εσωτερικής διαμέτρου 300 μm. Η στατική φάση αποτελείται από 5% phenyl- και 95% methyl- silane και έχει πάχος 0,25 μm. Το φέρον αέριο είναι υδρογόνο. Η εισαγωγή 1μl από τα δείγματα γίνονταν on-column με χρήση της ανάλογης σύριγγας, οπότε δεν υπήρξε θερμαινόμενο σύστημα εισαγωγής. Με την τεχνική αυτή το δείγμα εισάγεται απευθείας στην κολώνα του GC σε υγρή μορφή. Το γεγονός ότι αποφεύγεται εξάτμιση του δείγματος κατά την εισαγωγή εξασφαλίζει τα εξής πλεονεκτήματα: 1) αποτρέπει την ανισομερή εισαγωγή των ουσιών στην κολώνα λόγω διαφορετικών σημείων βρασμού, ειδικά όταν καλύπτουν μεγάλο εύρος μοριακών βαρών, 2) αποτρέπει την μετάλλαξη των συστατικών. Ουσίες ευαίσθητες στη θερμότητα δεν επηρεάζονται λόγω των σχετικά χαμηλών θερμοκρασιών και αποφεύγεται έτσι η διάσπαση και οι αντιδράσεις αναδιάταξης, 3) παρέχει υψηλή αναλυτική ακρίβεια και αξιοπιστία

Η θερμοκρασία του ανιχνευτή ήταν σταθερή στους 290°C σε όλη τη διάρκεια του χρωματογραφήματος, ενώ το θερμοκρασιακό πρόγραμμα του φούρνου, συνολικής διάρκειας 56 min, ήταν το παρακάτω:

Αρχική θερμοκρασία 40 °C και παραμονή για 1 min

Αύξηση με ρυθμό 10 °C/min ως τους 150 °C και παραμονή για 1 min

Αύξηση με ρυθμό 5 °C/min ως τους 290 °C και παραμονή για 15 min

Ο ανιχνευτής που χρησιμοποιήθηκε είναι ιονισμού φλόγας (FID), ο οποίος έχει ευρεία εφαρμογή επειδή είναι εύχρηστος, έχει μεγάλη περιοχή γραμμικής απόκρισης, υψηλή ευαισθησία και ανιχνεύει όλες τις οργανικές ενώσεις (με εξαίρεση μερικές χαμηλού μοριακού βάρους). Το έκλουσμα μόλις εξέλθει από την κολώνα του χρωματογράφου καίγεται σε μια φλόγα. Τρία αέρια παίζουν ρόλο στον ανιχνευτή, το φέρον αέριο που είναι υδρογόνο και το αέριο ανάφλεξης που είναι μείγμα υδρογόνου-αέρα σε αναλογία περίπου 1:10. Η φλόγα περιβάλλεται από ηλεκτρόδιο στο οποίο εφαρμόζεται σχετικά υψηλό δυναμικό, οπότε τα ιόντα που παράγονται από την καύση προκαλούν ροή ρεύματος η οποία καταγράφεται υπό τη μορφή κορυφών στο φάσμα.

6.6.2 ΑΕΡΙΟΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΟΣ ΜΕ ΑΝΙΧΝΕΥΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟ ΜΑΖΑΣ

Χρησιμοποιήθηκε ο αέριος χρωματογράφος HP 5890 σε συνδυασμό με τον ανιχνευτή φασματόμετρου μάζας HP 5971A. Η τριχοειδής στήλη του GC ήταν η HP5-MS μήκους 30m και εσωτερικής διαμέτρου 250 μm, ενώ η στατική φάση αποτελούνταν από 5% diphenyl- 95% dimethyl- siloxane και είχε πάχος 0,25 μm. Το φέρον αέριο ήταν ήλιο με πίεση 55 kPa. Η θερμοκρασία του συστήματος εισαγωγής δείγματος ήταν σταθερή στους 270°C και του ανιχνευτή μάζας στους 290°C σε όλη τη διάρκεια του χρωματογραφήματος. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα του φούρνου διάρκειας 55 min ήταν :

Αρχική θερμοκρασία 70 °C και παραμονή για 2 min

Αύξηση της θερμοκρασίας με ρυθμό 10 °C / min μέχρι τους 150 °C

Νέα αύξηση με ρυθμό 5 °C / min μέχρι τους 290 °C και παραμονή σε αυτή τη θερμοκρασία για 30 min.

Η εισαγωγή 2 μl δείγματος έγιναν με την τεχνική της θερμής βελόνας με το σύστημα split-splitless. Το υγρό δείγμα διοχετεύεται, μέσω μιας ημιπερατής μεμβράνης σιλικόνης, σε έναν κυλινδρικό γυάλινο θάλαμο που βρίσκεται σε υψηλή θερμοκρασία. Το δείγμα αμέσως εξατμίζεται και υπό την ροή του φέροντος αερίου περνάει σχεδόν όλο στην στήλη. Στην περίπτωση όμως που το δείγμα είναι σχετικά πυκνό υπάρχει ο κίνδυνος υπερφόρτωσης της στήλης με αποτέλεσμα την παραμόρφωση των κορυφών στο χρωματογράφημα. Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται με το σύστημα split με το οποίο υπάρχει η δυνατότητα, στον χρόνο παραμονής του αερίου δείγματος στο θάλαμο, να ανοίγει μια βαλβίδα και να διοχετεύεται το μεγαλύτερο μέρος του δείγματος στα απόβλητα και ένα μικρό μόνο ποσοστό να περνάει στην στήλη. Στα συγκεκριμένα δείγματα οι ΠΑΥ και οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες βρίσκονται σε μικροποσότητες, οπότε η εισαγωγή έγινε σε κατάσταση splitless ώστε σχεδόν όλη η ποσότητά του δείγματος να περάσει στην στήλη.

Οι ουσίες που εκλούνται από την κολώνα του GC εισέρχονται στο πρώτο τμήμα του ανιχνευτή MS που είναι ο θάλαμος ιονισμού μέσω μιας σχισμής. Το δείγμα έτσι έχει συνεχή και ευθύγραμμη ροή και κατά το μέσο του θαλάμου δέχεται πρόσκρουση από δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής κινητικής ενέργειας. Τα ηλεκτρόνια προκύπτουν από ένα σύρμα Ρηνίου το οποίο θερμαίνεται και με εφαρμογή κατάλληλου δυναμικού απελευθερώνονται ηλεκτρόνια που επιταχύνονται και κατευθύνονται στη δέσμη της ουσίας. Από την πρόσκρουση προκύπτει το ιόν M^+ , δηλαδή η μητρική ένωση από την οποία απομακρύνθηκε $1 e^-$ και έχει το ίδιο μοριακό βάρος έτσι με την M . Η δέσμη των ηλεκτρονίων όμως έχει την ενέργεια να σπάσει χημικούς δεσμούς των μορίων παράγοντας μια σειρά μοριακών θραυσμάτων. Τα διάφορων ειδών ιόντα έχουν λόγο m/z ανάλογα με τη δομή και τις λειτουργικές τους ομάδες και μας βοηθάν να εκτιμήσουμε τη δομή της αρχικής ένωσης.

Τα ιόντα και τα θραύσματα πλέον ευθυγραμμίζονται, επιταχύνονται και εισάγονται με την μορφή δέσμης στο σύστημα ανάλυσης, τον τετραπολικό ανιχνευτή μαζών. Το τετράπολο αποτελείται από τέσσερις ράβδους-πόλους τοποθετημένους παράλληλα μεταξύ τους σε τετραεδρική διάταξη διαμέσω των οποίων διέρχεται η δέσμη ιόντων. Οι ράβδοι που βρίσκονται απέναντι έχουν δυναμικό $U+V\cos(\omega t)$, ενώ οι άλλοι δύο έχουν δυναμικό $-(U+V\cos(\omega t))$, όπου το U είναι σταθερό δυναμικό, αντιθέτως το $V\cos(\omega t)$ μεταβάλλεται με τον χρόνο. Τα ιόντα λοιπόν που θα

διασχίζουν το τετράπολο κατά μήκος του κεντρικού του άξονα θα αρχίσουν να ταλαντεύονται λόγω του ηλεκτρικού πεδίου με διαφορετικό τρόπο το καθένα ανάλογα με το m/z . Έτσι ρυθμίζοντας κατάλληλα τις παραμέτρους U , V και ω μόνο ιόντα συγκεκριμένου λόγου m/z θα διαπεράσουν το τετράπολο σταθερά και καταλήξουν στον ανιχνευτή όπου θα δώσουν ηλεκτρικό σήμα ανάλογο με το φορτίο και τον αριθμό τους. Τα υπόλοιπα θα προσπίπτουν στους πόλους και θα χάσουν το φορτίο τους. Έτσι με γρήγορη μεταβολή των παραπάνω παραμέτρων επιτυγχάνεται σάρωση και διαχωρισμός των θραυσμάτων ανάλογα με το λόγο m/z και τελικά ποσοτική αναγωγή της ποσότητας των αρχικών ενώσεων.

Για τους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες επιλέχθηκε μέθοδος συνολικής σάρωσης, όπου εξετάζονται όλα τα φορτισμένα θραύσματα από την κάθε ένωση σε αντίθεση με τους ΠΑΥ για τους οποίους επιλέχθηκε η μέθοδος παρακολούθησης επιλεγμένων ιόντων (SIM), κατά την οποία ο ανιχνευτής ρυθμίζεται να εντοπίζει θραύσματα συγκεκριμένου m/z . Η SIM εξασφαλίζει μεγαλύτερη ευαισθησία και χαμηλότερα όρια ανίχνευσης εφόσον ο αναλυτής σαρώνει μικρότερο εύρος μαζών οπότε μπορεί να παραμείνει σε αυτές περισσότερο χρόνο. Πρόβλημα με την SIM μπορεί να προκύψει σε ενώσεις που έχουν μεταξύ τους ίδιες τιμές m/z για τα θραύσματα που επιλέχθηκαν, με αποτέλεσμα να μην είναι εφικτή η ταυτοποίησή τους.

Οι παράμετροι για τον ηλεκτρικό ιονισμό ήταν :

Ενέργεια ιονισμού : 70 eV

Θερμοκρασία της πηγής ιόντων : 180°C

Πεδίο τιμών μάζας : 35-590 m/z

Scan time 14/decade

Πολλαπλασιαστής δυναμικού ιόντων : 1500-1700 mV

7 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΑΥ

7.1 ΧΩΡΟΙ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΚΡΗΤΗΣ

Δειγματοληψίες έγιναν σε πέντε χώρους του Πανεπιστημίου Κρήτης (Π.Κ.) από τις 15/10/2003 μέχρι τις 9/2/2004 και ταυτόχρονα στο εξωτερικό περιβάλλον του καθενός. Ήταν εξάωρες και συλλέχθηκαν στον κάθε χώρο ξεχωριστά οι αέριοι και σωματιδιακοί ΠΑΥ. Σε όλους τους εσωτερικούς χώρους η παρουσία καπνού τσιγάρων είναι έντονη και ιδιαίτερα στο κυλικείο, με εξαίρεση τον διάδρομο της πτέρυγας Δ που σπάνια καπνίζουν. Επίσης στο κυλικείο ψήνονται διάφορα τρόφιμα, οπότε πιθανώς να εκλύονται και από εκεί κάποιοι ΠΑΥ.

Πίνακας 7.1 Χώροι Π.Κ. όπου έγιναν οι δειγματοληψίες, ημερομηνίες και όγκοι αέρα που αντλήθηκαν.

ΧΩΡΟΣ	ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ	ΟΓΚΟΙ ΑΕΡΑ (m ³)	
		ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ	ΕΞΩΤΕΡΙΚΟ
ΠΤΕΡΥΓΑ Δ	15/10/2003	162,175	200,836
ΚΥΛΙΚΕΙΟ	22/10/2003	159,775	168,570
ΠΡΥΤΑΝΕΙΑ	5/12/2003	182,165	167,437
ΓΡΑΜΜΑΤΕΙΑ(φοιτητών)	27/1/2004	128,989	126,519
ΓΡΑΜΜΑΤΕΙΑ (E-305)	9/2/2004	113,182	-

7.1.1 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Οι συγκεντρώσεις του αθροίσματος των δύο φάσεων των ΠΑΥ στους χώρους του κτιρίου του Π.Κ. κυμάνθηκαν από 41,649 μέχρι 409,481 ng/m³ στους εσωτερικούς χώρους και από 29,676 έως 161,966 ng/m³ στους εξωτερικούς. Ο πιο επιβαρημένος σε ΠΑΥ χώρος είναι το εσωτερικό και το εξωτερικό του κυλικείου και ο λιγότερο είναι ο χώρος εντός της πρυτανείας και ο εξωτερικός της γραμματείας. Το εσωτερικό του κυλικείου εμφανίζει ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις συνολικών ΠΑΥ, το οποίο πιθανότατα οφείλεται στην ιδιαίτερα έντονη παρουσία καπνού τσιγάρου. Επίσης ιδιαίτερα μεγάλη συγκέντρωση έχουν οι ΠΑΥ στο εξωτερικό του κυλικείου. Αυτό προδίδει πιθανώς την ύπαρξη των ίδιων πηγών ΠΑΥ εντός και εκτός του κυλικείου ή το ενδεχόμενο οι ΠΑΥ του εσωτερικού να διαχέονται σε μεγάλες

ποσότητες στο εξωτερικό και να επηρεάζουν σημαντικά την ρύπανση του άμεσα περιβάλλοντα χώρου.

Πίνακας 7.2 Οι συνολικές συγκεντρώσεις (αέρια και σωματιδιακή φάση) των ΠΑΥ σε ng/m³ στους πέντε χώρους του Π.Κ. στο εσωτερικό και εξωτερικό.1

	ΠΤΕΡΥΓΑ Δ	ΚΥΛΙΚΕΙΟ	ΠΡΥΤΑΝΕΙΑ	ΓΡΑΜΜΑΤΕΙΑ	E-305
ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ(ng/m³)	101,244	409,481	41,649	130,081	105,14
ΕΞΩΤΕΡΙΚΟ(ng/m³)	57,816	161,966	42,529	29,676	

7.1.2 ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

7.1.2.1 ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ

Οι συγκεντρώσεις στην αέρια φάση κυμάνθηκαν μεταξύ 38,19 και 366,68 ng/m³ στο εσωτερικό και στο εξωτερικό από 26 έως 157,16 ng/m³. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις εμφανίζονται εντός και εκτός του χώρου του κυλικείου.

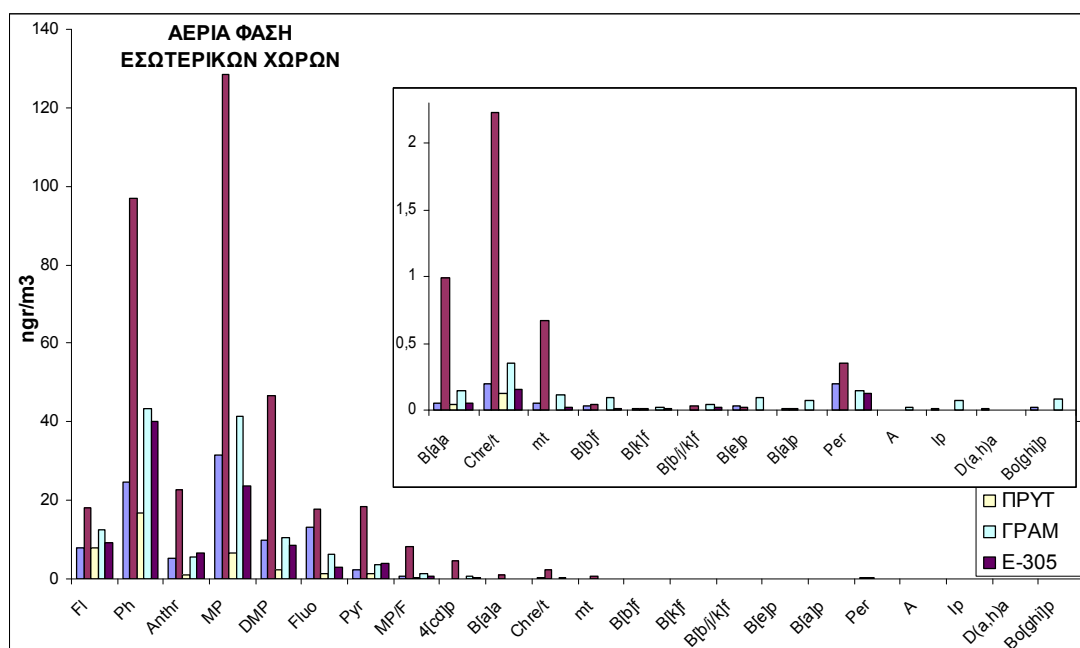
Πίνακας 7.3 Αναλυτικές και συνολικές συγκεντρώσεις των μελών ΠΑΥ σε ng/m³ στην αέρια φάση των εσωτερικών και εξωτερικών χώρων του Π.Κ.

ΠΑΥ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (ng/m ³)								
	ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ					ΕΞΩΤΕΡΙΚΟ			
	ΠΤ.Δ	ΚΥΛ.	ΠΡΥΤ.	ΓΡΑΜ.	E-305	ΠΤ.Δ	ΚΥΛ.	ΠΡΥΤ.	ΓΡΑΜ.
Fl	7,876	18,197	8,051	12,402	9,067	3,155	10,437	4,389	3,258
Phe	24,578	97,105	16,836	43,232	39,979	22,135	56,401	17,048	9,253
An	5,158	22,840	1,030	5,484	6,539	2,071	9,444	1,758	0,446
C1-Phe	7,015	28,259	1,666	9,752	5,631	4,282	13,879	1,548	1,499
C2-Phe	9,099	43,230	2,065	12,870	6,381	4,560	16,043	1,655	1,643
C3-Phe	8,603	32,288	1,744	10,696	6,390	4,700	14,409	1,437	1,255
C4-Phe	6,985	24,597	1,177	8,208	5,285	1,301	10,685	1,135	1,148
3,6 DMP	0,427	3,427	0,249	0,691	0,784	0,234	1,073	0,153	0,145
2,6 DMP	0,668	4,128	0,258	1,048	0,639	0,325	1,315	0,163	0,183
2,7 DMP	0,473	2,514	0,171	0,570	0,430	0,209	0,802	0,100	0,102
1,3/2,10/3,9/ 3,10 DMP	2,852	11,970	0,732	3,144	2,389	1,170	3,248	0,414	0,454
1,6/2,9DMP	1,454	9,345	0,360	1,871	1,225	0,539	1,884	0,213	0,236
Fluo	13,038	17,585	1,406	6,095	3,060	5,508	6,952	2,044	3,805
2,3 DMP	2,257	7,416	0,235	1,279	2,251	0,487	1,281	0,164	0,185
1,9/4,9DMP	0,579	1,721	0,162	0,420	0,635	0,179	0,490	0,124	0,090
1,7 DMP	0,579	1,721	0,162	0,420	0,000	0,179	0,490	0,124	0,090
1,8 DMP	0,712	4,516	0,056	1,017	0,143	0,120	0,585	0,030	0,057

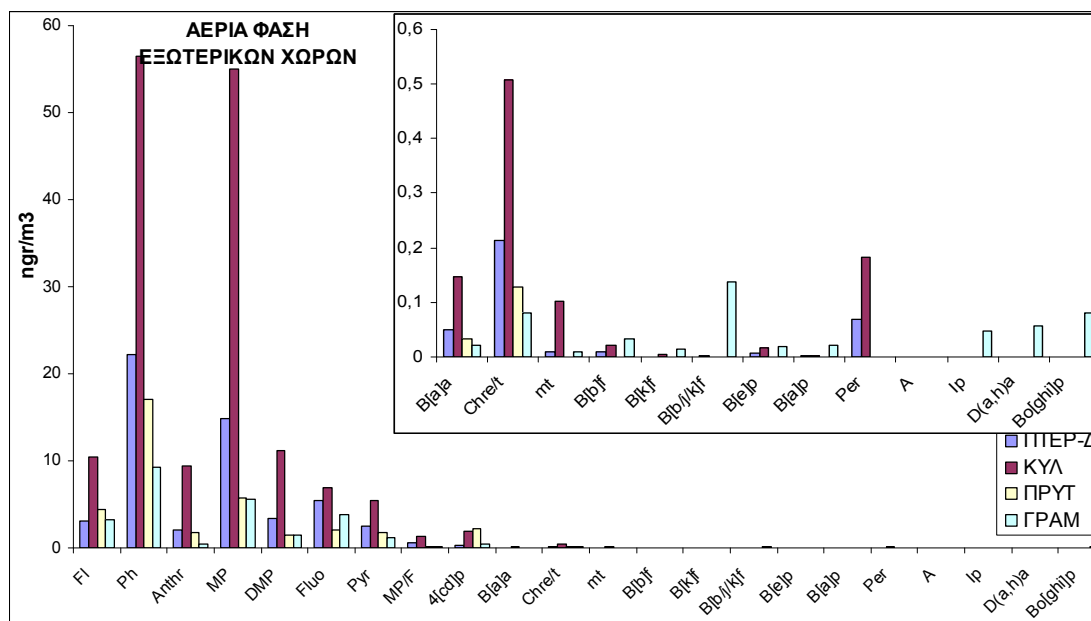
Py	2,154	18,537	1,348	3,777	4,001	2,434	5,486	1,816	1,122
Me-Py/fluo	0,149	2,457	0,100	0,350	0,232	0,158	0,395	0,057	0,034
Me-Py/fluo	0,275	3,119	0,127	0,472	0,300	0,199	0,488	0,073	0,047
Me-Py/fluo	0,323	2,679	0,087	0,399	0,200	0,170	0,390	0,052	0,038
4(H)-CY	0,103	4,677	1,972	0,655	0,432	0,322	1,972	1,388	0,384
B[a]A	0,050	0,993	0,148	0,145	0,055	0,050	0,148	0,032	0,021
Chr/T	0,193	2,231	0,507	0,349	0,156	0,214	0,507	0,128	0,080
C1-Chr	0,054	0,670	0,101	0,114	0,024	0,010	0,101	0,000	0,009
B [b]F	0,028	0,036	0,021	0,089	0,010	0,009	0,021	0,000	0,034
B [k]F	0,007	0,009	0,006	0,019	0,006	0,000	0,006	0,000	0,015
B [b/j/k]F	0,004	0,026	0,000	0,046	0,016	0,001	0,000	0,000	0,137
B[e]P	0,026	0,018	0,017	0,097	0,000	0,008	0,017	0,000	0,019
B[a]P	0,008	0,010	0,003	0,071	0,000	0,002	0,003	0,000	0,022
Per	0,194	0,354	0,183	0,144	0,121	0,070	0,183	0,000	0,000
Anthr	0,002	0,000	0,000	0,019	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
IP	0,012	0,000	0,000	0,072	0,000	0,000	0,000	0,000	0,048
DBA	0,013	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,058
B [ghi]P	0,019	0,000	0,000	0,079	0,000	0,000	0,000	0,000	0,082
ΣΥΝΟΛΟ	95,964	366,675	38,191	126,095	96,380	54,8	157,162	36,042	25,998

Από το γράφημα φαίνεται ότι για όλους τους χώρους του Π.Κ. το Φαινανθρένιο και τα μόνο- και δι- μεθυλιωμένα παράγωγά του αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό των αερίων ΠΑΥ, από 60 έως 76% στους εσωτερικούς και από 63 έως 77% στους εξωτερικούς χώρους. Επιπλέον οι βαρύτεροι ΠΑΥ (Μ.Β. >228) έχουν πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις στην αέρια φάση στους χώρους εντός και εκτός του κτιρίου. Για όλα σχεδόν τα μέλη των ΠΑΥ το κυκλικό έχει κατά πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από τα αντίστοιχα των υπόλοιπων χώρων.

ΣΧΗΜΑ 7.1 α) Συγκεντρώσεις των μελών των ΠΑΥ (ng/m³) αέριας φάσης για τους πέντε εσωτερικούς χώρους του Π.Κ.



ΣΧΗΜΑ 7.1 β) Συγκεντρώσεις των μελών των ΠΑΥ (ng/m³) αέριας φάσης για τους τέσσερις εξωτερικούς χώρους του Π.Κ.



7.1.2.2 ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΦΑΣΗ

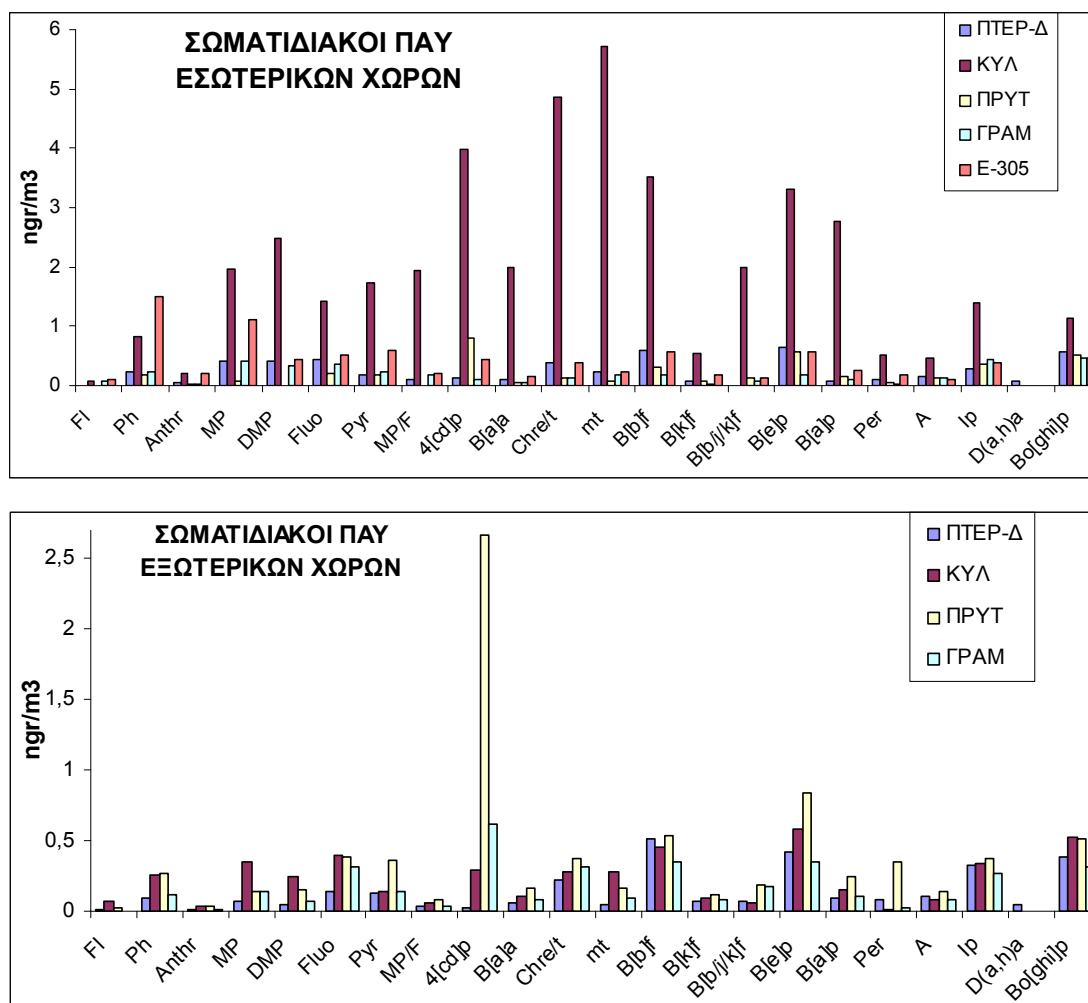
Για τη σωματιδιακή φάση του εσωτερικού ιδιαίτερα υψηλές είναι οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ του κυλικείου. Για την ακρίβεια είναι πάνω από δεκαπλάσιες από άλλων χώρων, ενώ για τους σωματιδιακούς ΠΑΥ του εξωτερικού δεν παρατηρούνται σημαντικές αποκλείσεις. Ιδιαίτερα αυξημένη είναι η αφθονία του βένζο[α]πυρενίου στο κυλικείο σε σχέση με τους άλλους χώρους. Η ουσία αυτή, εκτός από το ότι δρα ως καρκινογόνο, είναι ενδεικτική του καπνού τσιγάρου (Liu et al., 2001, Fromme et al., 2004)

Πίνακας 7.4 Αναλυτικές και συνολικές συγκεντρώσεις των μελών ΠΑΥ σε ng/m³ στην σωματιδιακή φάση των εσωτερικών και εξωτερικών χώρων του Π.Κ.

ΠΑΥ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (ng/m ³)								
	ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ					ΕΞΩΤΕΡΙΚΟ			
	ΠΤ.Δ	ΚΥΛ.	ΠΡΥΤ.	ΓΡΑΜ.	E-305	ΠΤ.Δ	ΚΥΛ.	ΠΡΥΤ.	ΓΡΑΜ.
Fl	0,000	0,073	0,000	0,068	0,096	0,012	0,071	0,024	0,000
Phe	0,227	0,823	0,182	0,225	1,491	0,096	0,251	0,272	0,121
An	0,041	0,196	0,031	0,029	0,213	0,015	0,037	0,032	0,009
C1-Phe	0,080	0,384	0,019	0,088	0,229	0,016	0,076	0,034	0,032
C2-Phe	0,119	0,645	0,030	0,132	0,298	0,023	0,103	0,043	0,043
C3-Phe	0,120	0,530	0,021	0,095	0,301	0,016	0,086	0,030	0,029
C4-Phe	0,106	0,409	0,019	0,087	0,285	0,016	0,082	0,029	0,035
3,6 DMP	0,012	0,131	0,000	0,006	0,038	0,004	0,012	0,016	0,006
2,6 DMP	0,015	0,191	0,000	0,008	0,038	0,005	0,018	0,018	0,008
2,7 DMP	0,030	0,143	0,000	0,022	0,031	0,004	0,015	0,012	0,005
1,3/2,10/3,9/ 3,10 DMP	0,060	0,606	0,000	0,068	0,147	0,013	0,041	0,039	0,016
1,6/2,9DMP	0,026	0,448	0,000	0,049	0,080	0,007	0,029	0,022	0,010
Fluo	0,449	1,416	0,214	0,372	0,512	0,137	0,400	0,379	0,310
2,3 DMP	0,099	0,428	0,000	0,057	0,032	0,008	0,026	0,024	0,011
1,9/4,9DMP	0,014	0,098	0,000	0,013	0,049	0,002	0,018	0,006	0,004
1,7 DMP	0,014	0,098	0,000	0,013	0,000	0,002	0,018	0,006	0,004
1,8 DMP	0,144	0,340	0,000	0,094	0,036	0,001	0,067	0,014	0,003
Py	0,181	1,727	0,181	0,229	0,595	0,127	0,136	0,356	0,144
Me-Py/fluo	0,023	0,517	0,000	0,043	0,059	0,010	0,010	0,026	0,008
Me-Py/fluo	0,050	0,728	0,000	0,070	0,092	0,012	0,031	0,031	0,015
Me-Py/fluo	0,039	0,696	0,000	0,065	0,068	0,009	0,016	0,027	0,011
4(H)-CY	0,120	3,989	0,509	0,112	0,436	0,026	0,292	1,678	0,617
B[a]A	0,104	1,993	0,062	0,055	0,165	0,056	0,105	0,168	0,087
Chr/T	0,390	4,858	0,140	0,132	0,395	0,222	0,283	0,371	0,320
C1-Chr	0,227	5,726	0,055	0,180	0,239	0,052	0,278	0,104	0,088
B [b]F	0,600	3,508	0,306	0,191	0,581	0,517	0,459	0,535	0,352
B [k]F	0,085	0,553	0,085	0,028	0,179	0,074	0,096	0,122	0,086
B [b/j/k]F	0,008	1,979	0,085	0,073	0,120	0,075	0,055	0,115	0,174
B[e]P	0,639	3,308	0,364	0,190	0,566	0,420	0,586	0,528	0,349
B[a]P	0,084	2,768	0,168	0,109	0,258	0,088	0,149	0,241	0,102
Per	0,113	0,514	0,036	0,031	0,178	0,077	0,014	0,220	0,019
Anthr	0,144	0,461	0,080	0,136	0,100	0,107	0,085	0,084	0,078
IP	0,297	1,392	0,364	0,447	0,398	0,331	0,335	0,373	0,263
DBA	0,075	0,000	0,000	0,000	0,000	0,050	0,000	0,000	0,000
B [ghi]P	0,556	1,131	0,508	0,470	0,460	0,385	0,522	0,510	0,319
ΣΥΝΟΛΟ	5,280	42,806	3,459	3,986	8,766	3,016	4,804	6,487	3,678

Για τη σωματιδιακή φάση δεν φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα και τα γραφήματα που ακολουθούν κάποια συγκεκριμένη τάση των ΠΑΥ ανάλογα με το μοριακό τους βάρος. Το εσωτερικό του κυλικείου έχει πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις σε όλα σχεδόν τα μέλη ΠΑΥ από τους υπόλοιπους χώρους, ενώ στο εξωτερικό δεν υπάρχει κάποια διαφοροποίηση μεταξύ των τεσσάρων σημείων που έγιναν οι δειγματοληψίες.

ΣΧΗΜΑΤΑ 7.2 Συγκεντρώσεις των μελών των ΠΑΥ σωματιδιακής φάσης για τους πέντε εσωτερικούς και τους τέσσερις εξωτερικούς χώρους του Π.Κ.

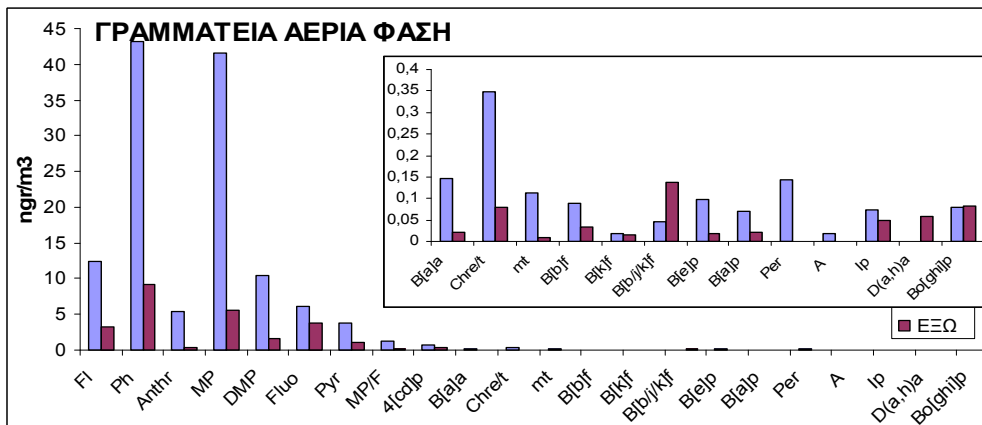
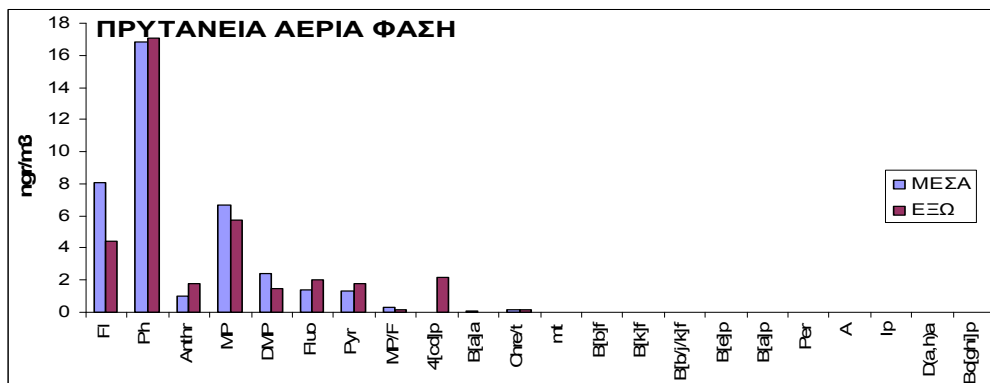
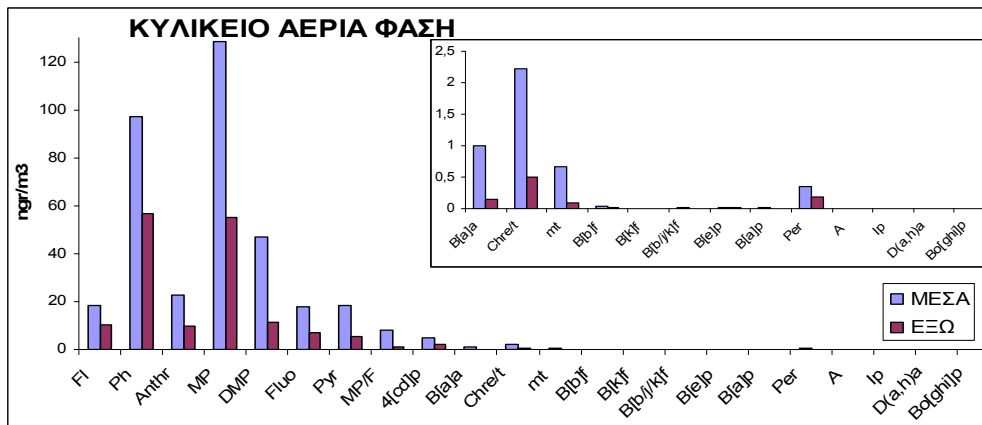
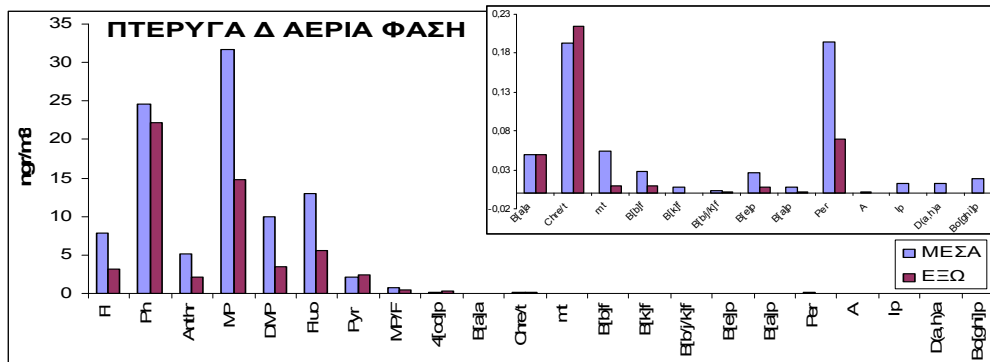


7.1.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΕΣΩΤΕΡΙΚΩΝ – ΕΞΩΤΕΡΙΚΩΝ ΧΩΡΩΝ

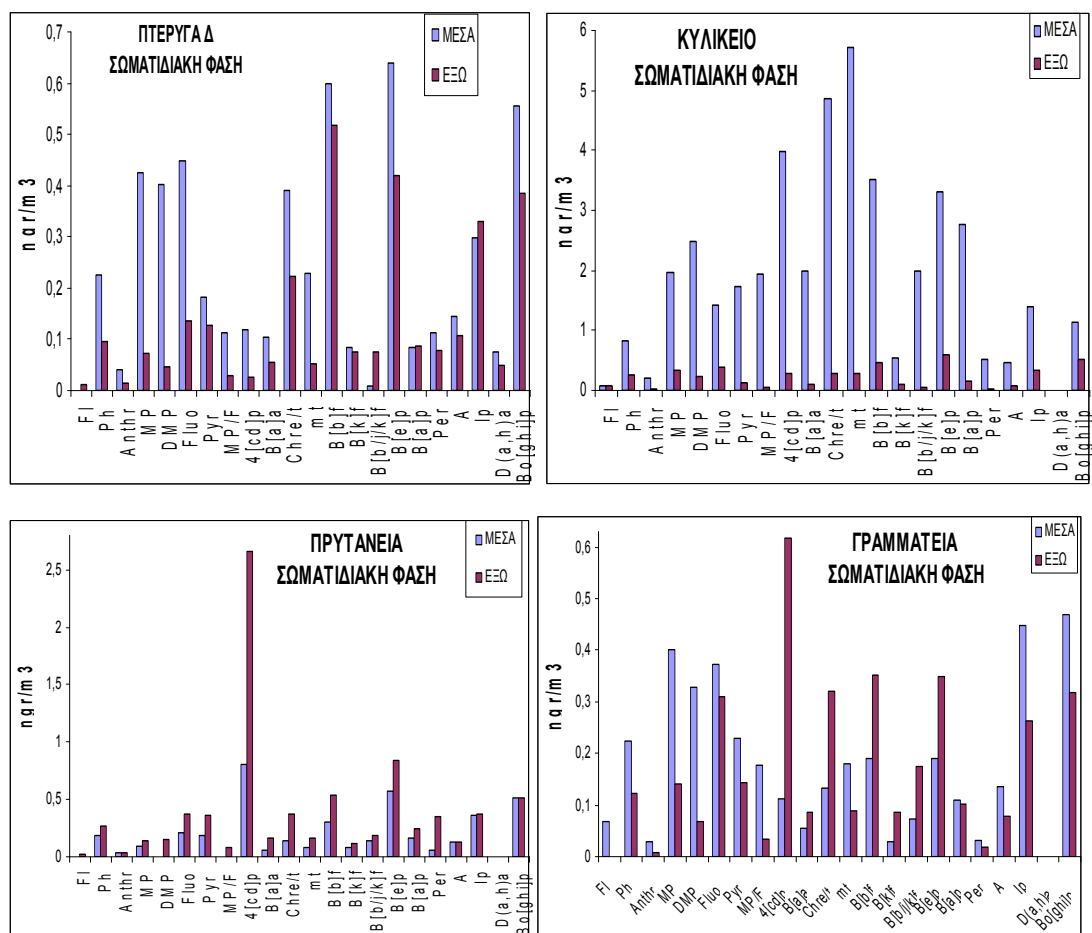
Από τα διαγράμματα των μελών ΠΑΥ αέριας φάσης εσωτερικού και του αντίστοιχου εξωτερικού για την πτέρυγα Δ, το κυλικείο και την γραμματεία προκύπτει ότι για τα ελαφρύτερα μέλη ΠΑΥ ($M.W. \leq 216$) το κάθε μέλος στο εσωτερικό και στο εξωτερικό έχει παρόμοια αναλογία. Αυτό ενισχύει την άποψη ότι στους χώρους αυτούς οι ΠΑΥ έχουν κοινές πηγές εντός και εκτός ή ο αέρας που εξέρχεται από τους χώρους αυτούς μεταφέρει σημαντικές ποσότητες των ελαφρύτερων ΠΑΥ στο πλησίον περιβάλλον. Στην πρυτανεία ισχύει αυτό σε μικρότερο βαθμό, αφού σε μερικούς ΠΑΥ η συγκέντρωση είναι μεγαλύτερο στο

εξωτερικό απ' ότι στο εσωτερικό. Για τους ΠΑΥ στα GFF δεν παρατηρείται κάποια τάση εκτός από σχεδόν όλους της πτέρυγας Δ και του κυλικείου όπου υπερισχύουν αυτοί του εσωτερικού έναντι αυτών του εσωτερικού.

ΣΧΗΜΑΤΑ 7.3α Συγκεντρώσεις των ΠΑΥ προς σύγκριση εσωτερικού και εξωτερικού για τους χώρους του Π.Κ. στην αέρια φάση.



ΣΧΗΜΑΤΑ 7.3β Συγκεντρώσεις των ΠΑΥ προς σύγκριση εσωτερικού και εξωτερικού για τους χώρους του Π.Κ. στη σωματιδιακή φάση.



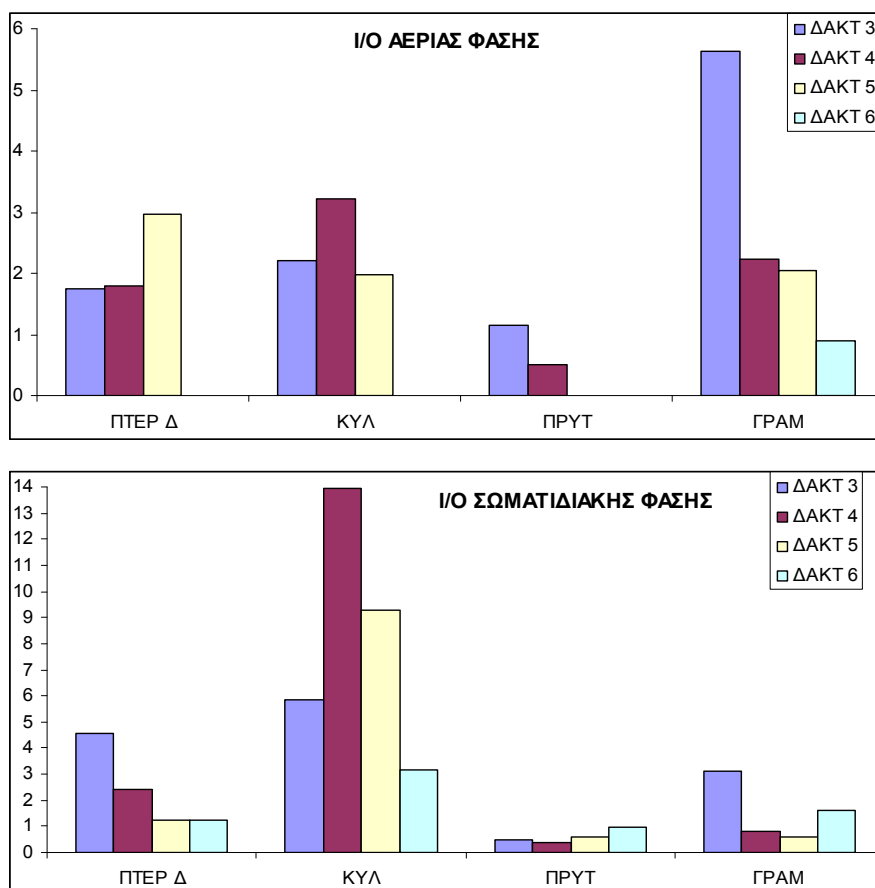
7.1.3.1 ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΛΟΓΟΥ I/O

Στα παρακάτω γραφήματα έγινε ομαδοποίηση των ΠΑΥ βάσει των δακτυλίων τους, ώστε να μελετηθεί πιο εύκολα ο λόγος I/O (indoor/ outdoor). Έχει προταθεί ότι οι πηγές του εσωτερικού είναι κύριες όταν ο λόγος I/O είναι πάνω από 3 (Liu et al., 2001). Συνεπώς για την αέρια φάση μόνο οι ΠΑΥ τριών δακτυλίων εκπέμπονται σε σημαντικό βαθμό στο εσωτερικό, στο κυλικείο οι ΠΑΥ τεσσάρων και στη γραμματεία αυτοί με τρεις δακτυλίους (I/O = 5,64). Ο λόγος I/O αναμένονταν υψηλότερος στο κυλικείο λόγω των ιδιαίτερα έντονων εκπομπών από τον καπνό των τσιγάρων. Είναι πιθανό ότι στο εξωτερικό αντλήθηκε σημαντική ποσότητα αέρα που προέρχονταν από το εσωτερικό του κυλικείου μέσω των ανοιχτών παράθυρων.

Στη σωματιδιακή φάση στην πτέρυγα Δ αρκετά υψηλό είναι το I/O για τους ΠΑΥ με τρεις δακτυλίους, ενώ στο κυλικείο είναι σημαντικά υψηλότερες οι συγκεντρώσεις στο εσωτερικό με τους λόγους I/O να κυμαίνονται από 3,17 για ΠΑΥ έξι δακτυλίων, έως 14 για τέσσερις δακτυλίους. Όσον αφορά τους ΠΑΥ στην σωματιδιακή φάση της πρυτανείας και της γραμματείας μόνο αυτοί τριών δακτυλίων στην γραμματεία έχουν σχετικά υψηλό λόγο I/O ίσο με 3,13. Μάλιστα στην πρυτανεία οι λόγοι αυτοί παίρνουν αρκετά χαμηλές τιμές για τους ΠΑΥ μέχρι πέντε δακτυλίους (από 0,36 έως 0,59), με πιθανή συνεισφορά των ΠΑΥ του εξωτερικού στις συγκεντρώσεις τους στο εσωτερικό.

Ειδικά για το κυλικείο οι ΠΑΥ τεσσάρων δακτυλίων (συμπεριλαμβάνονται οι ΠΑΥ από το Φλουορένιο μέχρι το μεθυλ-χρυσένιο) παρουσιάζουν ιδιαίτερα αυξημένους λόγους I/O. Αυτό πιθανώς οφείλεται στην παρουσία καπνού τσιγάρων, από τον οποίο εκπέμπονται σε μεγαλύτερη αφθονία οι ΠΑΥ τεσσάρων δακτυλίων σε σχέση με τους υπόλοιπους (Bi et al., 2005).

ΣΧΗΜΑΤΑ 7.4 Οι λόγοι I/O για κάθε κατηγορία δακτυλίων των χώρων του Π.Κ. στην αέρια και σωματιδιακή φάση. Οι στήλες που λείπουν οφείλονται σε αδυναμία υπολογισμού του I/O λόγω μηδενικών συγκεντρώσεων σε κάποια από τις δύο φάσεις.



7.1.4 ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΠΑΥ ΜΕΤΑΞΥ ΑΕΡΙΑΣ - ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΦΑΣΗΣ

Οι τιμές του συντελεστή K_p υπολογίστηκαν για όλα τα μέλη ΠΑΥ εντός και εκτός των χώρων του Π.Κ. όπου έγιναν οι μετρήσεις, εκτός από τις περιπτώσεις των ΠΑΥ που είχαν μηδενική συγκέντρωση σε κάποια από τις δύο φάσεις. Ειδικά οι βαρύτεροι ΠΑΥ δεν ανιχνεύθηκαν στους περισσότερους χώρους. Πάντως το δείγμα τιμών που συλλέχθηκε εκτιμάται αρκετό ώστε να μελετηθεί η κατανομή των ΠΑΥ μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης για όλο το εύρος των ενώσεων που μελετώνται. Οι K_p παίρνουν τιμές από -5,088 για το Φλουορένιο (M.B. = 166), έως -0,221 για το ανθρακένιο (M.B. = 276). Υπάρχει μια εμφανής τάση αύξησης του K_p αυξανόμενου του M.B. των ΠΑΥ, η οποία όμως δεν είναι απόλυτη για όλο το φάσμα τους.

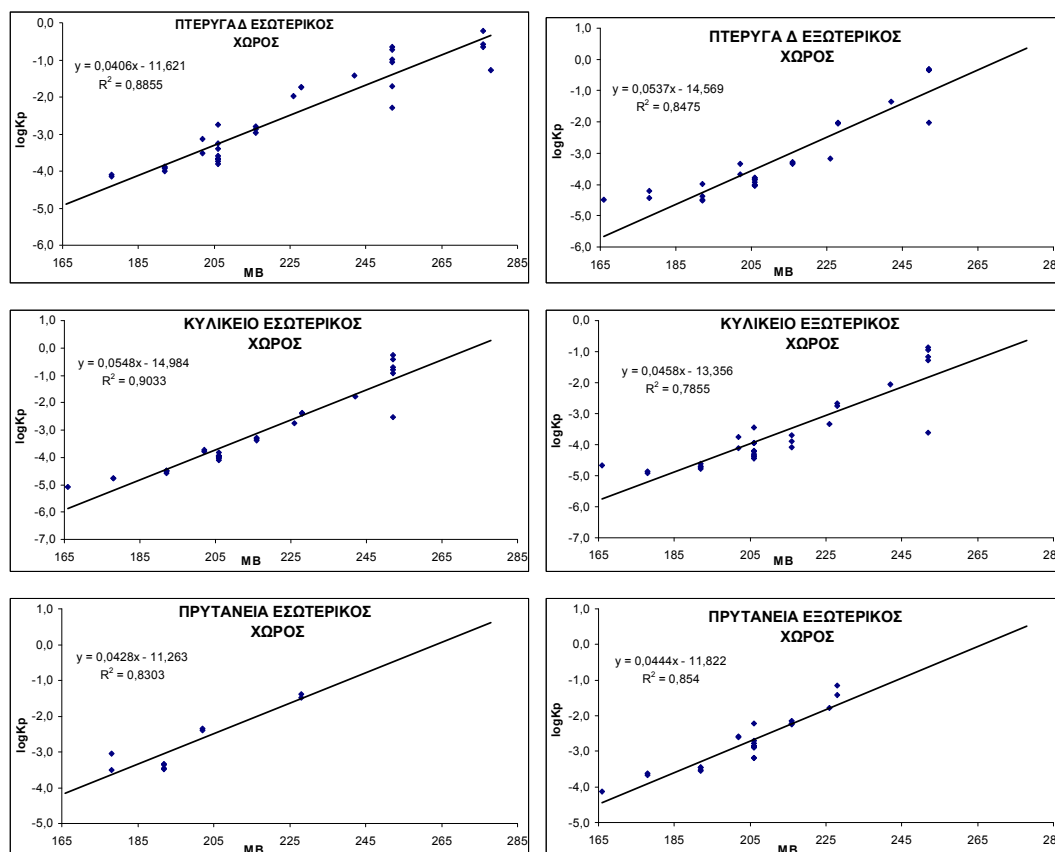
Πίνακας 7.5 Τιμές των $\log K_p$ ($m^3/\mu g$) του κάθε ΠΑΥ για τους εσωτερικούς και τους εξωτερικούς χώρους του Π.Κ. Στα σημεία όπου δεν υπάρχει τιμή οι συγκέντρωση του μέλους ΠΑΥ στην αέρια ή στη σωματιδιακή φάση είναι μηδενική.

ΠΑΥ	$\log K_p$ ($m^3/\mu g$)								
	ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ					ΕΞΩΤΕΡΙΚΟ			
	ΠΤ.Δ	ΚΥΛ.	ΠΡΥΤ.	ΓΡΑΜ.	Ε-305	ΠΤ.Δ	ΚΥΛ.	ΠΡΥΤ.	ΓΡΑΜ.
Fl		-5,088		-4,231	-3,988	-4,486	-4,674	-4,129	
Phe	-4,085	-4,766	-3,494	-4,250	-3,439	-4,434	-4,856	-3,667	-3,509
An	-4,146	-4,762	-3,055	-4,245	-3,497	-4,216	-4,915	-3,611	-3,331
C1-Phe	-3,994	-4,561	-3,471	-4,011	-3,403	-4,492	-4,765	-3,524	-3,291
C2-Phe	-3,933	-4,521	-3,362	-3,955	-3,341	-4,363	-4,696	-3,460	-3,206
C3-Phe	-3,905	-4,479	-3,458	-4,016	-3,338	-4,526	-4,730	-3,550	-3,262
C4-Phe	-3,868	-4,474	-3,332	-3,944	-3,279	-3,991	-4,619	-3,456	-3,138
3,6 DMP	-3,599	-4,112		-4,046	-3,321	-3,793	-4,442	-2,860	-3,047
2,6 DMP	-3,688	-4,030		-4,094	-3,233	-3,852	-4,365	-2,836	-3,013
2,7 DMP	-3,255	-3,941		-3,370	-3,156	-3,797	-4,228	-2,785	-2,922
1,3/2,10/3,9/ 3,10 DMP	-3,725	-3,990		-3,634	-3,221	-4,028	-4,402	-2,899	-3,089
1,6/2,9DMP	-3,801	-4,014		-3,550	-3,198	-3,933	-4,312	-2,857	-3,007
Fluo	-3,513	-3,789	-2,346	-3,181	-2,788	-3,673	-3,744	-2,601	-2,716
2,3 DMP	-3,408	-3,933		-3,318	-3,853	-3,851	-4,195	-2,711	-2,843
1,9/4,9DMP	-3,654	-3,940		-3,477	-3,123	-4,016	-3,934	-3,182	-2,975
1,7 DMP	-3,654	-3,940		-3,477		-4,016	-3,934	-3,182	-2,975
1,8 DMP	-2,744	-3,818		-3,001	-2,605	-4,048	-3,446	-2,206	-2,845
Py	-3,126	-3,725	-2,400	-3,184	-2,839	-3,351	-4,110	-2,577	-2,517
Me-Py/fluo	-2,863	-3,371		-2,878	-2,605	-3,284	-4,093	-2,210	-2,274
Me-Py/fluo	-2,790	-3,326		-2,794	-2,523	-3,305	-3,704	-2,240	-2,116
Me-Py/fluo	-2,968	-3,280		-2,755	-2,482	-3,346	-3,880	-2,153	-2,168
4(H)-CY	-1,982	-2,764		-2,735	-2,007	-3,163	-3,334	-1,787	-1,421
B[a]A	-1,734	-2,392	-1,396	-2,388	-1,534	-2,020	-2,653	-1,155	-1,003
Chr/T	-1,745	-2,357	-1,478	-2,387	-1,606	-2,054	-2,757	-1,408	-1,027

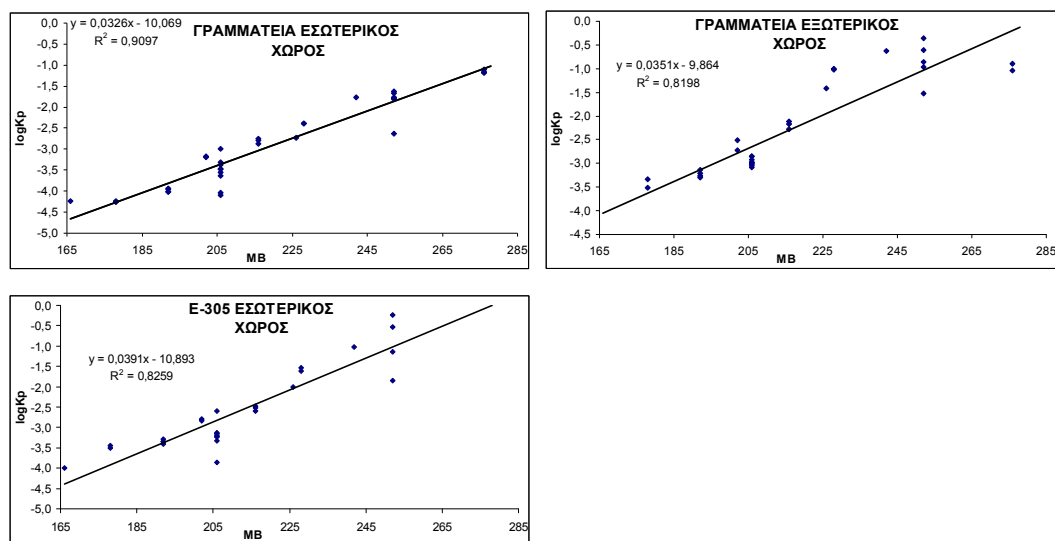
CI-Chr	-1,423	-1,763		-1,769	-1,017	-1,342	-2,065		-0,633
B [b]F	-0,718	-0,708		-1,636	-0,242	-0,308	-1,174		-0,614
B [k]F	-0,977	-0,913		-1,803	-0,539		-1,265		-0,860
B [b/j/k]F	-1,706	-0,810		-1,763	-1,148	-0,325			-1,526
B[e]P	-0,657	-0,429		-1,673		-0,356	-0,957		-0,358
B[a]P	-1,053	-0,246		-1,780		-0,358	-0,870		-0,963
Per	-2,286	-2,532		-2,640	-1,845	-2,024	-3,609		
Anthr	-0,221			-1,107					
IP	-0,652			-1,172					-0,890
DBA	-1,280								
B [ghi]P	-0,586			-1,192					-1,036

Από την ευθεία γραμμικής παλινδρόμησης του $\log K_p$ ως προς το μοριακό βάρος του κάθε μέλους ΠΑΥ για όλους τους υπό μελέτη χώρους του Π.Κ. προκύπτουν στατιστικά σημαντικοί συντελεστές συσχέτισης (R^2) με εύρος τιμών από 0,7855 έως 0,9097.

ΣΧΗΜΑΤΑ 7.5α) Ευθεία γραμμικής παλινδρόμησης του $\log K_p$ ως προς το μοριακό βάρος του κάθε μέλους ΠΑΥ στους εσωτερικός και εξωτερικό χώρο της Πτέρυγας Δ, του Κυλκείου και της πρυτανείας



ΣΧΗΜΑΤΑ 7.5 β) Ευθεία γραμμικής παλινδρόμησης του $\log K_p$ ως προς το μοριακό βάρος του κάθε μέλους ΠΑΥ στον εσωτερικό και εξωτερικό χώρο της Γραμματείας και στον εσωτερικό της E-305.



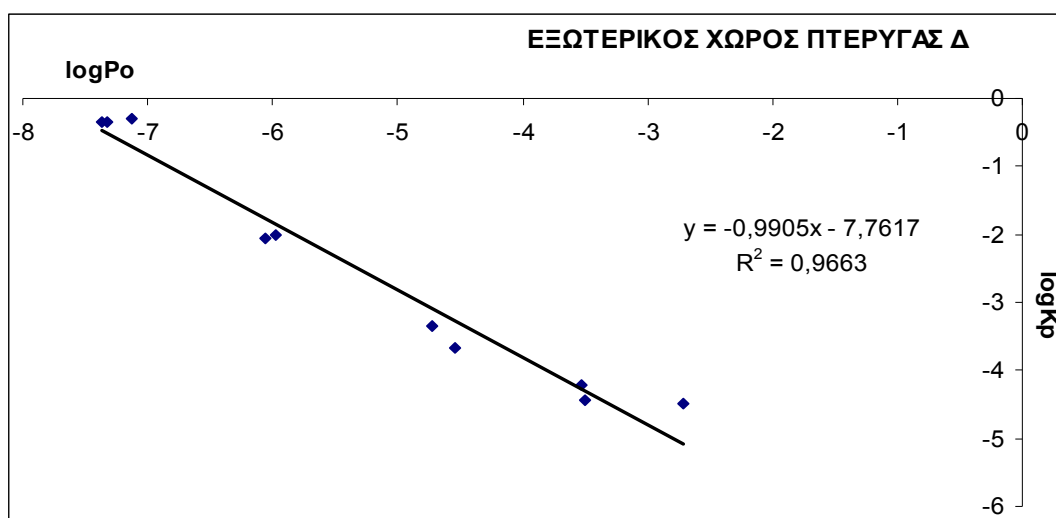
Για την επιπλέον συσχέτιση του $\log K_p$ με το P_L^0 έγιναν οι αναγωγές των τιμών των P_L^0 στις θερμοκρασίες του κάθε χώρου (15-20 °C). Από την ευθεία γραμμικής παλινδρόμησης προκύπτουν ιδιαίτερα ισχυροί συντελεστές συσχέτισης ($R^2 > 0,9417$), ενώ η κλίσεις m_f πλησιάζουν ικανοποιητικά την θεωρητική τιμή ισορροπίας -1 (με τιμές από -0,8221 μέχρι -1,0708), εκτός από τον εσωτερικό και εξωτερικό χώρο της γραμματείας και το εσωτερικό της πρυτανείας με τιμές m_f -0,5975, -0,7271 και -0,7079. Οι θετικές αποκλίσεις μπορεί να οφείλονται, εκτός από την μη πραγματοποίηση ισορροπίας, σε διάφορους παράγοντες όπως 1) αυξανόμενη ατμοσφαιρική συγκέντρωση κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας, 2) μείωση της θερμοκρασίας, 3) η ύπαρξη μη ανταλλάξιμων ΠΑΥ, 4) διαφοροποίηση μεταξύ των ενθαλπών εκρόφησης και εξάτμισης, 5) διαφοροποίηση του αριθμού διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης, 6) διαφοροποίηση του συντελεστή ενεργότητας για την εκρόφηση κάποιου μέλους ΠΑΥ και 7) δειγματοληπτικά σφάλματα (Gustafson and Dickhut, 1997, Simcik et al., 1998, Mandalakis et al, 2002)

Πίνακας 7.6 Οι κλίσεις m_r , οι τεταγμένες επί της αρχής b_r και οι συντελεστές συσχέτισης R^2 της ευθείας γραμμικής παλινδρόμησης του $\log K_p - \log P_L$ για τους εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους του Π.Κ.

		m_r	b_r	R^2
ΠΤΕΡΥΓΑ Δ	ΜΕΣΑ	-0,899	-7,3245	0,9835
	ΕΞΩ	-0,9905	-7,7617	0,9663
ΚΥΔΙΚΕΙΟ	ΜΕΣΑ	-1,0708	-8,4926	0,9773
	ΕΞΩ	-0,9248	-7,9507	0,9505
ΠΡΥΤΑΝΕΙΑ	ΜΕΣΑ	-0,7079	-7,0605	0,9639
	ΕΞΩ	-0,8678	-7,4465	0,987
ΓΡΑΜΜΑΤΕΙΑ	ΜΕΣΑ	-0,5975	-6,2283	0,9757
	ΕΞΩ	-0,7271	-6,0713	0,9417
E-305	ΜΕΣΑ	-0,8221	-6,4123	0,9803

Στο Σχήμα 7.6 παρατίθεται ενδεικτικά το γράφημα $\log K_p - \log P^0$ και η ευθεία γραμμικής παλινδρόμησης για τους ΠΑΥ του εξωτερικού χώρου της πτέρυγας Δ. Τα γραφήματα των υπόλοιπων χώρων του πανεπιστημίου εμφανίζουν παρόμοια μορφή.

ΣΧΗΜΑ 7.6 Γράφημα $\log K_p - \log P^0$ και ευθεία γραμμικής παλινδρόμησης για τους ΠΑΥ του εξωτερικού χώρου της πτέρυγας Δ.



7.2 ΟΙΚΙΕΣ

Η δειγματοληψία στις οικίες έγινε στην 1^η, που βρίσκεται πολύ κοντά στο κέντρο του Ηρακλείου, στις 19/3/2004, στη 2^η, λίγο πιο έξω από το κέντρο, στις 19/4/2004 και στην 3^η, μέσα στο κέντρο της πόλης, στις 2/6/2004. Πάρθηκαν δείγματα συγχρόνως αέριας και σωματιδιακής φάσης, καθώς και του εσωτερικού χώρου και εξωτερικού περιβάλλοντος της κάθε οικίας. Οι οικίες 1 και 2 ανήκουν σε μη καπνιστές, ενώ η 3 σε καπνιστή. Οι δειγματοληψίες ήταν εξάωρες και οι όγκοι αέρα στην κάθε περίπτωση ήταν :

Πίνακας 7.7 Όγκος αέρα που αντλήθηκε στην κάθε οικία ταυτόχρονα στο PUF-GFF

	ΟΙΚΙΑ 1 ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ	ΟΙΚΙΑ 2 ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ	ΟΙΚΙΑ 3 ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ	ΟΙΚΙΑ 1 ΕΞΩΤΕΡΙΚΟ	ΟΙΚΙΑ 2 ΕΞΩΤΕΡΙΚΟ	ΟΙΚΙΑ 3 ΕΞΩΤΕΡΙΚΟ
Όγκος Αέρα m ³	119,6174	125,7814	151,7142	108,8664	114,4247	132,7910

7.2.1 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Οι συνολικές συγκεντρώσεις των ΠΑΥ (σωματιδιακή και αέρια φάση) κυμάνθηκαν στις οικίες μεταξύ 50,339 και 143,788 ng/m³ στους εσωτερικούς χώρους και από 16,319 μέχρι 93,422 στους εξωτερικούς. Από τον παρακάτω πίνακα προκύπτει ότι όσο μεγαλύτερες είναι οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στους εσωτερικούς χώρους τόσο μεγαλύτερες είναι και οι αντίστοιχες των εξωτερικών. Η συσχέτιση αυτή προδίδει ότι πιθανόν οι ενώσεις αυτές έχουν κοινή προέλευση στο εσωτερικό όπως και στο εξωτερικό της κάθε οικίας ή ότι η μεταφορά των ενώσεων από το εσωτερικό στο εξωτερικό των οικιών ή το αντίστροφο γίνεται έντονα.

Πίνακας 7.8 Συνολικές συγκεντρώσεις ΠΑΥ (αερίων και σωματιδιακών) σε ng/m³ στον εσωτερικό και τον εξωτερικό χώρο της κάθε οικίας.

	ΟΙΚΙΑ 1 ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ	ΟΙΚΙΑ 2 ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ	ΟΙΚΙΑ 3 ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ	ΟΙΚΙΑ 1 ΕΞΩΤΕΡΙΚΟ	ΟΙΚΙΑ 2 ΕΞΩΤΕΡΙΚΟ	ΟΙΚΙΑ 3 ΕΞΩΤΕΡΙΚΟ
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (ng/m ³)	50,339	100,31	143,788	16,319	69,574	93,422

Επίσης η συγκέντρωση των ΠΑΥ στους εσωτερικούς χώρους είναι σε κάθε οικία μεγαλύτερη από ότι στους εξωτερικούς από 144,18 % (οικία 2) μέχρι 308,47% (οικία 3) γεγονός το οποίο μαρτυράει πιθανώς την ύπαρξη επιπλέον πηγών ΠΑΥ στο εσωτερικό των οικιών. Η οικία 3 παρουσιάζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις ΠΑΥ στο εσωτερικό και στο εξωτερικό γεγονός το οποίο είναι αναμενόμενο, αφού ο καπνός του τσιγάρου αποτελεί πηγή ΠΑΥ και το κέντρο της πόλης είναι πιο επιβαρημένο λόγω της έντονης κυκλοφορίας οχημάτων.

7.2.2 ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

7.2.2.1 ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ

Οι οικία 1 με την οικία 2 έχουν παρόμοιες συγκεντρώσεις ΠΑΥ μεταξύ τους εκτός από τα Φλουορένιο και το Φαινανθρένιο που είναι πολύ περισσότερα στην οικία 2. Η οικία 3 εμφανίζει διαφορετικές συγκεντρώσεις, οπότε για μεγαλύτερη διευκόλυνση μπορούν οι δύο πρώτες οικίες να συμπτυχθούν λαμβάνοντας υπόψη τον μέσο όρο τους (ΟΙΚΙΕΣ 1-2).

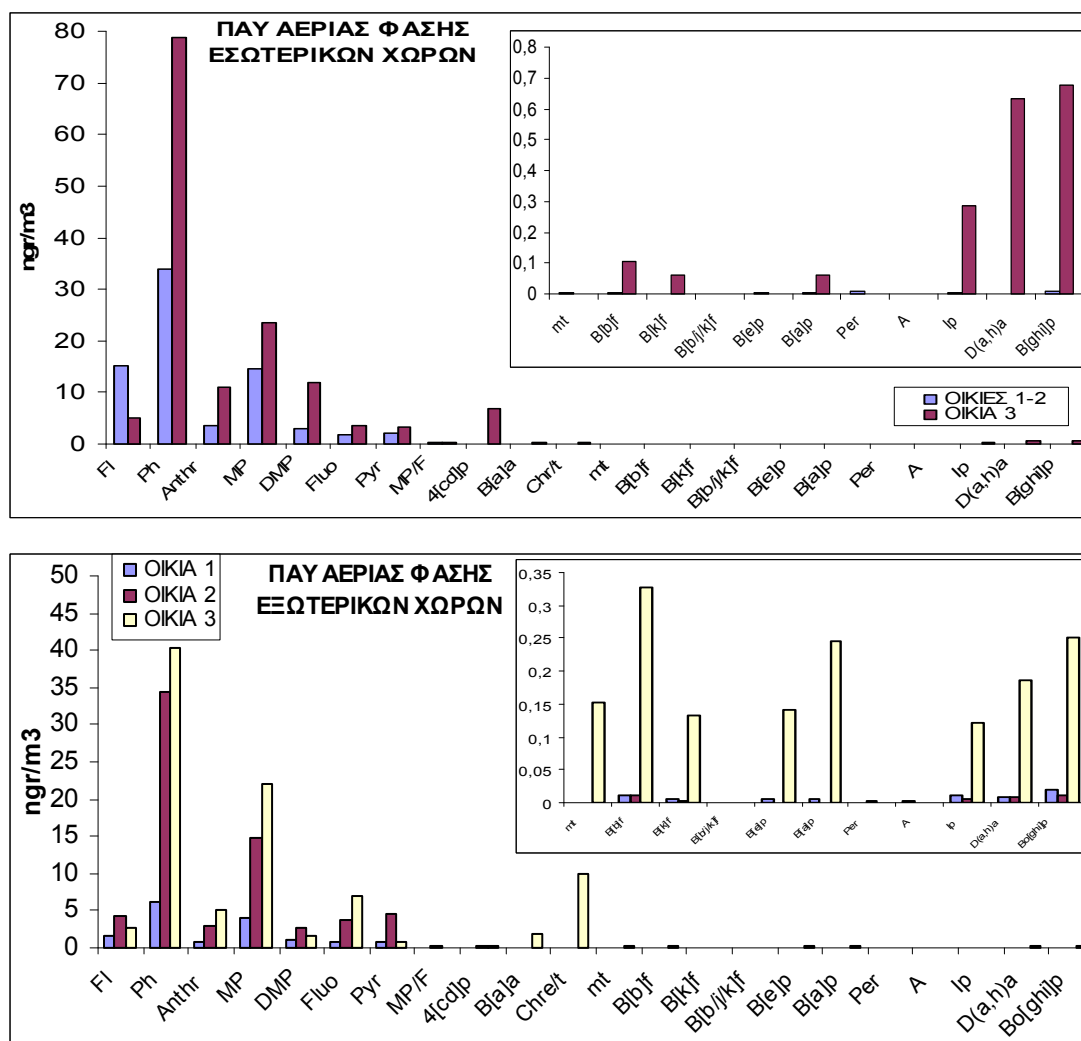
Πίνακας 7.9 Αναλυτικές και συνολικές συγκεντρώσεις των μελών ΠΑΥ σε ng/m³ στην αέρια φάση των εσωτερικών και εξωτερικών χώρων των τριών οικιών.

ΠΑΥ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (ng/m ³)					
	ΟΙΚΙΑ 1 ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ	ΟΙΚΙΑ 2 ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ	ΟΙΚΙΑ 3 ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ	ΟΙΚΙΑ 1 ΕΞΩΤΕΡΙΚΟ	ΟΙΚΙΑ 2 ΕΞΩΤΕΡΙΚΟ	ΟΙΚΙΑ 3 ΕΞΩΤΕΡΙΚΟ
Fl	4,108	26,468	5,000	1,638	4,250	2,612
Phe	23,701	44,278	78,757	6,286	34,298	40,210
An	3,347	3,598	11,002	0,701	3,081	5,032
C1-Phe	3,065	4,197	5,529	1,103	3,886	5,338
C2-Phe	3,243	4,766	8,323	1,220	4,294	5,608
C3-Phe	4,077	4,594	5,486	1,003	3,890	6,684
C4-Phe	2,277	2,699	4,138	0,773	2,805	4,405
3,6 DMP	0,260	0,319	1,271	0,135	0,286	0,083
2,6 DMP	0,234	0,310	1,373	0,143	0,295	0,031
2,7 DMP	0,162	0,199	0,786	0,085	0,168	0,048
1,3/2,10/3,9/ 3,10 DMP	0,968	1,240	3,329	0,370	0,949	0,625
1,6/2,9 DMP	0,472	0,544	2,742	0,161	0,406	0,205
Fluo	1,069	2,334	3,575	0,709	3,823	6,947

2,3 DMP	0,266	0,367	1,468	0,184	0,400	0,302
1,9/4,9 DMP	0,093	0,126	0,162	0,042	0,121	0,157
1,7 DMP	0,093	0,126	0,271	0,042	0,121	0,157
1,8 DMP	0,048	0,057	0,401	0,019	0,052	0,073
Py	1,845	2,187	3,251	0,882	4,537	0,830
Me-Py/fluo	0,114	0,084	0,138	0,031	0,099	0,023
Me-Py/fluo	0,148	0,108	0,172	0,036	0,116	0,033
Me-Py/fluo	0,093	0,066	0,099	0,022	0,074	0,015
4(H)-CY	0,018	0,045	1,762	0,044	0,171	0,318
B[a]A	0,011	0,015	0,203	0,009	0,012	1,844
Chr/T	0,028	0,042	0,395	0,019	0,080	9,888
C1-Chr	0,002	0,002	0,000	0,001	0,000	0,152
B [b]F	0,005	0,004	0,106	0,011	0,010	0,327
B [k]F	0,001	0,000	0,063	0,005	0,004	0,131
B [b/j/k]F	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
B[e]P	0,005	0,004	0,000	0,006	0,000	0,141
B[a]P	0,005	0,003	0,060	0,007	0,001	0,246
Per	0,021	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000
Anthr	0,001	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000
IP	0,005	0,001	0,285	0,012	0,007	0,120
DBA	0,003	0,001	0,634	0,007	0,009	0,187
B [ghi]P	0,016	0,004	0,679	0,020	0,011	0,252
ΣΥΝΟΛΟ	49,807	98,790	141,46	15,727	68,254	93,023

Όπως φαίνεται από τα γραφήματα οι ενώσεις είναι υψηλότερης συγκέντρωσης στην οικία 3 από ότι στις 1 και 2, ιδιαίτερα οι μεγαλύτερου μοριακού βάρους και οι μικρού μοριακού βάρους, με εξαίρεση το φλουορένιο.

Πίνακας 7.7 Συγκεντρώσεις ΠΑΥ των τριών οικιών σε ng/m³ στην αέρια φάση εσωτερικού (μέσος όρος οικιών 1 και 2 και μόνη της οικία 3) και εξωτερικού.



7.2.2.2 ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΦΑΣΗ

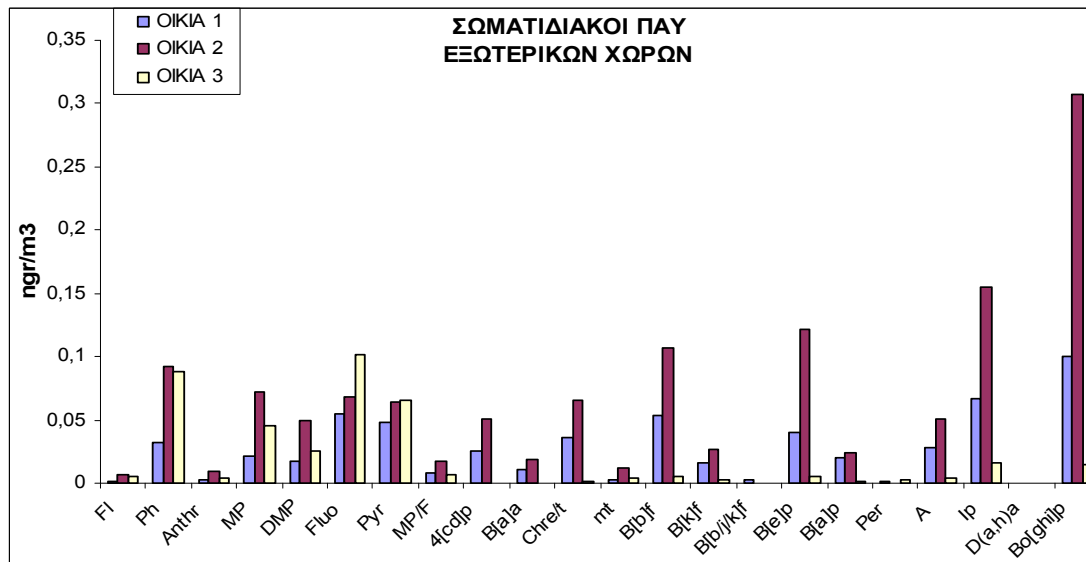
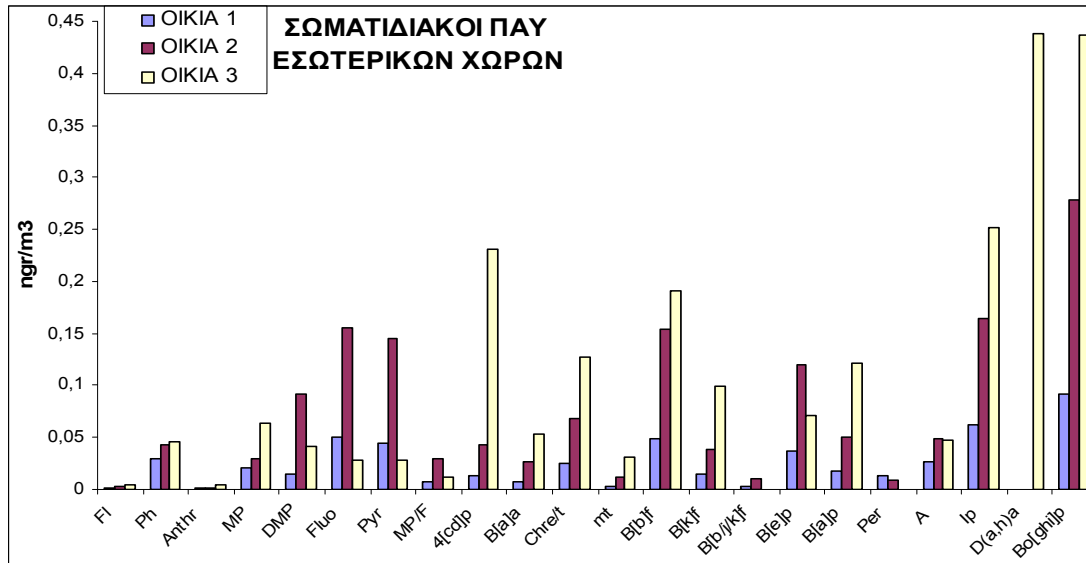
Οι τιμές των ΠΑΥ σωματιδιακής φάσης εντός των σπιτιών κυμαίνονται από 0,532 έως 2,328 ng/m³ με τις μεγαλύτερες συνολικές συγκεντρώσεις να εντοπίζονται στην οικία 3 και τις μικρότερες στην οικία 1, όπως ακριβώς ισχύει και για την αέρια φάση. Στο εξωτερικό το αντίστοιχο εύρος ήταν από 0,399 μέχρι 1,320 ng/m³. Για την οικία 1 παρατηρείται ότι η συγκέντρωση στο εξωτερικού περιβάλλοντος είναι λίγο υψηλότερη από αυτή του εσωτερικού χώρου, οπότε υπάρχει το ενδεχόμενο ένα κάπως σημαντικό μέρος της ρύπανσης της οικίας 1 να προέρχεται από εισροή αέρα απ' έξω.

Πίνακας 7.10 Αναλυτικές και συνολικές συγκεντρώσεις των μελών ΠΑΥ σε ng/m³ για τη σωματιδιακή φάση των εσωτερικών και εξωτερικών χώρων των τριών οικιών.

ΠΑΥ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (ng/m ³)					
	ΟΙΚΙΑ 1 ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ	ΟΙΚΙΑ 2 ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ	ΟΙΚΙΑ 3 ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ	ΟΙΚΙΑ 1 ΕΞΩΤΕΡΙΚΟ	ΟΙΚΙΑ 2 ΕΞΩΤΕΡΙΚΟ	ΟΙΚΙΑ 3 ΕΞΩΤΕΡΙΚΟ
Fl	0,002	0,002	0,004	0,002	0,007	0,005
Phe	0,029	0,044	0,046	0,031	0,092	0,088
An	0,001	0,002	0,005	0,003	0,009	0,004
C1-Phe	0,005	0,007	0,014	0,005	0,017	0,010
C2-Phe	0,007	0,010	0,024	0,008	0,023	0,016
C3-Phe	0,004	0,006	0,014	0,004	0,015	0,009
C4-Phe	0,004	0,006	0,012	0,004	0,016	0,009
3,6 DMP	0,001	0,006	0,006	0,001	0,003	0,002
2,6 DMP	0,002	0,008	0,005	0,002	0,005	0,003
2,7 DMP	0,001	0,007	0,003	0,002	0,004	0,002
1,3/2,10/3,9/3	0,004	0,026	0,009	0,004	0,013	0,006
1,6/2,9 DMP	0,003	0,015	0,007	0,003	0,007	0,004
Fluo	0,050	0,155	0,028	0,054	0,069	0,101
2,3 DMP	0,003	0,018	0,006	0,004	0,011	0,007
1,9/4,9 DMP	0,001	0,004	0,001	0,001	0,002	0,001
1,7 DMP	0,001	0,004	0,001	0,000	0,002	0,001
1,8 DMP	0,000	0,003	0,003	0,000	0,001	0,001
Py	0,044	0,144	0,029	0,049	0,064	0,066
Me-Py/fluo	0,002	0,010	0,003	0,002	0,006	0,003
Me-Py/fluo	0,003	0,015	0,005	0,003	0,007	0,002
Me-Py/fluo	0,002	0,005	0,004	0,002	0,005	0,001
4(H)-CY	0,014	0,043	0,231	0,025	0,051	0,000
B[a]A	0,008	0,026	0,054	0,011	0,019	0,000
Chr/T	0,025	0,068	0,127	0,036	0,065	0,001
C1-Chr	0,004	0,012	0,031	0,003	0,013	0,004
B [b]F	0,049	0,153	0,190	0,054	0,107	0,006
B [k]F	0,014	0,038	0,099	0,016	0,027	0,002
B [b/j/k]F	0,003	0,011	0,000	0,003	0,000	0,000
B[e]P	0,036	0,119	0,071	0,040	0,122	0,006
B[a]P	0,018	0,050	0,122	0,020	0,024	0,002
Per	0,013	0,009	0,000	0,001	0,000	0,003
Anthr	0,026	0,050	0,047	0,029	0,050	0,003
IP	0,062	0,164	0,252	0,067	0,155	0,016
DBA	0,000	0,000	0,438	0,000	0,000	0,000
B [ghi]P	0,092	0,278	0,437	0,101	0,307	0,015
ΣΥΝΟΛΟ	0,532	1,520	2,328	0,592	1,320	0,399

Στην περίπτωση των οικιών για τους σωματιδιακούς ΠΑΥ εσωτερικών και εξωτερικών ισχύει ότι και στην αντίστοιχη περίπτωση για τους χώρους του Π.Κ., δεν εντοπίζεται δηλαδή κάποια τάση στις συγκεντρώσεις των ΠΑΥ.

ΣΧΗΜΑΤΑ 7.8 Συγκεντρώσεις ΠΑΥ σωματιδιακής φάσης σε ng/m^3 για τους εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους των τριών οικιών.



7.2.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΑΛΛΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ

Η σύγκριση των συνολικών ΠΑΥ με οικίες από άλλες εργασίες είναι δύσκολη γιατί δεν μελετώνται οι ίδιοι ΠΑΥ σε κάθε περίπτωση. Ένας βασικός ΠΑΥ, για παράδειγμα, που υπολογίζεται σε άλλες εργασίες, ενώ παραλείπεται σε αυτήν, είναι το ναφθαλένιο το οποίο εμφανίζει συγκεντρώσεις μέχρι και 1130 ng/m³ (Ohura et al., 2004) ή 2340 ng/m³ (Li et al., 2005) ή αποτελεί το 60% των συνολικών ΠΑΥ (Liu et al., 2001). Έτσι συγκρίνοντας επιλεγμένους ΠΑΥ με άλλων μελετών προκύπτει ότι οι συγκεντρώσεις αυτών χαμηλότερου μοριακού βάρους (Ph,An) είναι από τις πιο υψηλές στις οικίες 1-2 ενώ της 3 είναι οι υψηλότερες. Οι υπόλοιποι ΠΑΥ των οικιών 1-2 είναι σε συγκεντρώσεις παρόμοιες με των υπολοίπων οικιών όπως και της οικίας 3 εκτός από IP που είναι ιδιαίτερα υψηλής συγκέντρωσης.

Πίνακας 7.11 Συγκεντρώσεις επιλεγμένων ΠΑΥ από οικίες στο Los Angeles (μέσος όρος από 19 σπίτια), Houston (21 σπίτια), Elizabeth (15 σπίτια), από 2 σπίτια στην πόλη Shizuoka Ιαπωνίας (1a,1b: πρώτο σπίτι υπνοδωμάτιο και κουζίνα αντίστοιχα, 2: δεύτερο σπίτι καθιστικό) και του Ηράκλειο (3a: μ.ο. οικιών 1 και 2, 3b: οικία 3)

	<i>Ph</i>	<i>An</i>	<i>Fluo</i>	<i>Py</i>	<i>B[a]A</i>	<i>Chr/T</i>	<i>B[e]P</i>	<i>B[a]P</i>	<i>IP</i>	
L.A.	16	0,87	1,6	1,9	0,015	0,083	0,004	0,006	ND	Naumova et al., 2002
Houst	27	1,2	2,4	2,4	0,022	0,27	0,0074	0,0073	0,0048	
Eliz	33	1	2,8	2,3	0,027	0,10	0,0065	ND	0,004	
Shiz.,1a	7,47	0,15	0,43	0,52	0,04	0,25	-	0,02	-	Zhu et al. , 1997
Shiz.,1b	17,55	0,30	0,74	1,02	0,04	0,28	-	0,08	-	
Shiz.,2	36,81	0,99	1,53	2,37	0,09	0,48	-	0,03	-	
Her, 3a	33,9895	3,4725	0,1095	2,0160	0,0130	0,0350	0,0045	0,0040	0,0030	Παρούσα εργασία
Her, 3b	78,757	11,002	0,271	3,251	0,203	0,395	ND	0,06	0,285	

Για τους ΠΑΥ του εξωτερικού περιβάλλοντος μπορεί να χρησιμοποιηθεί συγκριτικά η εργασία των Tsapakis and Stephanou, 2003 όπου έγιναν τρεις μετρήσεις ΠΑΥ τον Οκτώβριο του 2001 αέριας και σωματιδιακής φάσης στην ταράτσα δημόσιου κτιρίου στο κέντρο του Ηρακλείου. Μετρήθηκαν οι ίδιοι ακριβώς ΠΑΥ και επιπλέον το Ρετένιο και το Κορωνένιο οι οποίοι βρίσκονται και στις δύο φάσεις σε αρκετά χαμηλές συγκεντρώσεις και δεν επηρεάζουν σημαντικά το ΣΠΑΥ.

Οι συγκεντρώσεις στην αέρια φάση μεταξύ των δύο εργασιών δεν παρουσιάζουν μεγάλες αποκλίσεις ούτε κατά την σύγκριση μεμονωμένων μελών ούτε

στις συνολικές τους συγκεντρώσεις. Ειδικά εξετάζοντας τις τιμές της οικίας 3, που βρίσκεται πολύ κοντά στο κτίριο όπου έγιναν οι προηγούμενες μετρήσεις, διαπιστώνεται ότι στις περισσότερες περιπτώσεις μεμονωμένων μελών είναι σχεδόν διπλάσιες οι συγκεντρώσεις τους από τις μέγιστες τιμές του δημόσιου κτιρίου, όπως και των ΣΠΑΥ.

Αντιθέτως για τους ΠΑΥ στην σωματιδιακή φάση οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ της παλαιότερης εργασίας είναι πολλαπλάσιες από αυτές των τριών οικιών της παρούσας εργασίας. Η διαφοροποίηση αυτή της κατανομής των ΠΑΥ μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης στις δύο μελέτες οφείλεται πιθανώς σε ένα ποσοστό στη διαφορά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η δειγματοληψία στο δημόσιο κτίριο έγινε το φθινόπωρο, τον Οκτώβριο, ενώ στην οικία 3 έγινε το καλοκαίρι, τον Ιούνιο. Η διαφορά της θερμοκρασίας παίζει σημαντικό ρόλο στην κατανομή των ΠΑΥ. Αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται μεταφορά των ΠΑΥ από τη σωματιδιακή στην αέρια φάση και είναι πιο έντονο το φαινόμενο αυτό όσο μικρότερο μοριακό βάρος, άρα και η τάση ατμών τους (Yamasaki et al., 1982). Μάλιστα από την μελέτη των Liu et al., 2001 σε μπαλκόνια σπιτιών σε αστική περιοχή της Κίνας, προέκυψε ότι ο λόγος των συνολικών ΠΑΥ της αέριας προς αυτών της σωματιδιακής είναι 27,8 το καλοκαίρι, ενώ μόνο 23,8 το φθινόπωρο.

Πίνακας 7.12 Ελάχιστες και μέγιστες συγκεντρώσεις επιλεγμένων ΠΑΥ εξωτερικού περιβάλλοντος και των συνολικών συγκεντρώσεων όλων των ΠΑΥ σε ng/m³.

1: Tsarakis and Stephanou, 2003 από 3 μετρήσεις σε κτίριο στο κέντρο του Ηρακλείου

2: Παρούσα εργασία, από τις μετρήσεις στις τρεις οικίες του Ηρακλείου

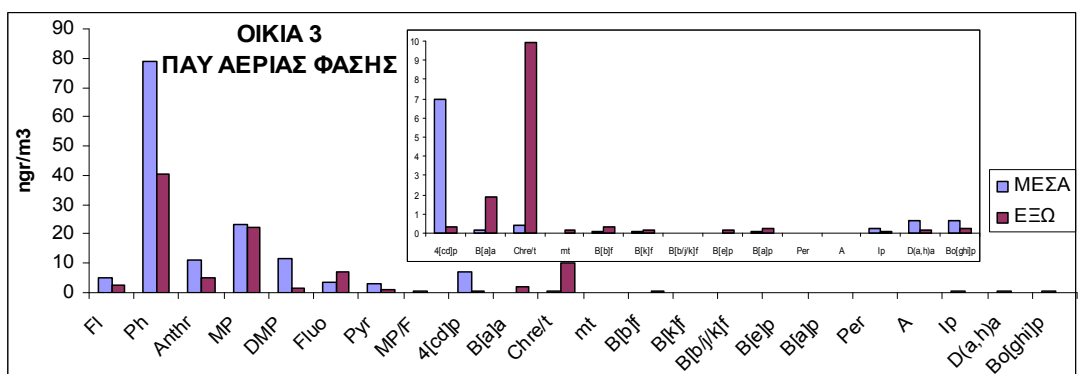
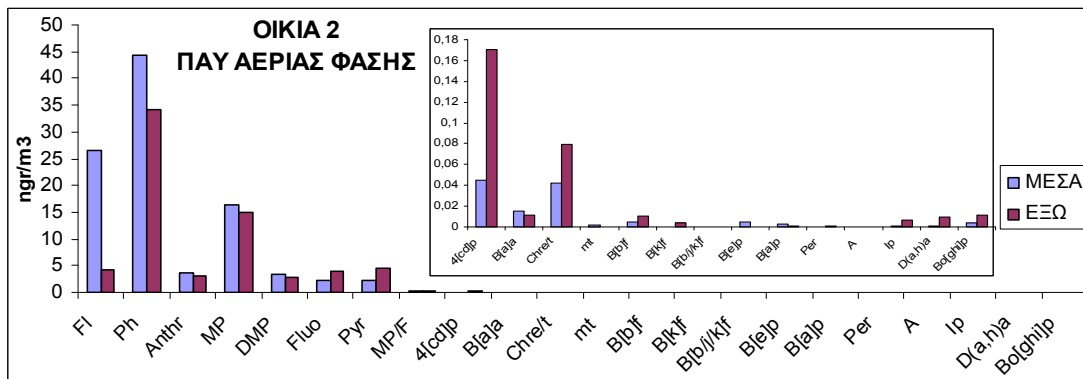
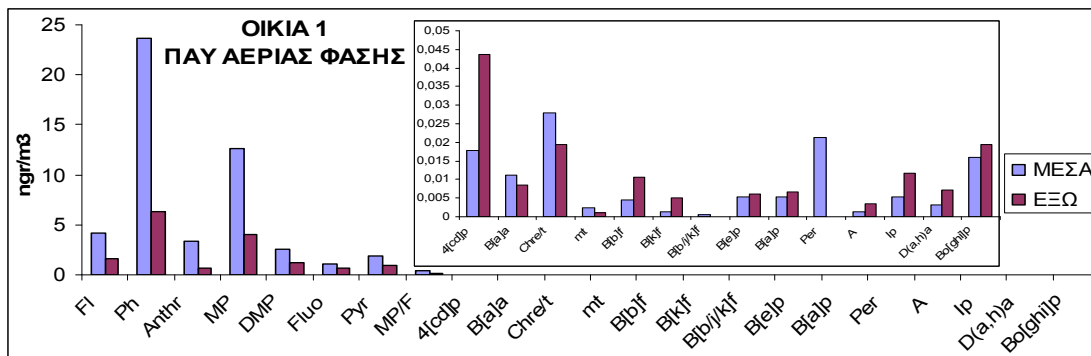
	Ph	An	Fluo	Py	B[a]A	Chr/T	B[e]P	B[a]P	IP	ΣΠΑΥ
ΑΕΡΙΑ 1	(15,727-20,264)	(1,987-2,791)	(2,479-3,335)	(2,351-3,598)	(0,173-0,464)	(0,346-1,128)	(0,020-0,296)	(0,008-0,129)	(0,018-0,138)	(44,724-49,596)
ΑΕΡΙΑ 2	(6,286-40,210)	(0,701-5,032)	(0,709-6,947)	(0,830-4,537)	(0,009-1,844)	(0,019-9,888)	(0,000-0,141)	(0,001-0,246)	(0,007-0,120)	(17,727-93,023)
ΣΩΜ/ΚΗ 1	(0,139-0,149)	(0,010-0,013)	(0,104-0,908)	(0,093-0,140)	(0,116-0,530)	(0,343-1,695)	(0,441-2,564)	(0,177-1,434)	(0,877-7,930)	(5,768-37,055)
ΣΩΜ/ΚΗ 2	(0,031-0,092)	(0,003-0,009)	(0,054-0,101)	(0,049-0,066)	(0,000-0,019)	(0,001-0,065)	(0,006-0,122)	(0,002-0,024)	(0,016-0,067)	(0,399-1,320)

7.2.4 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΕΣΩΤΕΡΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΞΩΤΕΡΙΚΩΝ ΧΩΡΩΝ

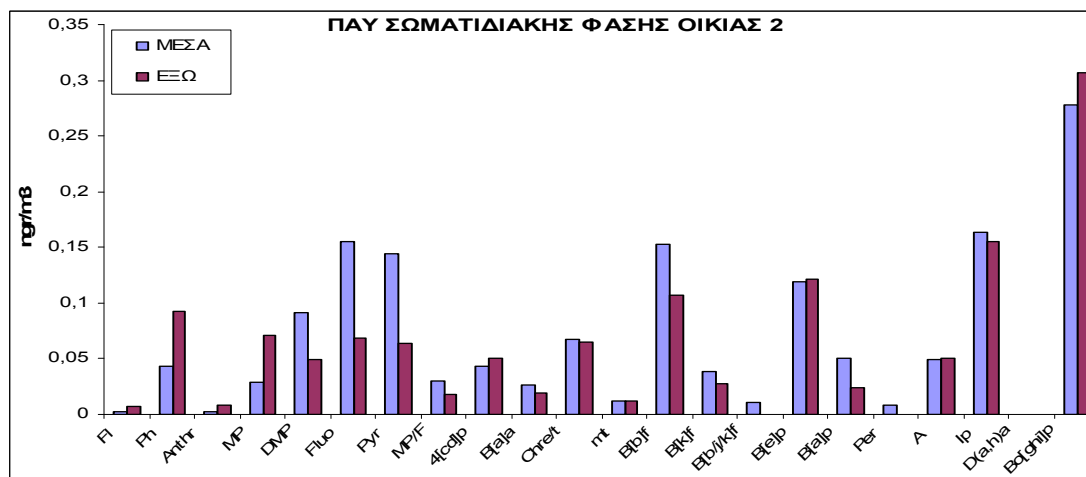
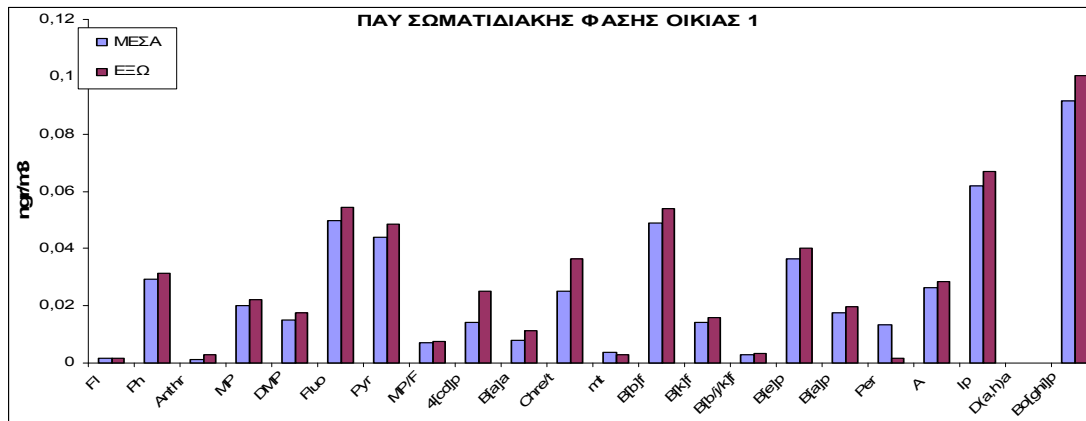
7.2.4.1 ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ

Για όλους τους χώρους φαίνεται, από τα παρακάτω γραφήματα, αρκετά καλή συσχέτιση των συγκεντρώσεων των μελών ΠΑΥ του εσωτερικού και εξωτερικού. Στις οικίες 1 και 3 μόνο οι συγκεντρώσεις του Φαινανθρενίου είναι πολύ περισσότερες στο εσωτερικό απ' ότι στο εσωτερικό και ακόμα πιο σημαντική παρέκκλιση εντοπίζεται στα σωματιδιακά ΠΑΥ της οικίας 3, τα οποία εμφανίζουν πολλαπλάσιες συγκεντρώσεις εντός της οικίας σε σχέση με το έξω περιβάλλον.

ΣΧΗΜΑΤΑ 7.9 α) Συγκεντρώσεις των ΠΑΥ (ng/m³) προς σύγκριση εσωτερικού και εξωτερικού για τους χώρους του Π.Κ. στην αέρια φάση.



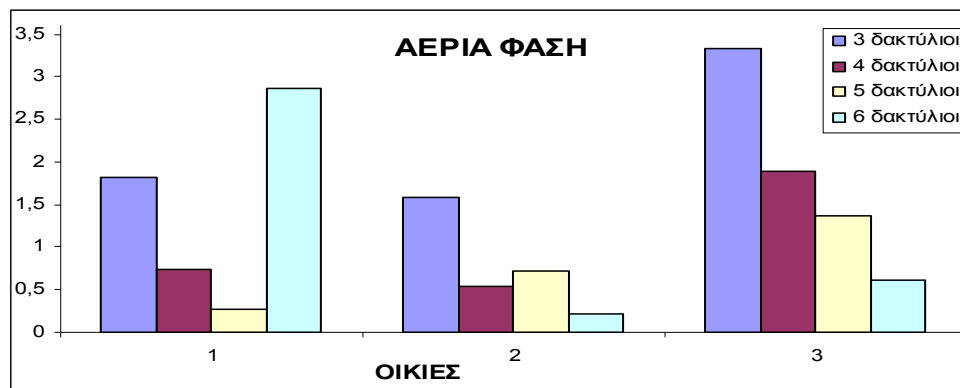
ΣΧΗΜΑΤΑ 7.9 Συγκεντρώσεις των ΠΑΥ (ng/m³) προς σύγκριση εσωτερικού και εξωτερικού για τους χώρους του Π.Κ. στη σωματιδιακή φάση.



7.2.5 I/O ΣΤΗΝ ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ

Ο λόγος της συγκέντρωσης εσωτερικού προς εξωτερικό χώρο I/O (indoor/ outdoor) δίνει στοιχεία για τη διάκριση των πηγών ΠΑΥ εσωτερικής ή εξωτερικής προέλευσης. Για την σύγκριση αυτή είναι βοηθητικό να ομαδοποιηθούν οι ΠΑΥ ανάλογα με τον αριθμό των δακτυλίων που έχουν. Με 3 δακτυλίους είναι οι ΠΑΥ από Φλουορένιο μέχρι το διμέθυλ- φαινανθρένιο, με 4 από το Φλουορένιο μέχρι το μέθυλ- χρυσένιο, με 5 από το Βένζο[*b*]φλουορανθένιο μέχρι το Περυλένιο και με 6 από το Ανθρακένιο μέχρι το Βένζο[*ghi*]περυλένιο.

ΣΧΗΜΑ 7.10 Οι λόγοι I/O για κάθε κατηγορία δακτυλίων της κάθε οικίας στην αέρια φάση.



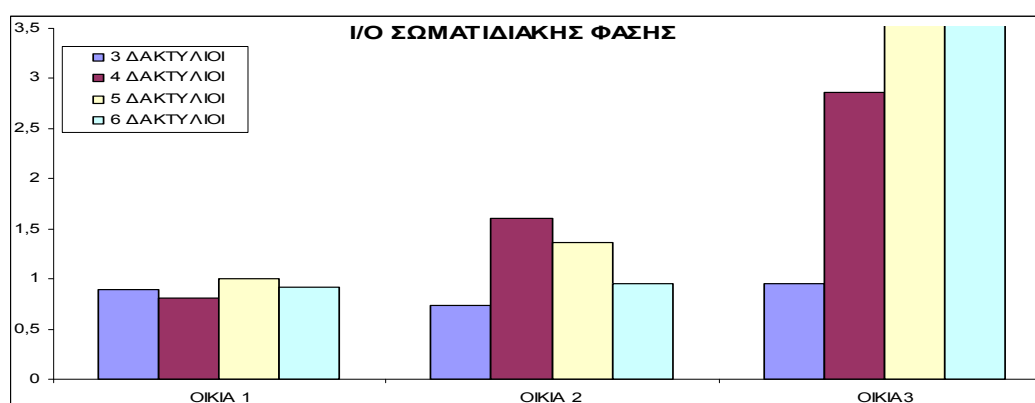
Το παραπάνω σχήμα φανερώνει ότι για κάθε οικία ο λόγος I/O παρουσιάζει διαφορετικά χαρακτηριστικά. Οι ΠΑΥ με τρεις δακτυλίους υπερिशύουν σε κάθε περίπτωση στους εσωτερικούς χώρους, άρα προέρχονται κυρίως από πηγές στο εσωτερικό των κτιρίων. Στις οικίες 1 και 2 τα I/O των ΠΑΥ τεσσάρων και πέντε δακτυλίων είναι κατώτερα της μονάδας, δεν υπάρχει δηλαδή έντονη έκλυση των συγκεκριμένων ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα από πηγές εντός των οικιών σε σχέση με αυτές του εξωτερικού περιβάλλοντος. Πιθανώς να υπάρχει μεταφορά των ΠΑΥ αυτών από το εξωτερικό περιβάλλον στους εσωτερικούς χώρους. Το ίδιο ισχύει και για τους ΠΑΥ με έξι δακτυλίους της οικίας 2 σε αντίθεση με στην οικία 1 όπου ο λόγος I/O πλησιάζει το 3 με έντονη δηλαδή παραγωγή των βαρύτερων ΠΑΥ στο εσωτερικό της. Τέλος για την οικία 3 οι ΠΑΥ με τρεις, τέσσερις και πέντε δακτυλίους παρουσιάζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις στο εσωτερικό, ενώ αυτοί με έξι δακτυλίους έχουν I/O ίσο με 0,61 και βρίσκονται κυρίως στο εξωτερικό περιβάλλον.

Τα αποτελέσματα αυτά συμπίπτουν με αυτά της εργασίας των Li et al., 2005, οι οποίοι μελετώντας τους λόγους I/O σε σπίτια μη καπνιστών για την αέρια φάση βρήκαν τιμές για όλους τους ΠΑΥ πολύ κοντά στη μονάδα. Επίσης στην ίδια μελέτη αναφέρεται ότι τα βαρύτερα μέλη ΠΑΥ έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις outdoor παρά indoor. Κάτι τέτοιο είναι εμφανές για τις οικίες 2 και 3, αλλά όχι και για την οικία 1, όπως ήδη αναφέρθηκε.

7.2.6 I/O ΣΤΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΦΑΣΗ

Ο λόγος I/O των ΠΑΥ στη σωματιδιακή φάση για την οικία 1 είναι κοντά στη μονάδα για κάθε κατηγορία δακτυλίων (από 0,81 μέχρι 1), δεν υπάρχει δηλαδή πιθανώς πηγή στο εσωτερικό που εκπέμπει μεγάλες ποσότητες ΠΑΥ. Το ίδιο περίπου ισχύει και για την οικία 2 (I/O από 0,74 μέχρι 1,60), με εξαίρεση ίσως τους ΠΑΥ τεσσάρων δακτυλίων με συγκεντρώσεις 1,6 φορές μεγαλύτερες στο εσωτερικό. Πιο ενδιαφέρουσα τάση εμφανίζει η οικία 3 όπου, εκτός από τους ΠΑΥ 3 δακτυλίων που έχουν παρόμοιες συγκεντρώσεις εντός και εκτός της οικίας, οι συγκεντρώσεις στον εσωτερικό χώρο είναι σημαντικά μεγαλύτερες απ' ότι στο αντίστοιχο εξωτερικό. Ο λόγος I/O για τους ΠΑΥ τεσσάρων, πέντε και έξι δακτυλίων είναι 2,86, 26,16 και 34,80 αντίστοιχα. Υπάρχει άρα ξεκάθαρα στο εσωτερικό πηγή με έντονη παραγωγή ΠΑΥ και επιπλέον η συγκέντρωσή τους αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού των δακτυλίων. Η μελέτη των διαγνωστικών λόγων που γίνεται παρακάτω θα βοηθήσει στην πιο συγκεκριμένη εκτίμηση των πηγών προέλευσης των ΠΑΥ.

ΣΧΗΜΑ 7.11 Οι λόγοι I/O για τη σωματιδιακή φάση για τις κατηγορίες δακτυλίων της κάθε οικίας. Οι δακτύλιοι 5 και 6 της οικίας 3 βγαίνουν εκτός κλίμακας με τιμές 26,16 και 34,80 αντίστοιχα.



7.2.7 ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΠΑΥ ΜΕΤΑΞΥ ΑΕΡΙΑΣ - ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΦΑΣΗΣ

Για την μελέτη της κατανομής των ΠΑΥ μεταξύ των δύο φάσεων υπολογίστηκαν οι συντελεστές $\log K_p$ για όλους τους ΠΑΥ στους εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους των τριών οικιών. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι τιμές αυτές. Όπου υπάρχει κενό αφορά τις περιπτώσεις όπου μία από τις δύο τιμές A ή F είναι μηδενική, οπότε ο $\log K_p$ δεν μπορεί να υπολογιστεί. Η τάση των $\log K_p$ είναι παρόμοια σχεδόν και στις τρεις κατοικίες και στους εξωτερικούς και εσωτερικούς χώρους, με το Φλουορένιο με το μικρότερο μοριακό βάρος ($MB = 166$) να έχει τις χαμηλότερες τιμές (κοντά στο -5) και να φτάνουν σε τιμές γύρω στο μηδέν στους βαρύτερους ΠΑΥ με $MB 276$ και 278 . Αυτό είναι αναμενόμενο αφού όσο ελαφρύτερος είναι ένας ΠΑΥ τόσο μικρότερη είναι η τάση των ατμών του και τόσο μικρότερος εξ' ορισμού θα είναι ο $\log K_p$.

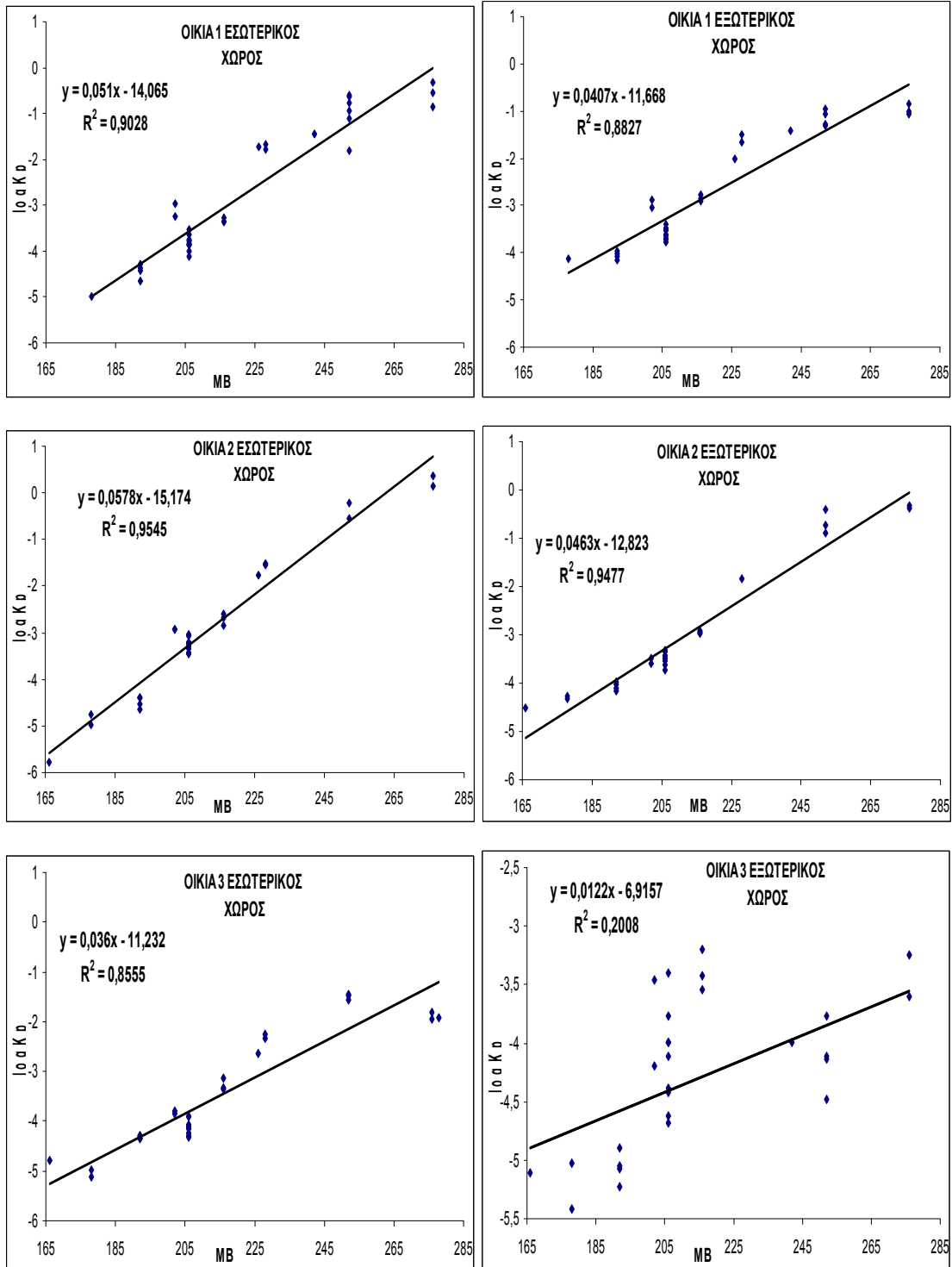
Πίνακας 7.13 Τιμές των $\log K_p$ του κάθε ΠΑΥ για τον εσωτερικό και τον εξωτερικό χώρο των οικιών.

ΠΑΥ	<i>logK_p (m³/μg)</i>					
	ΟΙΚΙΑ 1 ΕΣΩΤΕΡΙΚ Ο	ΟΙΚΙΑ 2 ΕΣΩΤΕΡΙΚ Ο	ΟΙΚΙΑ 3 ΕΣΩΤΕΡΙΚ Ο	ΟΙΚΙΑ 1 ΕΞΩΤΕΡΙΚ Ο	ΟΙΚΙΑ 2 ΕΞΩΤΕΡΙΚ Ο	ΟΙΚΙΑ 3 ΕΞΩΤΕΡΙΚ Ο
Fl	-5,014	-5,791	-4,793	-4,714	-4,510	-5,107
Phe	-4,529	-4,754	-4,979	-4,073	-4,318	-5,023
An	-4,983	-4,977	-5,114	-4,139	-4,281	-5,415
C1-Phe	-4,425	-4,524	-4,344	-4,078	-4,096	-5,078
C2-Phe	-4,280	-4,409	-4,285	-3,965	-4,016	-4,901
C3-Phe	-4,639	-4,652	-4,345	-4,148	-4,172	-5,230
C4-Phe	-4,356	-4,392	-4,297	-4,009	-3,981	-5,051
3,6 DMP	-4,130	-3,446	-4,073	-3,789	-3,721	-3,991
2,6 DMP	-3,755	-3,353	-4,227	-3,602	-3,539	-3,398
2,7 DMP	-3,776	-3,196	-4,166	-3,522	-3,354	-3,770
1,3/2,10/3,9/ 3,10 DMP	-4,016	-3,421	-4,294	-3,707	-3,615	-4,381
1,6/2,9 DMP	-3,864	-3,302	-4,324	-3,502	-3,489	-4,115
Fluo	-2,952	-2,924	-3,847	-2,888	-3,494	-4,201
2,3 DMP	-3,534	-3,058	-4,103	-3,468	-3,317	-3,989

1,9/4,9 DMP	-3,647	-3,227	-3,904	-3,652	-3,435	-4,677
1,7 DMP	-3,868	-3,227	-4,127	-3,729	-3,435	-4,628
1,8 DMP	-3,824	-3,043	-3,909	-3,388	-3,337	-4,424
Py	-3,242	-2,928	-3,804	-3,032	-3,596	-3,464
Me-Py/fluo	-3,345	-2,682	-3,351	-2,905	-2,974	-3,199
Me-Py/fluo	-3,361	-2,606	-3,322	-2,850	-2,956	-3,541
Me-Py/fluo	-3,273	-2,848	-3,132	-2,777	-2,920	-3,428
4(H)-CY	-1,727	-1,758	-2,631	-2,013		
B[a]A	-1,772	-1,509	-2,325	-1,662		
Chr/T	-1,666	-1,536	-2,241	-1,498	-1,835	-6,445
C1-Chr	-1,452			-1,403		-3,994
B [b]F	-0,596	-0,215	-1,491	-1,062	-0,726	-4,114
B [k]F	-0,619		-1,550	-1,276	-0,890	-4,139
B [b/j/k]F	-0,945					
B[e]P	-0,783			-0,966		-3,768
B[a]P	-1,104	-0,548	-1,442	-1,296	-0,411	-4,482
Per	-1,821					
Anthr	-0,322			-0,847		
IP	-0,546	0,373	-1,802	-1,019	-0,370	-3,249
DBA			-1,908			
B [ghi]P	-0,864	0,133	-1,939	-1,060	-0,314	-3,602

Το μοριακό βάρος των μελών ΠΑΥ με τον λογάριθμο του K_p εμφανίζει στατιστικά σημαντική συσχέτιση, όπως φαίνεται και στα παρακάτω διαγράμματα (R^2 από 0,856 έως 0,955), με εξαίρεση τον εξωτερικό χώρο της οικίας 3 όπου $R^2 = 0,201$, δηλαδή μετατόπιση προς τα βαρύτερα μέλη δεν συνεπάγεται αντίστοιχη μετατόπιση στη σωματιδιακή φάση.

ΣΧΗΜΑΤΑ 7.12 Ευθεία γραμμικής παλινδρόμησης του $\log K_p$ ως προς το μοριακό βάρος του κάθε μέλους ΠΑΥ στους εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους των τριών οικιών



Οι τιμές των λογαρίθμων των τάσεων ατμών επηρεάζονται από την θερμοκρασία βάσει του τύπου $\log P_L^0(\text{torr}) = c/T + d$.

Πίνακας 7.14 Διορθωμένες τιμές των $\log P_L^0$ για τις θερμοκρασίες που είχαν οι οικίες κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών, από τον τύπο $\log P_L = c/T + d$ ($\log P_L$ σε Torr, T σε Kelvin)

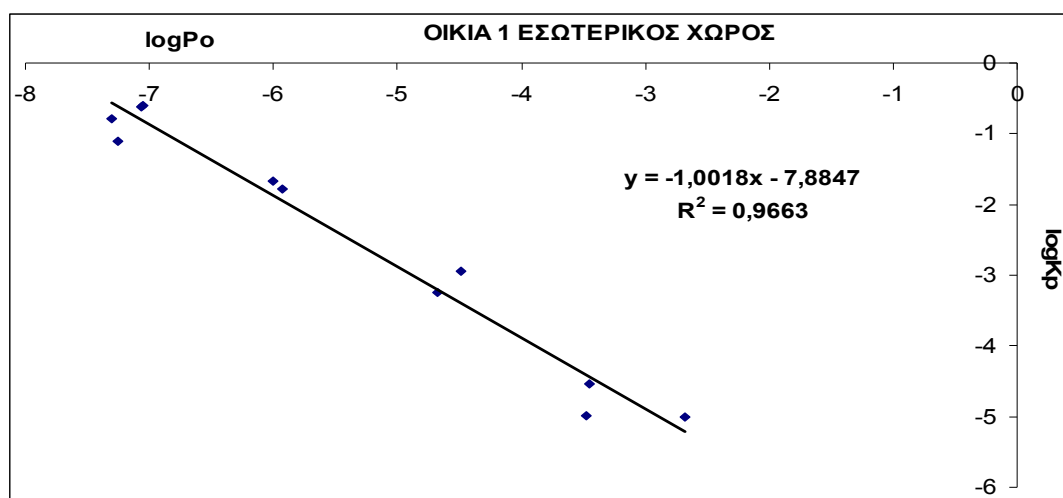
<i>ΠΑΥ</i>	$\log P_L^0$ (20°C)	<i>c</i>	<i>d</i>	$\log P_L(25^\circ C)$ <i>ΟΙΚΙΑ 1</i>	$\log P_L(28^\circ C)$ <i>ΟΙΚΙΑ 2</i>	$\log P_L(32^\circ C)$ <i>ΟΙΚΙΑ 3</i>
Φλουορένιο	-2,72	-3632	9,68	-2,67	-2,80	-2,63
Φαινανθρένιο	-3,50	-3982	10,09	-3,45	-3,60	-3,40
Ανθρακένιο	-3,53	-4004	10,14	-3,48	-3,62	-3,43
Φλουορανθένιο	-4,54	-4464	10,70	-4,48	-4,64	-4,43
Πυρένιο	-4,73	-4529	10,73	-4,67	-4,83	-4,62
Βένζο[α]ανθρακένιο	-6,02	-5179	11,66	-5,92	-6,10	-5,86
Χρυσένιο/ Τριφαινυλένιο	-6,-6	-5200	11,69	-6,00	-6,18	-5,94
Βένζο[b]Φλουορανθένιο	-7,12	-5711	12,37	-7,06	-7,26	-6,99
Βένζο[k]Φλουορανθένιο	-7,13	-5711	12,36	-7,07	-7,27	-7,00
Βένζο[a]Πυρένιο	-7,33	-5777	12,39	-7,30	-7,51	-7,24
Βένζο[e]Πυρένιο	-7,37	-5799	12,42	-7,26	-7,46	-7,19

Οι παραπάνω ΠΑΥ είναι αντιπροσωπευτικοί για όλο το φάσμα των μαζών που αναλύονται. Από τις γραφικές παραστάσεις $\log K_p - \log P_L$ (ενδεικτικά παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.12 μόνο για την περίπτωση του εσωτερικού χώρου της οικίας 1, αφού όλοι οι άλλοι χώροι εμφανίζουν παρόμοια γραφήματα) για αυτούς τους ΠΑΥ μπορούν να υπολογιστούν οι κλίσεις m_T και οι τεταγμένες επί της αρχής b_T για τον εσωτερικό και εξωτερικό χώρο την κάθε οικίας. Σε όλες τις περιπτώσεις ο συντελεστής R^2 έδειχνε ισχυρή συσχέτιση, εκτός από τον εξωτερικό χώρο της οικίας 3, ενώ οι κλίσεις ήταν αρκετά κοντά στο -1 (από -0,8 μέχρι -1,192) στην τιμή που προβλέπει η θεωρητική προσέγγιση αέριας – σωματιδιακής κατανομής στην κατάσταση ισορροπίας όπως εξέφρασε ο Pankow, 1994. Επίσης οι τιμές m_T ταιριάζουν με αυτές σε οικίες των Η.Π.Α. (από -0,847 μέχρι -0,977)

Πίνακας 7.15 Οι κλίσεις m_r , οι τεταγμένες επί της αρχής b_r και οι συντελεστές συσχέτισης R^2 της ευθείας γραμμικής παλινδρόμησης του $\log K_p - \log P_L$ για τον εσωτερικό και εξωτερικό χώρο των τριών οικιών. * κλίσεις m_r και τεταγμένες επί της αρχής b_r για οικίες σε τρεις περιοχές των Η.Π.Α. (Naumova et al., 2003)

		m_r	b_r	R^2
ΟΙΚΙΑ 1	ΜΕΣΑ	-1,0018	-7,8847	0,9663
	ΕΞΩ	-0,8	-6,7362	0,9685
ΟΙΚΙΑ 2	ΜΕΣΑ	-1,192	-8,9548	0,977
	ΕΞΩ	-0,9319	-7,6071	0,9736
ΟΙΚΙΑ 3	ΜΕΣΑ	-0,886	-7,722	0,9632
	ΕΞΩ	-1,1212	-5,5345	0,057
Los	ΜΕΣΑ	-0,947	-4,70	
Angeles*	ΕΞΩ	-0,913	-4,80	
Houston*	ΜΕΣΑ	-0,936	-4,90	
	ΕΞΩ	-0,847	-4,82	
Elizabeth*	ΜΕΣΑ	-0,922	-4,73	
	ΕΞΩ	-0,977	-4,89	

Πίνακας 7.13 Γράφημα $\log K_p - \log P_L$ και ευθεία γραμμικής παλινδρόμησης για τους ΠΑΥ του εσωτερικού χώρου της οικίας 1.



7.3 ΚΤΙΡΙΟ ΔΗΜΟΣΙΑΣ ΥΠΗΡΕΣΙΑΣ

Στο κτίριο της δημόσιας υπηρεσίας που βρίσκεται στο κέντρο της Αθήνας η ρύπανση των εσωτερικών χώρων αναμένεται να προέρχεται από την διείσδυση εξωτερικού αέρα, από το κάπνισμα και πιθανώς από τις καύσεις των γεννητριών και του λεβητοστασίου που βρίσκονται στα υπόγεια. Ελήφθησαν αντιπροσωπευτικά δείγματα αέρας και σωματιδιακής φάσης από αντιπροσωπευτικούς εσωτερικούς χώρους, δηλαδή από τον 1^ο μέχρι τον 9^ο όροφο ανά δύο ορόφους στα κλιμακοστάσια, αλλά και σε ένα γραφείο του 1^{ου} ορόφου και στο 2^ο υπόγειο. Οι δειγματοληψίες ήταν τετράωρες, εκτός από του υπογείου και του κλιμακοστασίου του 1^{ου} ορόφου που ήταν τριώρες. Οι όγκοι αέρα που αντλήθηκαν κυμάνθηκαν από 71,814 μέχρι 131,267 m³.

7.3.1 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Οι συνολικοί ΠΑΥ (αέρας και σωματιδιακή φάση) παρουσίασαν συγκεντρώσεις από 92,45 μέχρι 260,57 ng/m³ με μέσο όρο 181,60 ng/m³ (StDev = 73,80), ενώ δείγματα του εξωτερικού χώρου δεν συλλέχθηκαν. Στον 1^ο όροφο δεν διακρίνεται σημαντική διαφορά μεταξύ των συγκεντρώσεων του κλιμακοστασίου και του γραφείου. Πολύ χρήσιμα μπορούν να αποδειχθούν τα στοιχεία από προηγούμενη εργασία (Αποστολάκη, 2004) στην οποία έγιναν δύο δειγματοληψίες, στις 27-28/3/2003 και 20/6/2003, σε εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους του ίδιου κτιρίου και αναλύθηκαν οι ΠΑΥ.

Πίνακας 7.16 Συνολικές συγκεντρώσεις ΠΑΥ (αέρια και σωματιδιακή φάση) στον κάθε χώρο του κτιρίου και ο μέσος όρος των τιμών τους.

Όροφος δειγματοληψίας	2 ^ο Υπόγειο	1 ^{ος} Όροφος (Γραφείο)	1 ^{ος} Όροφος	3 ^{ος} Όροφος	5 ^{ος} Όροφος	7 ^{ος} Όροφος	9 ^{ος} Όροφος	Μέσος Όρος
Συγκέντρωση ΣΠΑΥ (ng/m ³)	219,04	260,60	266,43	159,15	92,45	84,95	188,63	181,60

Η σύγκριση των συνολικών αυτών στοιχείων με άλλες μελέτες χρειάζεται προσοχή λόγω των ποικίλων παραγόντων που επιδρούν στη συνολική συγκέντρωση των ΠΑΥ όπως η θερμοκρασία, η τοποθεσία και κυρίως η ύπαρξη διαφορετικών πηγών όπως το μαγείρεμα ή η χρήση κόκκων ναφθαλίνης στα σπίτια ή η κυκλοφορία

οχημάτων με μηχανές diesel ή η καύση ξύλου. Η πιο κατάλληλη εργασία για σύγκριση είναι αυτή της Αποστολάκη 2004, αφού έγινε στους ίδιους χώρους, υπολογίστηκαν τα ίδια ακριβώς μέλη ΠΑΥ, με την ίδια μέθοδο δειγματοληψίας και ανάλυσης και την ίδια ακριβώς περίοδο τους έτους (2^η δειγματοληψία 20/6/2004).

Οι συνολικές συγκεντρώσεις ήταν κατά μέσο όρο 155,28 ng/m³ (StDev = 18,52) και 278,03 ng/m³ (StDev = 82,21) στην 1^η και 2^η δειγματοληψία αντίστοιχα, αρκετά κοντινές τιμές με αυτές της παρούσας εργασίας. Για τον εξωτερικό ήταν 99,89 και 155,51 ng/m³.

7.3.2 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ

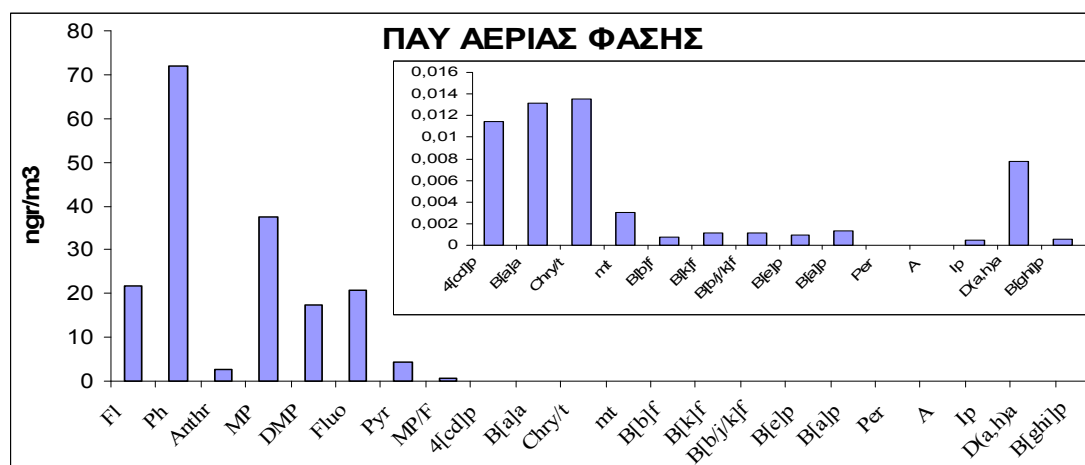
7.3.2.1 ΠΑΥ στην αέρια φάση

Στον παρακάτω πίνακα περιέχονται αναλυτικά οι συγκεντρώσεις όλων των μελών ΠΑΥ που αναλύθηκαν στον κάθε εσωτερικό χώρο στην αέρια φάση, καθώς και οι μέσες συγκεντρώσεις τους. Στο γράφημα παρουσιάζονται οι μέσες συγκεντρώσεις του κάθε μέλους ΠΑΥ εκτός από τα τέσσερα ισομερή μέθυλ-φαινανθρένια,, τα εννέα ισομερή διμέθυλ-φαινανθρένια και τα 3 ισομερή του μέθυλ-Φλουορένιου / Πυρενίου των οποίων οι τιμές είναι το άθροισμα των συγκεντρώσεων της κάθε κατηγορίας.

Πίνακας 7.17 Αναλυτικές συγκεντρώσεις σε ng/m³ του κάθε μέλους ΠΑΥ στους χώρους του δημόσιου κτιρίου στην αέρια φάση και ο μέσος όρος των τιμών.

ΜΕΛΟΣ ΠΑΥ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (ng/m ³)							
	2 ^ο Υπόγειο	1 ^ο όροφος (γραφείο)	1 ^ο όροφος	3 ^ο όροφος	5 ^ο όροφος	7 ^ο όροφος	9 ^ο όροφος	Μέσος Όρος
Fl	34,856	39,125	40,232	11,461	8,770	9,722	7,855	21,717
Phe	56,211	146,731	102,594	54,187	42,184	22,959	79,986	72,122
An	3,140	1,272	4,137	0,748	1,469	0,917	6,533	2,6023
C1-Phe	12,162	9,466	16,654	4,880	6,019	5,588	14,185	9,851
C2-Phe	15,007	12,759	20,977	7,364	7,776	7,115	18,111	12,730
C3-Phe	11,056	6,184	14,085	3,853	4,680	5,233	13,773	8,409
C4-Phe	8,200	5,549	10,790	3,143	3,902	4,139	10,413	6,591
3,6 DMP	2,270	0,557	1,632	0,906	0,422	1,004	2,767	1,365
2,6 DMP	4,100	0,941	2,689	1,724	0,677	1,564	2,527	2,032
2,7 DMP	2,380	0,478	1,473	0,875	0,359	0,875	1,588	1,147
1,3/2,10/3,9/3,10	10,638	2,550	7,213	6,413	1,770	4,428	5,910	5,560
1,6/2,9 DMP	5,311	1,147	3,340	2,430	0,910	2,412	4,656	2,887
Fluo	19,994	27,492	23,217	52,381	6,043	9,012	6,293	20,633
1,7 DMP	3,752	1,181	2,323	1,859	0,802	1,597	2,253	1,967
2,3 DMP	1,415	0,412	0,903	0,833	0,199	0,444	0,494	0,671
1,9/4,9 DMP	1,415	0,412	0,903	0,997	0,199	0,444	0,494	0,695
1,8 DMP	1,214	0,241	0,796	3,494	0,198	0,525	0,439	0,987
Py	6,720	2,833	6,324	0,260	3,519	3,265	7,148	4,296
Me-Py/fluo	0,325	0,087	0,275	0,265	0,109	0,290	0,280	0,233
Me-Py/fluo	0,409	0,112	0,333	0,150	0,133	0,402	0,332	0,268
Me-Py/fluo	0,357	0,098	0,305	0,172	0,101	0,330	0,198	0,223
4(H)-CY	0,010	0,010	0,062	0,004	0,112	0,060	0,027	0,041
B[a]A	0,003	0,004	0,018	0,006	0,034	0,068	0,049	0,026
Chr/T	0,026	0,035	0,152	0,043	0,144	0,170	0,188	0,108
C1-Chr	0,001	0,001	0,000	0,001	0,007	0,023	0,017	0,007
B [b]F	0,007	0,000	0,000	0,001	0,015	0,018	0,009	0,007
B [k]F	0,003	0,000	0,000	0,000	0,007	0,003	0,001	0,002
B [b/j/k]F	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,001	0,001
B[e]P	0,004	0,000	0,000	0,000	0,003	0,027	0,005	0,006
B[a]P	0,004	0,000	0,000	0,000	0,006	0,021	0,002	0,005
Per	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000
Anthr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000
IP	0,000	0,000	0,000	0,000	0,013	0,006	0,006	0,004
DBA	0,000	0,000	0,000	0,000	0,022	0,002	0,010	0,005
B [ghi]P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,027	0,017	0,012	0,008
ΣΥΝΟΛΟ	200,99	259,68	261,43	158,45	90,63	82,69	186,561	177,204

Πίνακας 7.14 Μέσος όρος των συγκεντρώσεων των ΠΑΥ στην αέρια φάση.



Την μεγαλύτερη συγκέντρωση των συνολικών ΠΑΥ καλύπτουν οι μικρού μοριακού βάρους (≤ 202) και κυρίως το Φαινανθρένιο και τα μόνο- και δι-μεθυλιωμένα παράγωγά του.

7.3.2.2 ΠΑΥ στην σωματιδιακή φάση

Οι ΠΑΥ στη σωματιδιακή φάση του κτιρίου Δ.Υ. εμφανίζουν την υψηλότερη συνολική συγκέντρωση στον χώρο του υπογείου ($18,05 \text{ ng/m}^3$), όπως και στην αέρια φάση και την χαμηλότερη στον 9^ο όροφο ($0,689 \text{ ng/m}^3$). Οι ιδιαίτερα αυξημένες τιμές στις συγκεντρώσεις των μεθυλιωμένων παραγώγων του φαινανθρενίου σε σχέση με το φαινανθρένιο, ειδικά στον χώρο του υπογείου, υποδεικνύει την ύπαρξη ΠΑΥ ορυκτών καυσίμων, πιθανώς από την ύπαρξη εκτεθειμένων στην ατμόσφαιρα πετρελαιοειδών για τις διάφορες καύσεις ή λαδιών που χρησιμοποιούνται στα διάφορα μηχανήματα.

Πίνακας 7.18 Αναλυτικές συγκεντρώσεις σε ng/m³ του κάθε μέλους ΠΑΥ στους χώρους του δημόσιου κτιρίου στην σωματιδιακή φάση και ο μέσος όρος των τιμών.

ΜΕΛΟΣ ΠΑΥ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (ng/m ³)							
	2 ^ο Υπόγειο	1 ^ο όροφος (γραφείο)	1 ^ο όροφος	3 ^ο όροφος	5 ^ο όροφος	7 ^ο όροφος	9 ^ο όροφος	Μέσος Όρος
Fl	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,010	0,002
Phe	0,776	0,103	0,166	0,057	0,092	0,105	0,194	0,213
An	0,000	0,011	0,012	0,003	0,009	0,009	0,012	0,008
C1-Phe	0,847	0,020	0,063	0,015	0,027	0,019	0,047	0,148
C2-Phe	1,246	0,026	0,098	0,025	0,039	0,031	0,072	0,220
C3-Phe	1,032	0,020	0,061	0,012	0,024	0,017	0,045	0,173
C4-Phe	0,816	0,013	0,047	0,012	0,022	0,015	0,036	0,137
3,6 DMP	0,358	0,003	0,017	0,003	0,015	0,003	0,009	0,058
2,6 DMP	0,913	0,004	0,047	0,005	0,008	0,005	0,014	0,142
2,7 DMP	0,560	0,003	0,023	0,004	0,005	0,003	0,009	0,087
1,3/2,10/3,9/3,10	3,073	0,008	0,083	0,010	0,020	0,012	0,033	0,463
1,6/2,9 DMP	1,429	0,005	0,044	0,007	0,012	0,008	0,022	0,218
Fluo	0,818	0,031	0,324	0,049	0,106	0,054	0,121	0,215
2,3 DMP	1,189	0,005	0,048	0,006	0,014	0,005	0,016	0,183
1,9/4,9 DMP	0,522	0,001	0,013	0,002	0,002	0,001	0,004	0,078
1,7 DMP	0,522	0,001	0,013	0,002	0,002	0,001	0,004	0,078
1,8 DMP	0,325	0,001	0,017	0,002	0,002	0,002	0,005	0,051
Py	0,349	0,046	0,213	0,041	0,087	0,106	0,180	0,146
Me-Py/fluo	0,232	0,003	0,028	0,004	0,009	0,007	0,021	0,043
Me-Py/fluo	0,324	0,002	0,043	0,005	0,011	0,011	0,027	0,060
Me-Py/fluo	0,296	0,003	0,031	0,004	0,009	0,008	0,021	0,053
4(H)-CY	0,053	0,365	0,138	0,010	0,042	0,007	0,009	0,089
B[a]A	0,104	0,002	0,120	0,008	0,019	0,034	0,058	0,049
Chr/T	0,623	0,012	0,408	0,034	0,069	0,106	0,137	0,198
C1-Chr	0,149	0,002	0,111	0,005	0,022	0,044	0,076	0,058
B [b]F	0,265	0,029	0,551	0,059	0,162	0,323	0,243	0,233
B [k]F	0,056	0,006	0,111	0,013	0,032	0,042	0,047	0,044
B [b/j/k]F	0,023	0,001	0,052	0,002	0,009	0,026	0,037	0,021
B[e]P	0,210	0,026	0,396	0,041	0,169	0,252	0,021	0,159
B[a]P	0,124	0,005	0,263	0,017	0,048	0,106	0,114	0,097
Per	0,018	0,001	0,038	0,002	0,010	0,019	0,017	0,015
Anthr	0,059	0,016	0,121	0,025	0,062	0,077	0,040	0,057
IP	0,228	0,058	0,454	0,084	0,240	0,331	0,176	0,224
DBA	0,045	0,000	0,010	0,004	0,011	0,033	0,012	0,016
B [ghi]P	0,466	0,085	0,838	0,125	0,411	0,437	0,187	0,364
ΣΥΝΟΛΟ	18,051	0,918	5,000	0,698	1,821	2,264	0,689	4,403

ΣΧΗΜΑ 7.15 Μέσος όρος των συγκεντρώσεων των ΠΑΥ στη σωματιδιακή φάση



Από το παραπάνω γράφημα δεν φαίνεται κάποια τάση στις συγκεντρώσεις των ΠΑΥ. Ιδιαίτερα μεγάλη σχετική συγκέντρωση έχουν τα μόνο- και διμέθυλο-παράγωγα του Φαινανθρενίου, ενώ σχεδόν μηδενικές είναι οι συγκεντρώσεις των πιο ελαφρών ΠΑΥ, του Φλουορενίου και του Ανθρακενίου. Αυτό είναι αναμενόμενο εφόσον οι μικρού μοριακού βάρους ΠΑΥ είναι πιο πτητικοί, οπότε θα βρίσκονται κυρίως στην αέρια φάση. Το Φαινανθρένιο υπάρχει σε μεγάλες συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα, συνεπώς ένα ποσοστό βρίσκεται και στην σωματιδιακή φάση.

7.3.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΑΛΛΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ

Συγκρίνοντας τη μέση συγκέντρωση επιλεγμένων ΠΑΥ αέριας φάσης με τους αντίστοιχους της προηγούμενης μελέτης (Αποστολάκη 2004) προκύπτει το συμπέρασμα ότι οι μικρού μοριακού βάρους ΠΑΥ (Φαινανθρένιο μέχρι Πυρένιο) έχουν αρκετά κοντινές συγκεντρώσεις ενώ οι βαρύτεροι ΠΑΥ είναι υψηλότερων συγκεντρώσεων στην προηγούμενη μελέτη. Αυτό πιθανώς οφείλεται στο γεγονός ότι οι τιμές των ΠΑΥ της 1^{ης} δειγματοληψίας (27/3/2003) αφορούν το σύνολο της αέριας και σωματιδιακής φάσης, ενώ στη 2^η (20/6/2003) υπήρχε μόνο PUF χωρίς τη μεσολάβηση GFF οπότε μέρος των σωματιδιακών ΠΑΥ θα κατακρατήθηκε στο PUF. Έτσι προσθέτοντας στους ΠΑΥ της αέριας φάσης και αυτούς της σωματιδιακής προκύπτουν νέες συγκεντρώσεις των βαρύτερων ΠΑΥ πιο κοντά σε αυτές των δύο προηγούμενων δειγματοληψιών, αλλά πάλι σε μικρότερα επίπεδα.

Πίνακας 7.19 Σύγκριση επιλεγμένων ΠΑΥ

α: Αέρια φάση , β: Αέρια και σωματιδιακή φάση

	Ph	An	Fluo	Py	B[a]A	Chr/T	B[e]P	B[a]P	IP
27/3/2003 (Αποστολάκη,2004)	53,83	4,41	19,10	4,41	1,10	1,22	1,27	0,77	1,02
20/6/2003 (Αποστολάκη,2004)	97,97	5,27	28,15	9,76	2,11	1,34	0,40	0,23	0,20
10/6/2004 (Παρούσα Εργασία)α	72,122	2,6023	20,633	4,296	0,026	0,108	0,006	0,005	0,004
10/6/2004 (Παρούσα Εργασία)β	72,335	2,6103	20,848	4,442	0,075	0,306	0,165	0,102	0,228

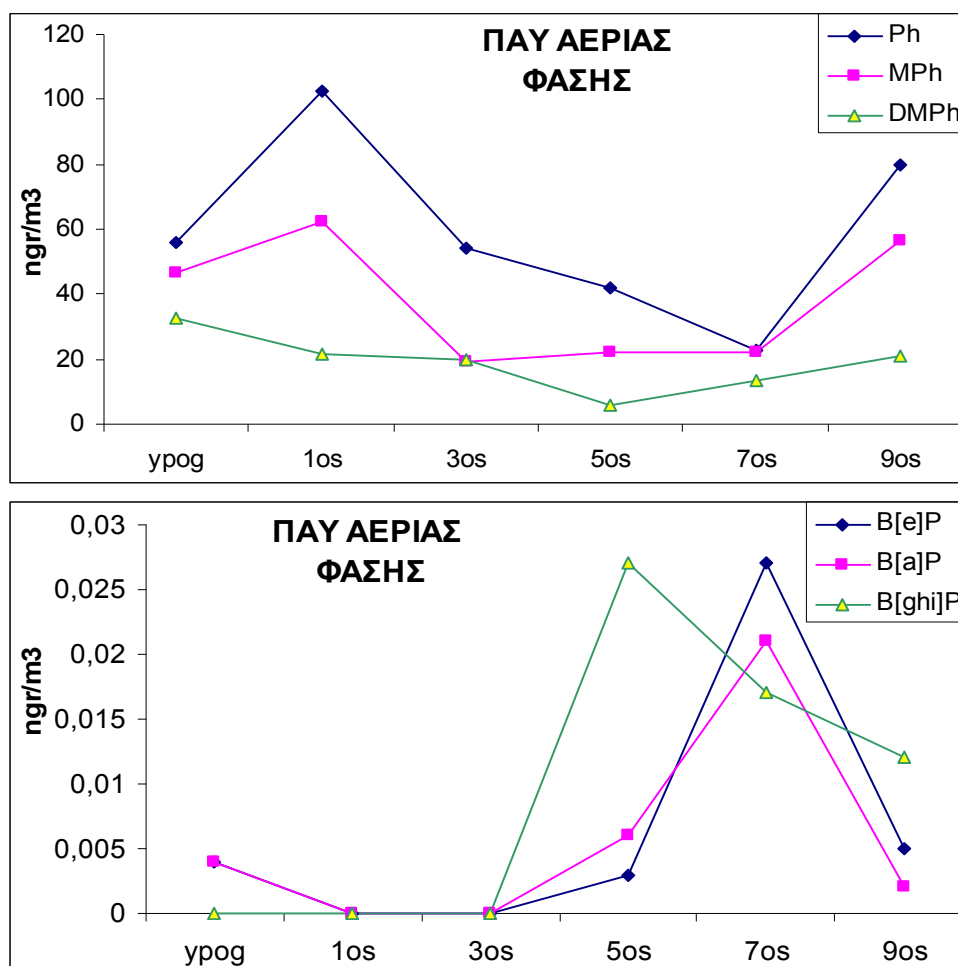
7.3.4 ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΩΝ ΠΑΥ ΣΤΟΥΣ ΟΡΟΦΟΥΣ ΤΟΥ ΚΤΙΡΙΟΥ

Στο είδος και την αφθονία των ενώσεων σε κάποιο χώρο παίζουν ρόλο διάφοροι παράγοντες που αναφέρθηκαν στην παράγραφο 2.5. Η διακύμανση των ΠΑΥ ανάλογα με τους ορόφους βοηθάει στην εξαγωγή διαφόρων πιθανών συμπερασμάτων. Έτσι μελετήθηκαν οι συγκεντρώσεις συγκεκριμένων ΠΑΥ στους ορόφους και στις δύο φάσεις.

Στην αέρια φάση το φαινανθρένιο και τα μόνο- και δι- μεθυλιωμένα παράγωγά του εμφανίζουν αυξημένες συγκεντρώσεις στον 1^ο όροφο, ενώ έχουν μια τάση μείωσης καθώς αυξάνονται οι όροφοι, ενώ στους δύο υψηλότερους και κυρίως στον 9^ο υπάρχει σημαντική αύξηση. Επιπλέον το υπόγειο δεν παρουσιάζει ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις, εκτός από την περίπτωση των διμέθυλο- φαινανθρενίων. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις στον 1^ο όροφο πιθανώς οφείλονται στη συνεισφορά εξωτερικών ρυπαντών, κυρίως από τα καυσαέρια τροχοφόρων οχημάτων. Όσο πιο κοντά στην πηγή, δηλαδή στο ισόγειο, βρίσκεται ένας χώρος, τόσο πιο αυξημένη αναμένεται και η συγκέντρωση των ρύπων. Συνεπώς, εφόσον οι αέριες μάζες κινούνται ανοδικά, οι συγκεντρώσεις διαφόρων ουσιών μειώνονται όσο ψηλότερα βρίσκονται οι όροφοι. Η διαφοροποίηση στους τελευταίους ορόφους και ειδικά στον τελευταίο, οφείλεται πιθανών στο ότι οι αέριες μάζες και οι ρυπαντές που περιέχουν εγκλωβίζονται εκεί. Όσον αφορά τις αυξημένες συγκεντρώσεις των διμέθυλο- φαινανθρενίων στο υπόγειο, πρέπει να οφείλονται στην έντονη παρουσία πετρελαιοειδών. Έτσι το υπόγειο μπορεί να θεωρηθεί σημαντική πηγή ρύπανσης και για τους υπόλοιπους ορόφους.

Από την άλλη το βένζο[ε]πυρένιο, το βένζο[α]πυρένιο και το βένζο[ghi]πυρένιο που προέρχονται κυρίως από διαδικασίες πυρόλυσης, δεν δείχνουν κάποια σημαντική τάση σε σχέση με τους ορόφους. Αυτό πιθανώς οφείλεται και στις πολύ χαμηλές τους συγκεντρώσεις στην αέρια φάση.

ΣΧΗΜΑΤΑ 7.16 Διακόμανση της συγκέντρωσης συγκεκριμένων μελών αερίων ΠΑΥ σε σχέση με τους ορόφους.

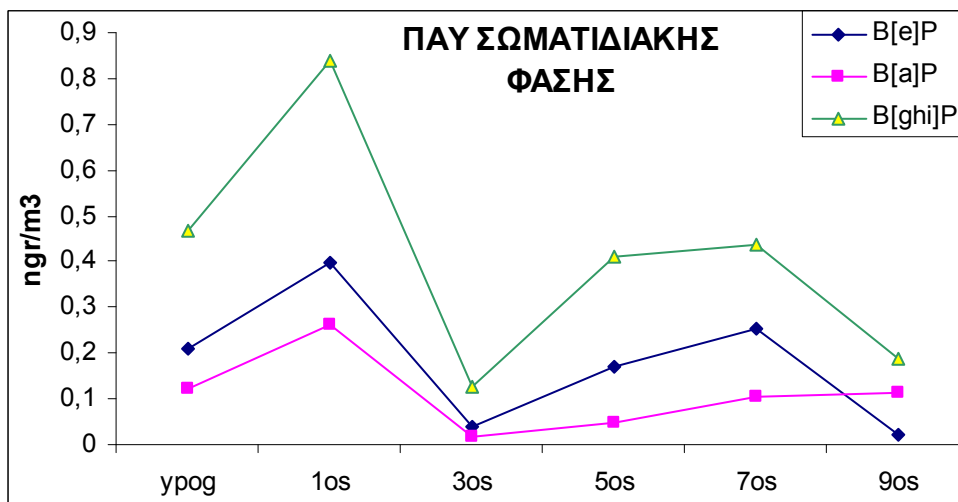
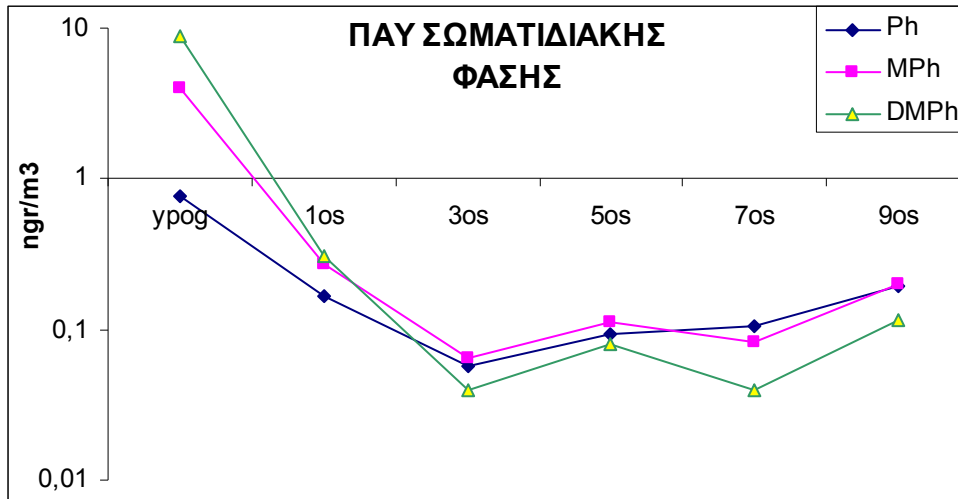


Στη σωματιδιακή φάση οι υψηλότερες συγκεντρώσεις στο φαινανθρενίου και των μεθυλιωμένων παραγώγων του εντοπίζονται στο υπόγειο το οποίο φαίνεται να αποτελεί σημαντική πηγή ρύπανσης για τους υπόλοιπους ορόφους. Έτσι εμφανίζεται μείωση της συγκέντρωσής τους καθώς αυξάνεται το ύψος των ορόφων και αύξηση στον 9^ο όροφο.

Αντιθέτως για τους άλλους τρεις ΠΑΥ οι υψηλότερες συγκεντρώσεις εντοπίζονται στον 1^ο όροφο, άρα προέρχονται μάλλον από το εξωτερικό περιβάλλον και τα τροχοφόρα οχήματα. Επιπλέον η τάση μείωσης στους υψηλότερους ορόφους

εμφανίζεται πάλι, σε αρκετά όμως μικρότερο βαθμό. Αυτό οφείλεται πιθανά στη μικρότερη διάχυση προς τα επάνω των βαρύτερων σωματιδιακών ΠΑΥ σε σχέση με αυτούς που βρίσκονται στην αέρια φάση και επιπλέον είναι ελαφρύτεροι.

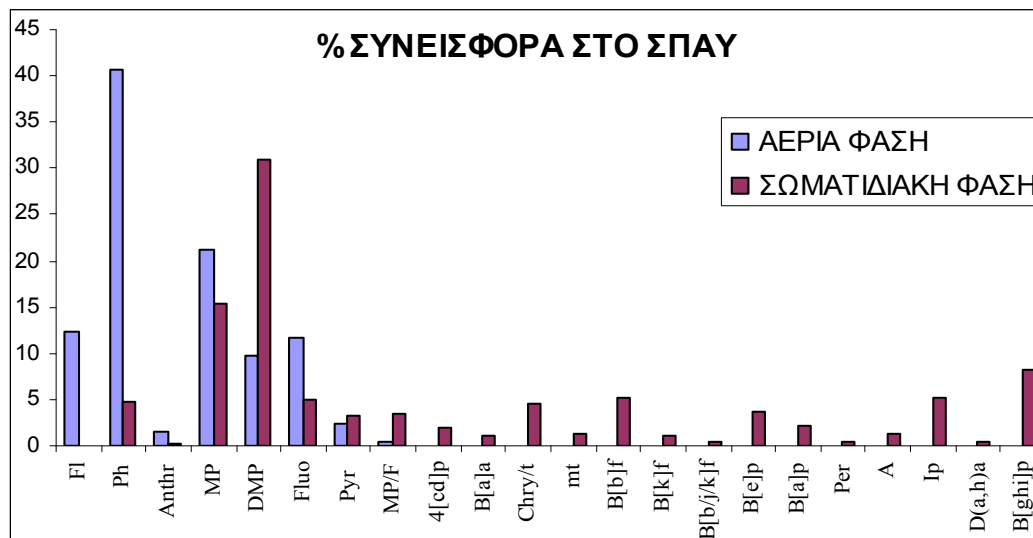
ΣΧΗΜΑΤΑ 7.17 Διακύμανση της συγκέντρωσης συγκεκριμένων μελών σωματιδιακών ΠΑΥ σε σχέση με τους ορόφους.



7.3.5 ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΑΕΡΙΑΣ – ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΦΑΣΗΣ

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η μεγαλύτερη ποσοστιαία συνεισφορά των ελαφρύτερων ΠΑΥ στη συνολική τους συγκέντρωση στην αέρια φάση, ενώ των βαρύτερων στη σωματιδιακή.

ΣΧΗΜΑ 7.18 Ποσοστιαία συνεισφορά του κάθε μέλους ΠΑΥ στην αέρια και σωματιδιακή φάση.



Οι τιμές του $\log K_p$ για την μέση τιμή του κάθε μέλους ΠΑΥ υπολογίζονται και κυμαίνονται από -6 του Φλουορενίου που είναι το ελαφρύτερο μέλος, μέχρι -0,216 του Ινδενο- πυρενίου που είναι από τα βαρύτερα μέλη που εξετάζονται. Οι τιμές των τάσεων ατμών επιλεγμένων ΠΑΥ προσαρμόστηκαν στους 25°C που θεωρείται η μέση θερμοκρασία των δειγματοληψιών του δημοσίου κτιρίου.

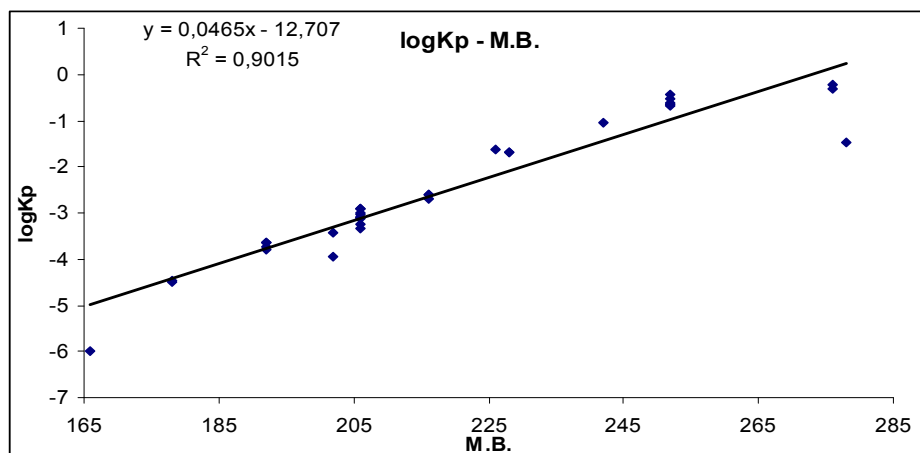
Πίνακας 7.20 Οι λογάριθμοι του συντελεστή K_p ($m^3/\mu g$) για την μέση τιμή του κάθε μέλους ΠΑΥ (όπου υπάρχει κενό αφορά περιπτώσεις όπου δεν ήταν δυνατός ο υπολογισμός του K_p λόγω μηδενικών συγκεντρώσεων στην αέρια ή την σωματιδιακή φάση), καθώς και οι διορθωμένες τιμές $\log P_L^0$ επιλεγμένων ΠΑΥ για τους 25°C.

ΠΑΥ	$\log K_p$	$\log P_L^0$ (25°C)
Fl	-6,000	-2,508
Phe	-4,493	-3,272
An	-4,476	-3,296
C1-Phe	-3,787	
C2-Phe	-3,726	
C3-Phe	-3,650	
C4-Phe	-3,646	
3,6 DMP	-3,335	
2,6 DMP	-3,119	
2,7 DMP	-3,084	

1,3/2,10/3,9/3,10 DMP	-3,043	
1,6/2,9 DMP	-3,086	
Fluo	-3,946	-4,280
2,3 DMP	-2,995	
1,9/4,9 DMP	-2,898	
1,7 DMP	-2,914	
1,8 DMP	-3,251	
Py	-3,432	-4,468
Me-Py/fluo	-2,698	
Me-Py/fluo	-2,614	
Me-Py/fluo	-2,588	
4(H)-CY	-1,627	
B[a]A	-1,689	-5,686
Chr/T	-1,701	-5,760
C1-Chr	-1,045	
B [b]F	-0,442	-6,794
B [k]F	-0,621	-6,804
B [b/j/k]F	-0,642	
B[e]P	-0,541	-7,040
B[a]P	-0,676	-6,996
Per		
Anthr		
IP	-0,216	
DBA	-0,306	
B [ghi]P	-1,459	

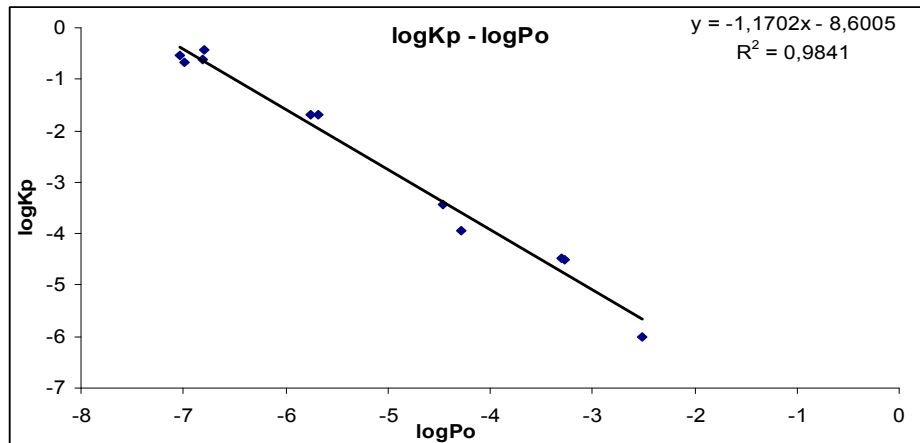
Από την ευθεία γραμμικής παλινδρόμησης του γραφήματος του $\log K_p$ ως προς το μοριακό βάρος του κάθε ΠΑΥ προκύπτει ισχυρός συντελεστής συσχέτισης ($R^2 = 0,9015$), όπως και από το γράφημα του $\log K_p$ ως προς το $\log P_L^0$ επιλεγμένων ΠΑΥ ($R^2 = 0,9841$).

ΣΧΗΜΑ 7.19 Ευθεία γραμμικής παλινδρόμησης του $\log K_p$ ως προς το μοριακό βάρος του κάθε μέλους ΠΑΥ του δημοσίου κτιρίου



Η ευθεία γραμμικής παλινδρόμησης του $\log K_p$ ως προς τον $\log P^0_L$ είχε κλίση m_r και τεταγμένη επί της αρχής b_r είχαν τιμές $-1,1702$ και $-8,6005$ αντίστοιχα. Το m_r ήταν αρκετά κοντά στο -1 , στην τιμή που προβλέπει η θεωρητική προσέγγιση αέριας – σωματιδιακής κατανομής στην κατάσταση ισορροπίας (Pankow, 1994).

ΣΧΗΜΑ 7.20 Ευθεία γραμμικής παλινδρόμησης του $\log K_p$ ως προς τον $\log P^0$ επιλεγμένων μελών ΠΑΥ του δημοσίου κτιρίου και οι τιμές m_r , b_r και R^2 .



7.4 ΚΤΙΡΙΟ ΙΔΙΩΤΙΚΗΣ ΕΤΑΙΡΙΑΣ

Το κτίριο αυτό παρουσιάζει αρκετά κοινά χαρακτηριστικά με αυτό της δημόσιας υπηρεσίας. Βρίσκονται σε διπλανά κτίρια και έχουν σχεδόν τις ίδιες λειτουργίες. Οι δειγματοληψίες έγιναν μόνο σε εσωτερικούς χώρους του υπογείου, ισόγειου, 1^{ου}, 3^{ου} και 5ου ορόφου και συλλέχθηκαν μόνο αέρια δείγματα. Διήρκεσαν 2-3 ώρες και αντλήθηκαν 66,4 με 83,3 m³ αέρα.

7.4.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ

Από τον πίνακα των συγκεντρωτικών αποτελεσμάτων είναι φανερή μια αυξητική τάση στους συνολικούς ΠΑΥ από τον 5^ο (52,67 ng/m³) όροφο προς το ισόγειο (158,74 ng/m³).

Πίνακας 7.21 Συνολικές συγκεντρώσεις των αέριων ΠΑΥ σε κάθε όροφο του κτιρίου της ιδιωτικής εταιρίας και ο μέσος όρος τους.

Όροφος δειγματοληψίας	Υπόγειο	Ισόγειο	1 ^{ος} Όροφος	3 ^{ος} Όροφος	5 ^{ος} Όροφος	Μέσος Όρος
Συγκέντρωση ΣΠΑΥ (ng/m ³)	158,74	111,70	105,35	89,54	52,67	104,95

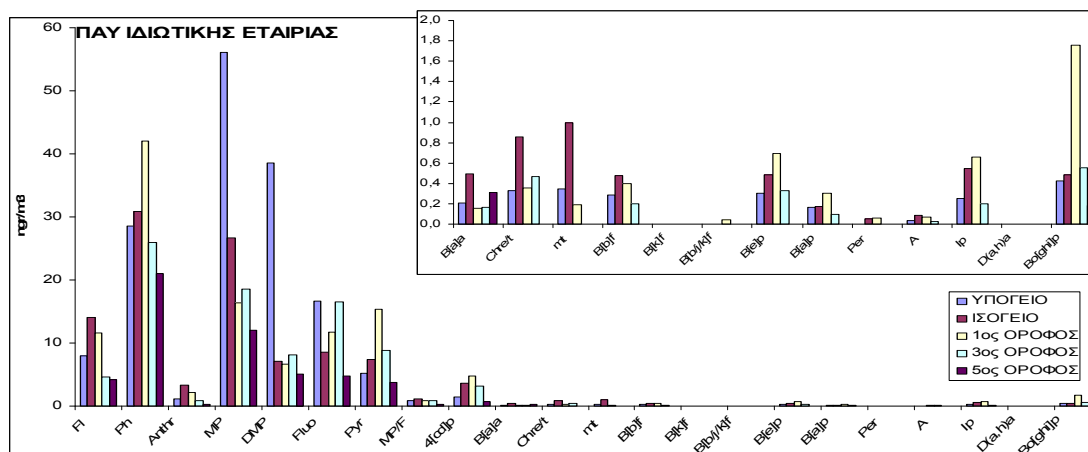
Πίνακας 7.22 Αναλυτικές συγκεντρώσεις σε ng/m³ του κάθε μέλους ΠΑΥ στους χώρους του κτιρίου ιδιωτικής εταιρίας στην αέρια φάση και ο μέσος όρος των τιμών.

ΜΕΛΟΣ ΠΑΥ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (ng/m ³)					
	Υπόγειο	Ισόγειο	1 ^{ος} όροφος	3 ^{ος} όροφος	5 ^{ος} όροφος	Μέσος Όρος
Fl	7,90	14,12	11,62	4,64	4,14	8,48
Phe	28,52	30,94	41,96	25,89	21,05	29,67
An	1,14	3,35	2,18	0,82	0,33	1,56
C1-Phe	12,08	6,82	4,34	3,60	2,88	5,94
C2-Phe	15,45	8,55	5,71	8,12	4,32	8,43
C3-Phe	15,13	5,30	3,34	2,73	2,51	5,80
C4-Phe	13,41	6,04	3,06	4,06	2,31	5,78
3,6 DMP	2,83	0,58	0,86	0,55	0,51	1,06
2,6 DMP	3,61	0,72	0,82	0,89	0,65	1,34
2,7 DMP	2,85	0,45	0,51	0,53	0,45	0,96
1,3/2,10/3,9/3,10	11,30	1,80	1,85	2,01	1,41	3,67
1,6/2,9 DMP	7,02	1,09	1,05	1,15	0,76	2,21
Fluo	16,67	8,52	0,77	16,52	4,73	9,44
1,7 DMP	5,02	1,37	0,77	1,63	0,59	1,87

2,3 DMP	2,07	0,41	0,38	0,45	0,25	0,71
1,9/4,9 DMP	2,46	0,36	0,24	0,42	0,25	0,74
1,8 DMP	1,36	0,26	0,24	0,56	0,15	0,51
Py	5,27	7,45	15,35	8,89	3,80	8,15
Me-Py/fluo	0,24	0,27	0,20	0,23	0,09	0,21
Me-Py/fluo	0,34	0,44	0,43	0,37	0,12	0,34
Me-Py/fluo	0,26	0,41	0,24	0,33	0,10	0,27
4(H)-CY	1,47	3,63	4,76	3,15	0,78	2,76
B[a]A	0,20	0,50	0,16	0,17	0,31	0,27
Chr/T	0,33	0,86	0,36	0,47	0,00	0,40
C1-Chr	0,34	0,99	0,19	0,00	0,00	0,31
B [b]F	0,29	0,48	0,40	0,20	0,00	0,27
B [k]F	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
B [b/j/k]F	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,01
B[e]P	0,31	0,49	0,69	0,33	0,00	0,36
B[a]P	0,16	0,18	0,30	0,10	0,00	0,15
Per	0,00	0,05	0,06	0,00	0,00	0,02
Anthr	0,04	0,09	0,07	0,03	0,00	0,05
IP	0,25	0,55	0,66	0,20	0,00	0,33
DBA	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
B [ghi]P	0,42	0,48	1,75	0,56	0,18	0,68
ΣΥΝΟΛΟ	158,74	111,70	105,35	89,54	52,67	104,95

Το μεγαλύτερο ποσοστό των ΠΑΥ καλύπτουν οι μικρού μοριακού βάρους ΠΑΥ (M.B. < 202) και ειδικά το Φαινανθρένιο και τα μόνο- και δι-μεθυλιωμένα παράγωγά του (65 % για τον μέσο όρο των ΠΑΥ). Τα μέλη ΠΑΥ μεταξύ των ορόφων, παρά την αυξητική τάση στους χαμηλότερους ορόφους, δεν παρουσιάζουν τεράστιες διακυμάνσεις με εξαίρεση τα μέθυλο- και ειδικά τα διμέθυλο-Φαινανθρένια του υπογείου που εμφανίζουν πολλαπλάσιες συγκεντρώσεις σε σχέση με αυτά των υπόλοιπων ορόφων. Το γεγονός αυτό πιθανώς οφείλεται και εδώ, όπως και στο κτίριο της Δ.Υ., στην ύπαρξη πετρελαιοειδών και λαδιών λόγω συγκεκριμένων λειτουργιών που λαμβάνουν χώρα ειδικά στο υπόγειο.

ΣΧΗΜΑ 7.21 Οι συγκεντρώσεις των μελών ΠΑΥ στους ορόφους της ιδιωτικής εταιρίας.



7.5 ΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΟΙ ΛΟΓΟΙ

Για την εκτίμηση των πηγών των ΠΑΥ υπολογίστηκαν διάφοροι διαγνωστικοί λόγοι για τους χώρους (εσωτερικούς και εξωτερικούς) όπου ελήφθησαν δείγματα στη σωματιδιακή φάση.

Πίνακας 7.23 Τιμές μερικών βασικών διαγνωστικών λόγων για τη σωματιδιακή φάση στους εσωτερικούς χώρους του Π.Κ., ο μέσος όρος και το εύρος τιμών τους.

	ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ Π.Κ.						
	ΠΤ-Δ	ΚΥΛ	ΠΡΥΤ	ΓΡΑΜ	Ε305	Μ.Ο.	ΕΥΡΟΣ
an/(an+ph)	0,15	0,19	0,14	0,11	0,13	0,15	0,12-0,15
fl/(fl+py)	0,71	0,45	0,54	0,62	0,46	0,56	0,45-0,71
BaA/(BaA+Cry)	0,21	0,29	0,31	0,29	0,29	0,28	0,21-0,31
Ip/(Ip+BghiP)	0,35	0,55	0,42	0,49	0,46	0,45	0,35-0,55
CPAHs/TPAHs	0,64	0,58	0,66	0,58	0,48	0,59	0,48-0,67
BeP/(BaP+BeP)	0,88	0,54	0,77	0,64	0,69	0,71	0,54-0,88
MP/P	1,88	2,39	0,48	1,79	0,75	1,46	0,49-2,39

Ο λόγος an/(an+ph) για το εσωτερικό των χώρων του Π.Κ. έχει εύρος τιμών από 0,12 έως 0,15. Έτσι σημαντικό μέρος έχουν οι πυρογενούς προέλευσης ΠΑΥ (<0,10), χωρίς να αποκλείεται όμως και η ύπαρξη αρκετών πετρογενών ΠΑΥ (>0,10). Όσον αφορά τον λόγο fl/(fl+py) το εύρος τιμών 0,45 με 0,71 μαρτυράει πηγές από υγρά καύσιμα (0,40 – 0,50), καύσης οργανικής ύλης, όπως ξύλων, χόρτων ή κάρβουνου (> 0,50), αλλά και καπνού τσιγάρων (0,48). Ο λόγος BaA/(BaA+Cry) με εύρος τιμών 0,21 – 0,31 είναι πολύ κοντά στην τιμή 0,28 που προκύπτει από τα τσιγάρα και εντός του φάσματος 0,20 με 0,35 που δηλώνει πηγές από πετρέλαιο ή καύσεις. Το Ip/(Ip+BghiP) με εύρος 0,35 με 0,55 είναι εντός του φάσματος 0,24 με 0,40 από εκπομπές οχημάτων αλλά και του 0,20 με 0,50 από υγρά ορυκτά καύσιμα (πετρέλαιο οχημάτων και ακατέργαστο πετρέλαιο), ενώ τιμές πάνω από 0,50 (κυκλικείο) υποδεικνύουν καύση ξύλου, χόρτων και κάρβουνου. Ο λόγος των κυριότερων μη μεθυλιωμένων προς τα συνολικά ΠΑΥ έχει τιμές από 0,48 ως 0,67 και μέσο όρο 0,59 αρκετά κοντά στην τιμή 0,51 για καταλυτικά αυτοκίνητα. Ο λόγος BeP/(BaP+BeP) 0,54-0,88 ενδεικτικός για σωματίδια αστικών περιοχών. Οι μικρότερες τιμές του λόγου παρατηρήθηκαν στους χώρους του κυλικείου και της γραμματείας που έχουν

να κάνουν με υψηλότερες συγκεντρώσεις από 'φρέσκα' BaP από τον καπνό τσιγάρων. Τέλος το MP/P με τιμές μεταξύ 0,49 και 2,39 υποδεικνύει πιθανό προϊόντων ανάφλεξης από καταλυτικά οχήματα (2,16) (Rogge et al., 1993a) και καπνού τσιγάρων (< 1,35) (Rogge et al., 1994).

Πίνακας 7.24 Τιμές μερικών βασικών διαγνωστικών λόγων για τη σωματιδιακή φάση στους εσωτερικούς χώρους των τριών οικιών, ο μέσος όρος και το εύρος τιμών τους, καθώς και ο μέσος όρος όλων των χώρων του κτιρίου και ξεχωριστά του υπογείου.

	ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ ΟΙΚΙΩΝ					Δ.Υ.	
	ΟΙΚΙΑ1	ΟΙΚΙΑ2	ΟΙΚΙΑ3	Μ.Ο.	ΕΥΡΟΣ	Μ.Ο.	ΥΠΟΓ
an/(an+ph)	0,05	0,05	0,09	0,06	0,05-0,09	0,04	
fl/(fl+py)	0,53	0,52	0,50	0,52	0,50-0,53	0,60	0,70
BaA/(BaA+Cry)	0,24	0,28	0,30	0,27	0,24-0,30	0,20	0,14
Ip/(Ip+BghiP)	0,40	0,37	0,37	0,38	0,37-0,40	0,38	0,33
CRAHs/TRAHs	0,75	0,79	0,60	0,72	0,75-0,79	0,40	0,18
BeP/(BaP+BeP)	0,67	0,70	0,37	0,58	0,37-0,70	0,62	0,63
MP/P	0,68	0,67	1,38	0,91	0,63-1,38	3,18	5,08

Στο εσωτερικό των σπιτιών ο λόγος an/(an+ph) υποδεικνύει την κυριαρχία πετρογενών πηγών προέλευσης έναντι των πυρογενών. Το fl/(fl+py) υποδηλώνει πηγές από υγρά καύσιμα και ειδικά ο λόγος στην οικία 3 είναι πολύ κοντά στο 0,48 για τον καπνό τσιγάρων. Για τους λόγους BaA/(BaA+Cry) και Ip/(Ip+BghiP) ισχύει ότι και για το Π.Κ.. Ο λόγος CRAHs/TRAHs 0,75 – 0,79 φανερώνει κυρίως ΠΑΥ προϊόντα ανάφλεξης, αλλά και αρκετά σημαντικό μέρος και πετρογενών ΠΑΥ. Ο λόγος BeP/(BaP+BeP) είναι ενδεικτικός για σωματίδια αστικών περιοχών (Gogou et al., 1996). Επιπλέον η οικία 3 εμφανίζει ιδιαίτερα χαμηλή τιμή, λόγω της ύπηρεξης αυξημένων ποσοτήτων BaP από τον καπνό τσιγάρων, όπως και στην περίπτωση του κυλικείου. Τέλος ο λόγος MP/P φανερώνει πιθανώς ΠΑΥ από ανάφλεξη και από καπνό τσιγάρων.

Για το κτίριο της Δ.Υ. το λόγος an/(an+ph) 0,40 δείχνει την κυριαρχία πετρελαϊκών ΠΑΥ., το fl/(fl+py) (= 0,60) υγρά καύσιμα και καπνό τσιγάρου, καθώς και λιπαντικά μηχανής για το υπόγειο (=0,70). Για τους λόγους BaA/(BaA+Cry) και Ip/(Ip+BghiP) ισχύει ότι και για το Π.Κ.. Ο λόγος των CRAHs/TRAHs 0,75 – 0,79 φανερώνει εκτός των ΠΑΥ από πηγές καύσης και συνεισφορά πετρογενών ΠΑΥ ,

ενώ ο λόγος BeP/(BaP+BeP) 0,62 – 0,63 φανερώνει αστικά σωματίδια (<0,70 , Gogou et al., 1996). Τέλος τα MP/P είναι ενδεικτικά για υγρά καύσιμα.

Πίνακας 7.25 Τιμές μερικών βασικών διαγνωστικών λόγων για τη σωματιδιακή φάση στους εσωτερικούς χώρους του Π.Κ, ο μέσος όρος και το εύρος τιμών τους.

	ΕΞΩΤΕΡΙΚΟ Π.Κ.					
	ΠΤ-Δ	ΚΥΛ	ΠΡΥΤ	ΓΡΑΜ	Μ.Ο.	ΕΥΡΟΣ
an/(an+ph)	0,13	0,13	0,10	0,07	0,11	0,07-0,13
fl/(fl+py)	0,52	0,75	0,52	0,68	0,62	0,52-0,75
BaA/(BaA+Cry)	0,20	0,27	0,31	0,21	0,25	0,20-0,31
Ip/(Ip+BghiP)	0,46	0,39	0,42	0,45	0,43	0,39-0,46
CPAHs/TPAHs	0,81	0,65	0,50	0,68	0,66	0,50-0,81
BeP/(BaP+BeP)	0,83	0,80	0,78	0,77	0,79	0,77-0,83
MP/P	0,75	1,38	0,50	1,16	0,95	0,50-1,13

Όσον αφορά τους εξωτερικούς χώρους του Π.Κ. οι τέσσερις πρώτοι διαγνωστικοί λόγοι υποδεικνύουν πηγές όπως των εσωτερικών. Ο λόγος των CPAHs/TPAHs φανερώνει εκτός από ΠΑΥ από πηγές ανάφλεξης και πολύ σημαντικό μέρος πετρογενών ΠΑΥ, ενώ η τιμή BeP/(BaP+BeP) (0,77 – 0,83) είναι ξανά ενδεικτική για αστικά σωματίδια, αν και λίγο αυξημένη σε σχέση με τον αντίστοιχο του εσωτερικού, πιθανώς λόγω της έλλειψης καπνού τσιγάρου. Για το λόγο MP/P ισχύει ότι για τον αντίστοιχο του εσωτερικού.

Πίνακας 7.26 Τιμές μερικών βασικών διαγνωστικών λόγων για τη σωματιδιακή φάση στους εσωτερικούς χώρους των τριών οικιών, ο μέσος όρος και το εύρος τιμών τους.

	ΕΞΩΤΕΡΙΚΟ ΟΙΚΙΩΝ				
	ΟΙΚΙΑ 1	ΟΙΚΙΑ 2	ΟΙΚΙΑ 3	Μ.Ο.	ΕΥΡΟΣ
an/(an+ph)	0,09	0,09	0,05	0,07	0,05-0,09
fl/(fl+py)	0,53	0,52	0,61	0,55	0,50-0,61
BaA/(BaA+Cry)	0,23	0,23	0,00	0,23	0,24-0,28
Ip/(Ip+BghiP)	0,40	0,34	0,52	0,42	0,33-0,52
CPAHs/TPAHs	0,76	0,73	0,54	0,67	0,54-0,76
BeP/(BaP+BeP)	0,67	0,84	0,75	0,75	0,67-0,84
MP/P	0,70	0,78	0,51	0,66	0,51-1,70

Τέλος για τους εξωτερικούς χώρους των τριών οικιών ισχύει περίπου ότι για τους αντίστοιχους εσωτερικούς, οι ΠΑΥ δηλαδή προέρχονται από παρόμοιες πηγές. Ο λόγος $BeP/(BaP+BeP)$ ήταν διπλάσιος στο εξωτερικό της οικίας 3 απ' ότι στο εσωτερικό (αν και πάλι στα πλαίσια των αστικών προτύπων) γεγονός το οποίο ενισχύει την άποψη ότι το BaP είναι ένας αξιόπιστος δείκτης για την ύπαρξη καπνού τσιγάρων.

8 ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

8.1 ΚΤΙΡΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΚΡΗΤΗΣ

8.1.1 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΕΡΙΑΣ ΦΑΣΗΣ

Οι συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων στο σύνολο των δύο φάσεων κυμάνθηκαν μεταξύ 640,50 και 5886,26 ng/m³ για τους εσωτερικούς χώρους και από 159,34 έως 917,27 ng/m³ για τους χώρους του αντίστοιχου εξωτερικού περιβάλλοντος. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις εμφανίζονται εντός και εκτός του κυλικείου.

Πίνακας 8.1 Οι συνολικές συγκεντρώσεις (αέρια και σωματιδιακή φάση) των κ-αλκανίων σε ng/m³ στους πέντε χώρους του Π.Κ. στο εσωτερικό και εξωτερικό περιβάλλον.

	ΠΤΕΡΥΓΑ Δ	ΚΥΛΙΚΕΙΟ	ΠΡΥΤΑΝΕΙΑ	ΓΡΑΜΜΑΤΕΙΑ	E-305
ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ	624,50	5886,26	854,61	3291,90	1812,78
ΕΞΩΤΕΡΙΚΟ	159,34	917,27	203,13	162,24	

8.1.2 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ

8.1.2.1 ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ

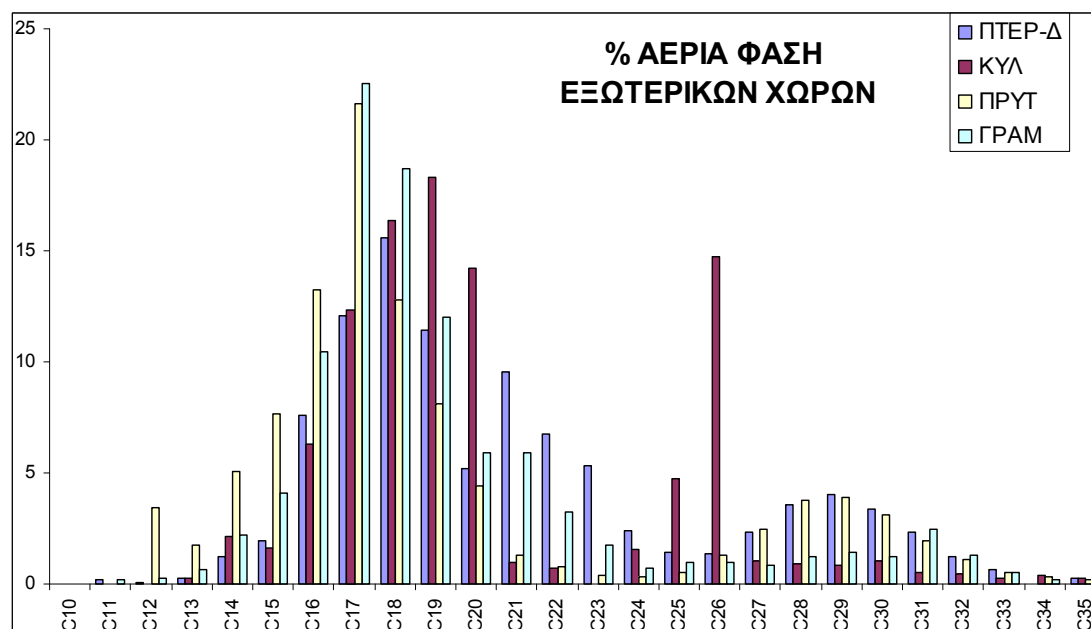
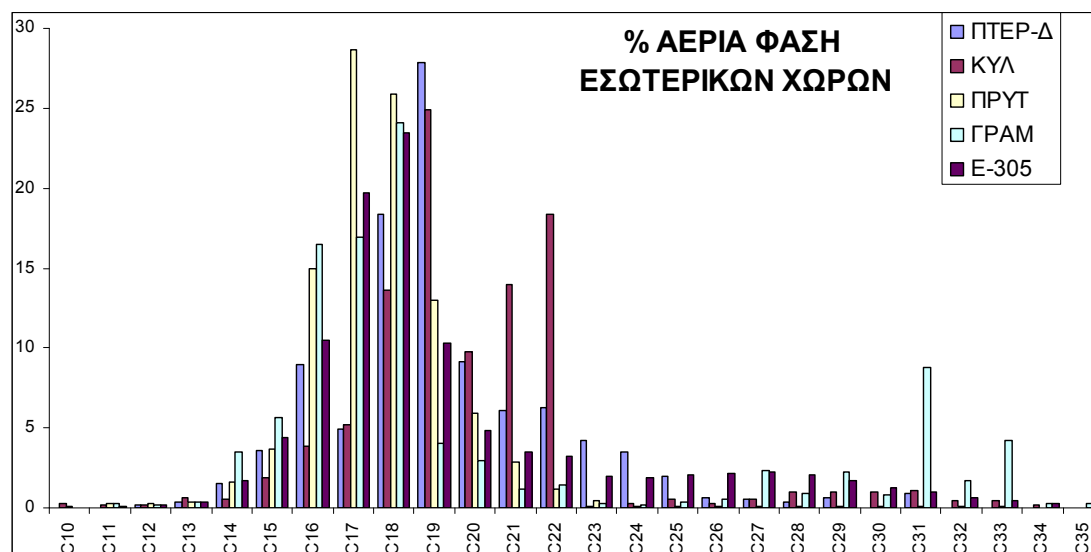
Τα κ-αλκάνια στην αέρια φάση στους εσωτερικούς χώρους έχουν συγκεντρώσεις από 189,74 (πτέρυγα Δ) έως 2359,5 ng/m³ (κυλικείο) και από 76,90 (γραμματεία) μέχρι 270,69 (κυλικείο) ng/m³ στους εξωτερικούς χώρους.

Πίνακας 8.2 Αναλυτικές και συνολικές συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων σε ng/m³ στην αέρια φάση των εσωτερικών και εξωτερικών χώρων του Π.Κ.

κ-Αλκάνια	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ (ng/m ³)								
	ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ					ΕΞΩΤΕΡΙΚΟ			
	ΠΤ.Δ	ΚΥΛ.	ΠΡΥΤ.	ΓΡΑΜ.	E-305	ΠΤ.Δ	ΚΥΛ.	ΠΡΥΤ.	ΓΡΑΜ.
C10	0,00	6,91	0,36	0,00	0,00	0	0,00	0	0,00
C11	0,00	4,63	1,43	3,72	0,66	0,27	0,00	0	0,13
C12	0,39	4,69	1,69	2,09	1,40	0,11	0,07	2,92	0,19
C13	0,70	15,20	2,34	5,15	2,31	0,28	0,64	1,47	0,49
C14	2,97	13,26	9,28	46,88	11,86	1,46	5,77	4,29	1,69
C15	6,74	47,17	21,81	76,71	29,80	2,35	4,32	6,54	3,13
C16	17,00	97,85	88,15	222,62	71,61	9,11	17,09	11,27	8,06
C17	9,26	132,90	169,45	229,09	135,00	14,49	33,42	18,41	17,35
C18	34,78	346,12	152,71	325,94	160,18	18,71	44,28	10,86	14,39
C19	52,85	632,77	76,92	53,94	70,37	13,69	49,62	6,88	9,22
C20	17,38	246,82	34,67	40,10	33,27	6,19	38,45	3,75	4,56
C21	11,61	353,81	17,08	16,15	24,16	11,42	2,71	1,12	4,54
C22	11,92	465,92	6,77	19,18	22,09	8,08	1,97	0,65	2,48
C23	8,04	1,46	2,84	3,59	13,29	6,39	0,00	0,35	1,36
C24	6,65	6,28	0,75	1,83	13,07	2,85	4,30	0,26	0,57
C25	3,73	13,41	0,43	4,48	13,92	1,68	12,78	0,46	0,75
C26	1,12	6,81	0,37	7,19	14,63	1,62	39,93	1,12	0,75
C27	1,02	13,48	0,51	31,99	15,20	2,80	2,88	2,09	0,67
C28	0,74	24,92	0,58	11,63	14,36	4,26	2,52	3,19	0,94
C29	1,19	24,83	0,64	30,55	11,75	4,85	2,24	3,30	1,09
C30	0,00	23,93	0,50	11,23	8,82	4,08	2,75	2,66	0,94
C31	1,66	27,25	0,60	118,01	6,61	2,80	1,38	1,63	1,89
C32	0,00	12,01	0,41	23,54	4,07	1,51	1,18	0,91	0,99
C33	0,00	11,57	0,30	57,34	2,81	0,81	0,65	0,45	0,42
C34	0,00	5,15	0,18	3,79	1,58	0,00	1,09	0,29	0,16
C35	0,00	0,00	0,18	3,99	1,00	0,34	0,64	0,19	0,16
ΣΥΝΟΛΟ	189,74	2539,15	590,94	1350,72	683,84	119,88	270,69	85,07	76,90

Από τα παρακάτω γραφήματα των ποσοστιαίων συνεισφορών του κάθε κ-αλκανίου στην συνολική συγκέντρωση τα μεγαλύτερα ποσοστά εμφανίζουν τα αλκάνια με 16 έως 19 άτομα άνθρακα για τους εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους με ποσοστά αντίστοιχα 48-82 % και 47-64 %. Τη μεγαλύτερη συγκέντρωση είχαν στο εσωτερικό οι C₁₉ στην πτέρυγα-Δ και το κυλικείο, το C₁₇ στην πρυτανεία και το C₁₈ στην E-305, ενώ στο εξωτερικό το C₁₆ για την πρυτανεία, το C₁₇ για την γραμματεία, το C₁₈ για την πτέρυγα Δ και το C₁₉ για το κυλικείο. Επίσης στους εξωτερικούς χώρους της πτέρυγας Δ και της πρυτανείας υπάρχουν σχετικά αυξημένες συγκεντρώσεις στα μέλη των αλκανίων γύρω από το C₂₉.

ΣΧΗΜΑΤΑ 8.1 Ποσοστιαίες συνεισφορές των κ-αλκανίων αέριας φάσης για τους πέντε εσωτερικούς και τους τέσσερις εξωτερικούς χώρους του Π.Κ.



8.1.2.2 ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΦΑΣΗ

Στη σωματιδιακή φάση πάλι την υψηλότερη συγκέντρωση στο εσωτερικό έχουν τα κ-αλκάνια του κυλικείου ($3347,11 \text{ ng/m}^3$), ενώ την χαμηλότερη της πρυτανείας ($263,67 \text{ ng/m}^3$) και στους εξωτερικούς χώρους την υψηλότερη έχει το κυλικείο ($646,58$) και την χαμηλότερη η πτέρυγα Δ ($39,46 \text{ ng/m}^3$). Οι συγκεντρώσεις αυτές είναι συγκρίσιμες με άλλων εργασιών για σωματίδια αστικών περιοχών όπως

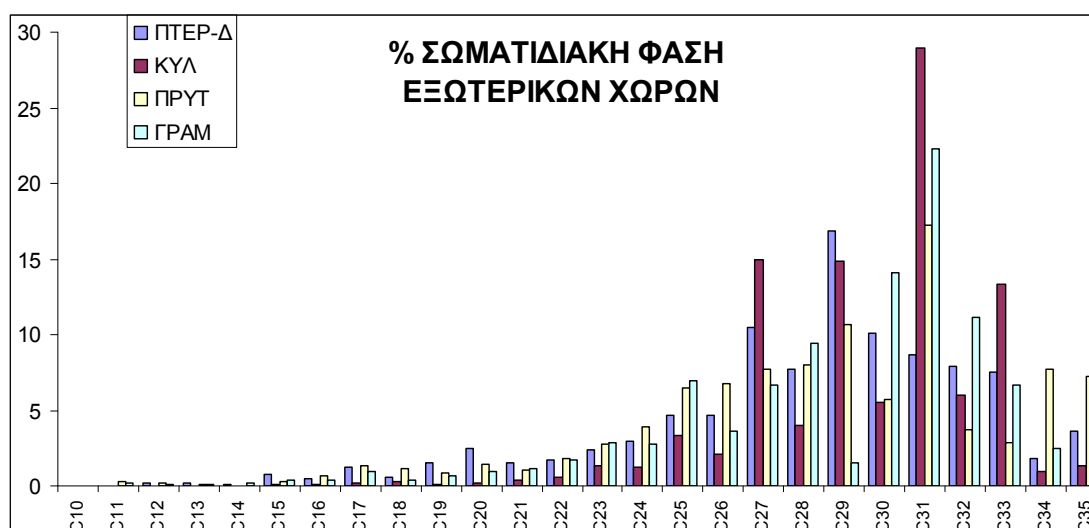
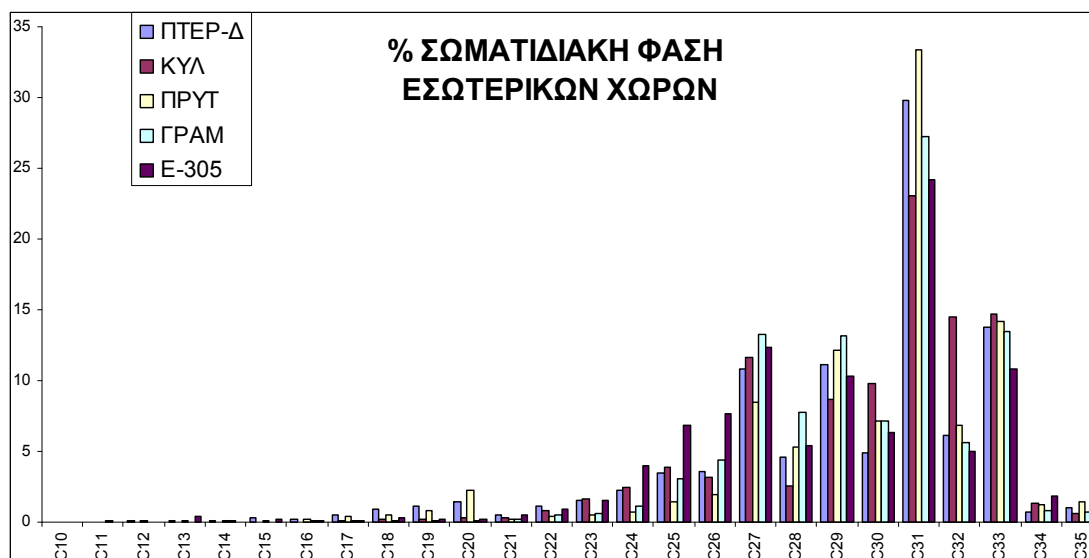
της Gogou et al., 1996 με εύρος 75,9 – 316,5 ή των Kalaitzoglou et al., 2004 για τις αστικές περιοχές της Κοζάνης και της Φλώρινας με τιμές 66 και 71 ng/m³ αντίστοιχα. Για τα σωματίδια εσωτερικού το εύρος τιμών της παρουσίας εργασίας ταυτίζεται σε μεγάλο βαθμό με αυτό που υπολογίστηκε για εσωτερικούς χώρους καπνιζόντων από 371,7 έως 2789,6 ng/m³ από τους Kavouras et al., 1998

Πίνακας 8.3 Αναλυτικές και συνολικές συγκεντρώσεις των μελών αλκανίων σε ng/m³ στην σωματιδιακή φάση των εσωτερικών και εξωτερικών χώρων του Π.Κ.

ΑΛΚΑΝΙΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ (ng/m ³)								
	ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ					ΕΞΩΤΕΡΙΚΟ			
	ΠΤ.Δ	ΚΥΛ.	ΠΡΥΤ.	ΓΡΑΜ.	E-305	ΠΤ.Δ	ΚΥΛ.	ΠΡΥΤ.	ΓΡΑΜ.
C10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0	0,00
C11	0,00	0,12	0,00	2,09	0,00	0,00	0,20	0,29	0,18
C12	0,30	0,06	0,24	0,38	0,00	0,06	0,09	0,19	0,10
C13	0,57	0,25	0,15	0,28	3,96	0,09	0,07	0,07	0,10
C14	0,25	0,25	0,17	1,33	0,00	0,06	0,09	0,00	0,19
C15	1,37	1,03	0,29	0,50	2,12	0,32	0,84	0,38	0,32
C16	0,75	1,37	0,51	1,05	1,12	0,18	0,69	0,77	0,30
C17	2,18	3,56	1,00	2,18	1,44	0,48	1,22	1,54	0,80
C18	3,94	6,68	1,44	2,70	3,27	0,22	1,55	1,33	0,32
C19	5,00	5,44	2,09	2,26	2,23	0,60	0,89	1,05	0,58
C20	6,05	8,71	6,04	2,51	1,78	0,97	1,09	1,73	0,77
C21	2,12	8,98	0,46	3,76	4,78	0,60	2,40	1,29	0,96
C22	5,03	28,33	1,02	10,57	9,88	0,67	3,99	2,19	1,49
C23	6,57	54,24	1,38	12,50	15,80	0,92	8,57	3,25	2,42
C24	9,58	82,70	1,99	21,20	40,39	1,17	7,90	4,60	2,37
C25	14,90	130,74	3,88	59,80	69,31	1,83	21,69	7,68	5,94
C26	15,72	105,96	5,24	84,45	78,28	1,83	13,81	8,04	3,12
C27	46,99	389,45	22,39	257,44	126,21	4,14	96,66	9,08	5,67
C28	20,13	83,83	14,08	150,69	55,28	3,03	25,63	9,42	8,08
C29	48,45	291,02	32,15	256,31	105,09	6,66	95,90	12,66	1,30
C30	21,32	328,99	18,88	138,25	64,04	4,00	35,94	6,80	12,04
C31	129,35	771,15	87,89	528,92	246,65	3,41	187,46	20,38	18,98
C32	26,60	486,17	18,01	109,73	50,71	3,10	38,81	4,43	9,47
C33	59,86	491,65	37,31	261,90	110,45	2,96	86,49	3,41	5,67
C34	3,24	44,49	3,28	15,58	18,29	0,73	6,19	9,18	2,10
C35	4,49	21,93	3,78	14,79	9,09	1,44	8,40	8,57	2,06
ΣΥΝΟΛΟ	434,76	3347,11	263,67	1941,18	1020,17	39,46	646,58	118,35	85,34

Το μεγαλύτερο ποσοστό κατέχουν τα αλκάνια C₂₇ με C₃₃ από 74 έως 88% των συνολικών εσωτερικών αλκανίων και από 56 μέχρι 88 % των εξωτερικών. Τις υψηλότερες συγκεντρώσεις παρουσιάζει κυρίως το αλκάνιο C₃₁

ΣΧΗΜΑΤΑ 8.2 Ποσοστιαίες συνεισφορές των κ-αλκανίων σωματιδιακής φάσης για τους πέντε εσωτερικούς και τους τέσσερις εξωτερικούς χώρους του Π.Κ.

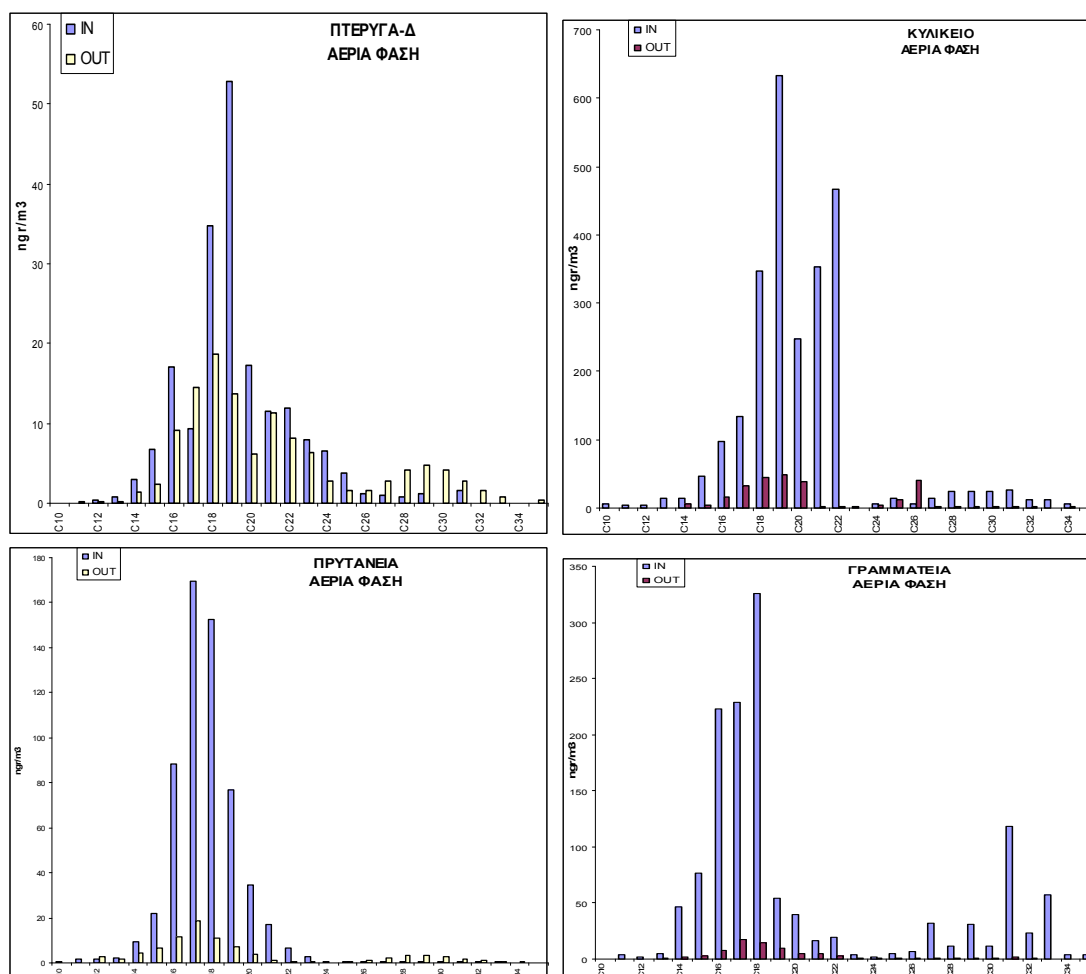


8.1.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΕΣΩΤΕΡΙΚΩΝ – ΕΞΩΤΕΡΙΚΩΝ ΧΩΡΩΝ

8.1.3.1 ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ

Από τα γραφήματα φαίνεται αρκετά καλή συμφωνία για τα κ-αλκάνια εντός και εκτός του κάθε χώρου του Π.Κ.. Αυτά που έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις στο εσωτερικό κάποιου χώρου έχουν υψηλές και στο αντίστοιχο εξωτερικό μέρος. Επίσης σε όλες τις περιπτώσεις τα αλκάνια στο εσωτερικό υπερέχουν έναντι αυτών του εξωτερικού, εκτός από τα βαρύτερα μέλη της πτέρυγας Δ και της πρυτανείας.

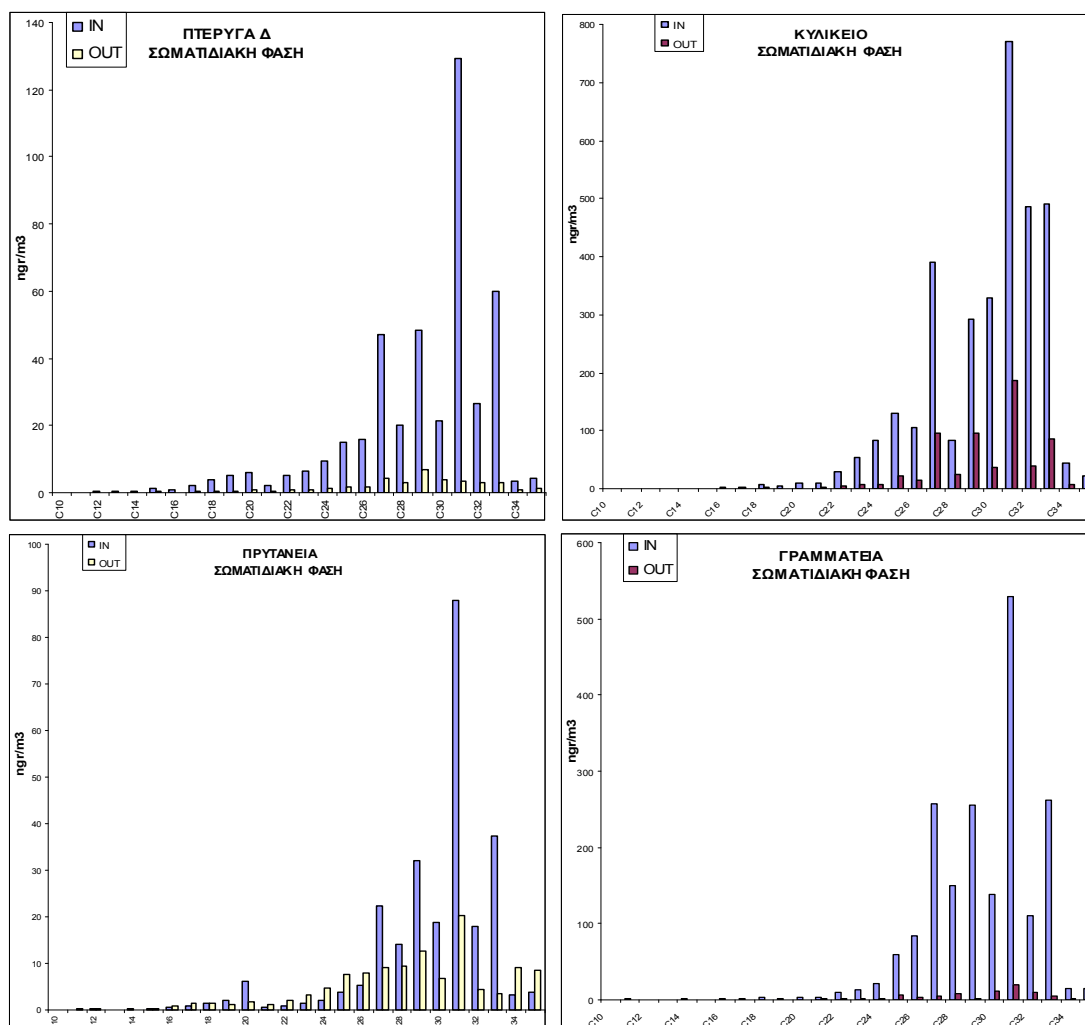
ΣΧΗΜΑΤΑ 8.3 Σύγκριση των συγκεντρώσεων των κ-αλκανίων μεταξύ των εσωτερικών και εξωτερικών χώρων για την αέρια φάση.



8.1.3.2 ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΦΑΣΗ

Στα σωματιδιακά αλκάνια υπάρχει επίσης συμφωνία μεταξύ εσωτερικών και εξωτερικών χώρων, όπως και στην περίπτωση των αέριων. Τα βαρύτερα μέλη που βρίσκονται σε μεγαλύτερη αφθονία στο εσωτερικό των χώρων βρίσκονται σε αντίστοιχη αφθονία και στο εξωτερικό. Επίσης τα μέλη των αλκανίων βρίσκονται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στα εσωτερικά των χώρων, εκτός από μερικά αλκάνια της πρυτανείας που εμφανίζουν την αντίθετη αναλογία.

ΣΧΗΜΑΤΑ 8.4 Σύγκριση των συγκεντρώσεων των κ-αλκανίων μεταξύ των εσωτερικών και εξωτερικών χώρων για την σωματιδιακή φάση.



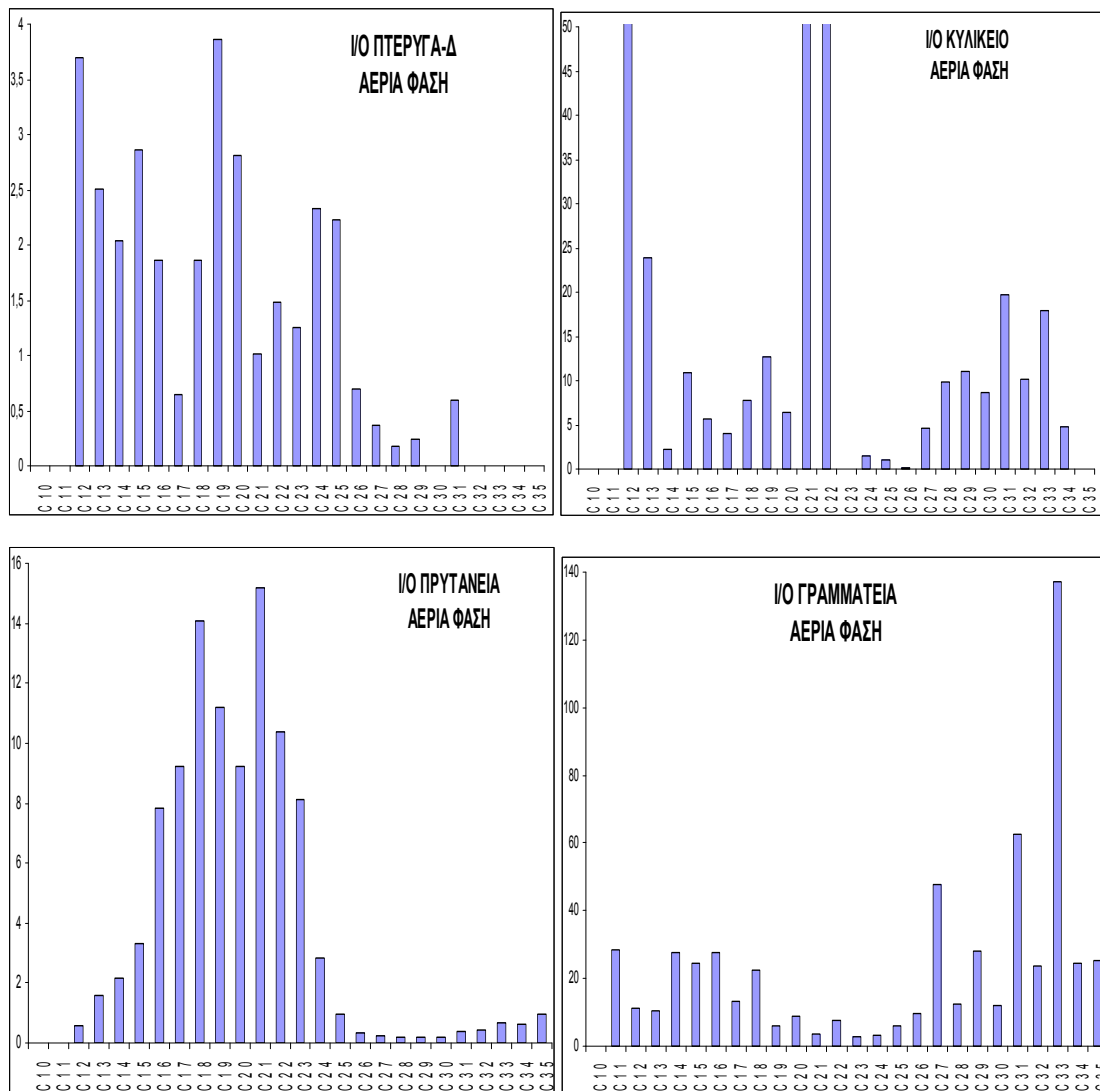
8.1.4 ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΛΟΓΟΥ I/O

8.1.4.1 ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ

Για την πτέρυγα Δ οι λόγοι των αλκανίων I/O δεν ξεπερνούν το τρία, εκτός από τα C₁₂ και C₁₉ με τιμές κοντά στο 4. Το σύνολο των αλκανίων στο εσωτερικό έχει συγκέντρωση μόλις 1,6 φορές μεγαλύτερη από αυτήν στο εξωτερικό. Στο κυλικείο όλα σχεδόν τα αλκάνια έχουν I/O αρκετά μεγαλύτερα του 3 και ειδικά τα C₁₂, C₂₁ και C₂₂ με τιμές αντίστοιχα 65, 131 και 236 αντίστοιχα. Στην πρυτανεία τα αλκάνια με 15 έως 24 άτομα άνθρακα έχουν λόγους I/O μεγαλύτερα του 3 με

μεγαλύτερους των C₁₈ (I/ O = 14) και C₂₁ (I/ O = 15). Τέλος στην γραμματεία όλα σχεδόν τα αλκάνια έχουν I/ O πολύ μεγαλύτερο του 3. Τον μεγαλύτερο λόγο έχει το C₃₃, ίσο με 137, ενώ τα συνολικά αλκάνια του εσωτερικού είναι 18 φορές περισσότερα από αυτά του εξωτερικού. Σε όλους λοιπόν τους εσωτερικούς χώρους, εκτός από την πτέρυγα Δ, η συγκέντρωση των αλκανίων της αέριας φάσης φαίνεται να καθορίζεται από εσωτερικές πηγές.

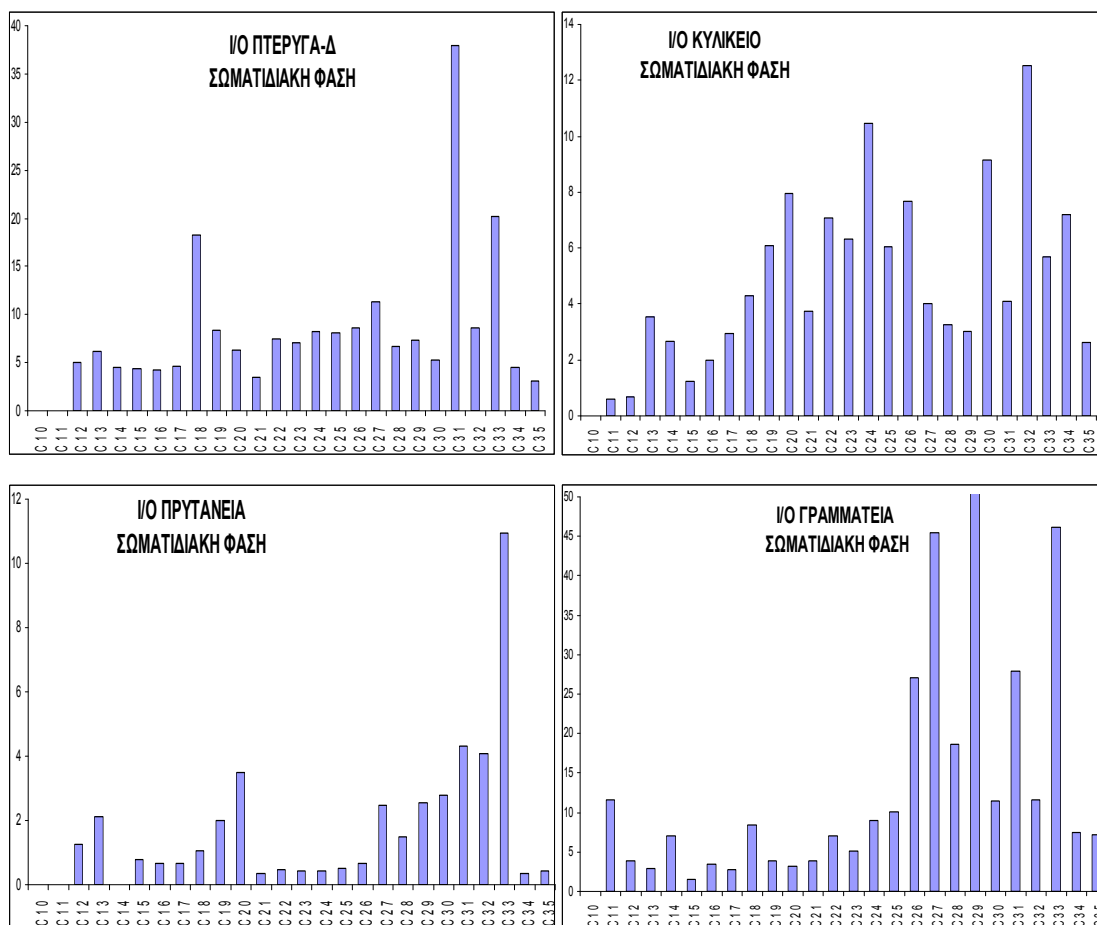
ΣΧΗΜΑΤΑ 8.5 Λόγοι I/O (indoor/ outdoor) για τα αλκάνια της αέριας φάσης. Για το κυκλικό τα C₁₂, C₂₁ και C₂₂ βγαίνουν εκτός κλίμακας με τιμές 65, 131, 236 αντίστοιχα.



8.1.4.2 ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΦΑΣΗ

Για τη σωματιδιακή φάση οι λόγοι I/ O των αλκανίων της πτέρυγας Δ είναι υψηλότεροι του 3 με εύρος από 3,11 έως 38 για το C₃₁. Στον χώρο του κυλκείου τα αλκάνια με ανθρακική αλυσίδα μεγαλύτερη των 17 ανθράκων έχουν I/ O μεγαλύτερο του 3 με μέγιστο στο C₃₂ με τιμή 12,6. Στην πρυτανεία δεν υπάρχει σημαντική διαφορά στις συγκεντρώσεις των αλκανίων εντός και εκτός του χώρου, αφού ο λόγος I/ O των συνολικών συγκεντρώσεων είναι 2,23. Τον μεγαλύτερο λόγο, ίσο με 10,9 έχει το C₃₃. Τέλος η γραμματεία έχει την πιο έντονη διαβάθμιση, με τα συνολικά αλκάνια στο εσωτερικό να έχουν 22,7 φορές μεγαλύτερη συγκέντρωση από αυτά του εξωτερικού. Τα μεγαλύτερα μέλη (C₂₆ μέχρι C₃₃) έχουν και τους υψηλότερους λόγους με το I/ O του C₂₉ ίσο με 198. Έτσι και για τα αλκάνια σωματιδιακής φάσης εσωτερικές πηγές καθορίζουν κυρίως τις συγκεντρώσεις τους στους εσωτερικούς χώρους.

ΣΧΗΜΑΤΑ 8.6 Λόγοι I/O (indoor/ outdoor) για τα αλκάνια της σωματιδιακής φάσης. Για την γραμματεία το C₂₉ βγαίνει εκτός κλίμακας με τιμή ίση με 198.



8.1.5 ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΜΕΤΑΞΥ ΑΕΡΙΑΣ - ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΦΑΣΗΣ

Από την εξίσωση υπολογίζονται οι τιμές του συντελεστή $\log K_p$ για το κάθε αλκάνιο, όπου αυτό είναι δυνατό, για όλους τους χώρους, εσωτερικούς και εξωτερικούς, όπου έγιναν μετρήσεις. Τα δεδομένα για τις τιμές $\log P^0$ για τα αλκάνια C₁₀ μέχρι C₂₉ είναι από τον Schwarzenbach et al, 1993, ενώ για τα υπόλοιπα αλκάνια C₃₀ με C₃₅ οι τιμές των $\log P^0$ υπολογίστηκαν βάσει της εξίσωσης από την ευθεία πολυωνυμικής παλινδρόμησης των πιο κοντινών αλκανίων C₂₄ με C₂₉ ως προς τα αντίστοιχα $\log P^0$.

Πίνακας 8.4 Τιμές των $\log K_p$ και $\log P^0$ του κάθε μέλους κ-αλκανίου για τους εσωτερικούς και τους εξωτερικούς χώρους του Π.Κ. Στα σημεία που υπάρχει κενό η συγκέντρωση του αλκανίου στην αέρια ή στη σωματιδιακή φάση είναι μηδέν.

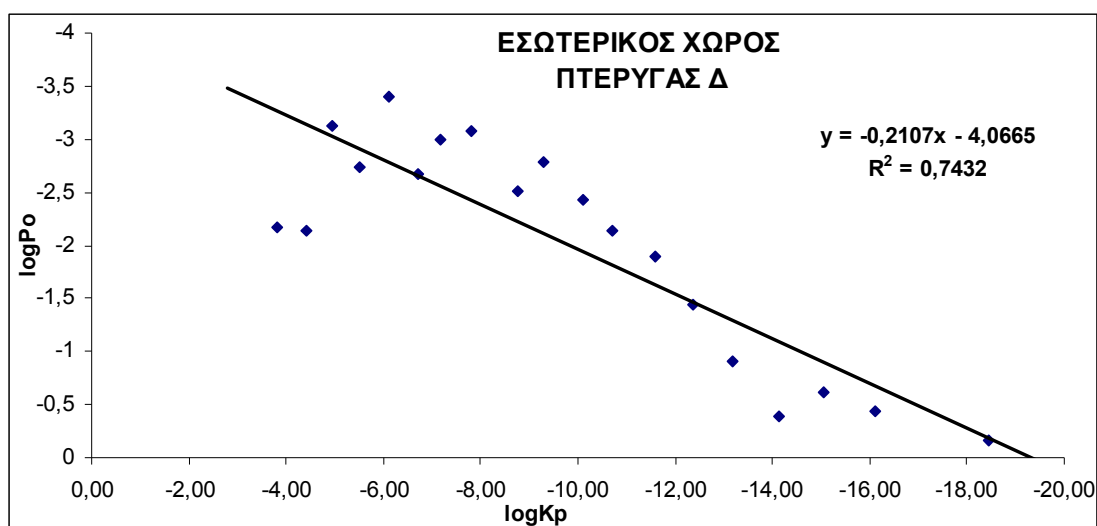
ΑΛΚΑ- ΝΙΑ	$\log P^0$	$\log K_p (m^3/\mu g)$								
		ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ					ΕΞΩΤΕΡΙΚΟ			
		ΠΤ.Δ	ΚΥΛ.	ΠΡΥΤ.	ΓΡΑΜ.	E305	ΠΤ.Δ	ΚΥΛ.	ΠΡΥΤ.	ΓΡΑΜ.
C10	-2,78									
C11	-3,29		-4,30		-2,22					-1,49
C12	-3,82	-2,17	-4,56	-2,37	-2,71		-2,33	-2,39	-3,05	-1,90
C13	-4,41	-2,14	-4,48	-2,73	-3,24	-1,78	-2,55	-3,46	-3,20	-2,33
C14	-4,94	-3,12	-4,42	-3,26	-3,51		-3,49	-4,30		-2,58
C15	-5,53	-2,74	-4,36	-3,40	-4,15	-3,16	-2,94	-3,21	-3,10	-2,62
C16	-6,11	-3,40	-4,55	-3,77	-4,29	-3,82	-3,78	-3,90	-3,03	-3,06
C17	-6,72	-2,68	-4,27	-3,76	-3,99	-3,98	-3,55	-3,94	-2,95	-2,96
C18	-7,18	-3,00	-4,41	-3,56	-4,05	-3,70	-4,01	-3,96	-2,78	-3,28
C19	-7,82	-3,07	-4,76	-3,09	-3,34	-3,51	-3,43	-4,25	-2,69	-2,83
C20	-8,77	-2,51	-4,15	-2,29	-3,17	-3,28	-2,88	-4,05	-2,21	-2,40
C21	-9,28	-2,79	-4,29	-3,10	-2,60	-2,71	-3,35	-2,56	-1,81	-2,30
C22	-10,10	-2,43	-3,91	-2,35	-2,23	-2,36	-3,15	-2,20	-1,34	-1,85
C23	-10,72	-2,14	-1,13	-1,84	-1,42	-1,94	-2,91		-0,90	-1,38
C24	-11,59	-1,89	-1,57	-1,10	-0,90	-1,52	-2,46	-2,24	-0,62	-1,01
C25	-12,35	-1,45	-1,71	-0,58	-0,84	-1,31	-2,03	-2,27	-0,64	-0,73
C26	-13,17	-0,90	-1,50	-0,38	-0,90	-1,28	-2,02	-2,97	-1,01	-1,01
C27	-14,12	-0,39	-1,23	0,11	-1,06	-1,09	-1,90	-0,98	-1,23	-0,70
C28	-15,06	-0,62	-2,17	-0,14	-0,85	-1,43	-2,22	-1,50	-1,40	-0,69
C29	-16,11	-0,44	-1,63	0,17	-1,04	-1,06	-1,93	-0,87	-1,29	-1,55
C30	-17,25		-1,56	0,04	-0,88	-1,15	-2,08	-1,39	-1,46	-0,52
C31	-18,44	-0,16	-1,24	0,64	-1,31	-0,44	-1,98	-0,37	-0,77	-0,63
C32	-19,69		-1,09	0,12	-1,30	-0,92	-1,76	-0,99	-1,18	-0,64
C33	-21,01		-1,07	0,57	-1,31	-0,42	-1,51	-0,38	-0,99	-0,49
C34	-22,40		-1,76	-0,27	-1,35	-0,95	0,14	-1,75	-0,36	-0,49
C35	-23,86			-0,21	-1,40	-1,05	-1,44	-1,39	-0,22	-0,51

Από τα διαγράμματα $\log K_p - \log P^0$ (Σχήμα 8.7) για το εσωτερικό της πτέρυγας Δ, ενώ για όλους τους υπόλοιπους χώρους ισχύουν παρόμοια διαγράμματα, για το εσωτερικό και εξωτερικό των χώρων του Π.Κ. και την ευθεία γραμμικής παλινδρόμησης για το καθένα προέκυψαν οι τιμές για τις κλίσεις m_r , τις τεταγμένες επί της αρχής b_r και τους συντελεστές συσχέτισης R^2 . Καταρχήν οι τιμές R^2 φανερώσουν αρκετά καλή συσχέτιση, αφού κυμαίνονται από 0,5313 ως 0,7586, με μέσο όρο το 0,6772. Οι κλίσεις όμως, με τιμές από -0,1244 ως -0,2269, απέχουν πολύ από την τιμή ισορροπίας -1 όπως εξέφρασε ο Pankow το 1994.

Πίνακας 8.5 Οι κλίσεις m_r , οι τεταγμένες επί της αρχής b_r και οι συντελεστές συσχέτισης R^2 της ευθείας γραμμικής παλινδρόμησης του $\log K_p - \log P_L$ για τους εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους του Π.Κ.

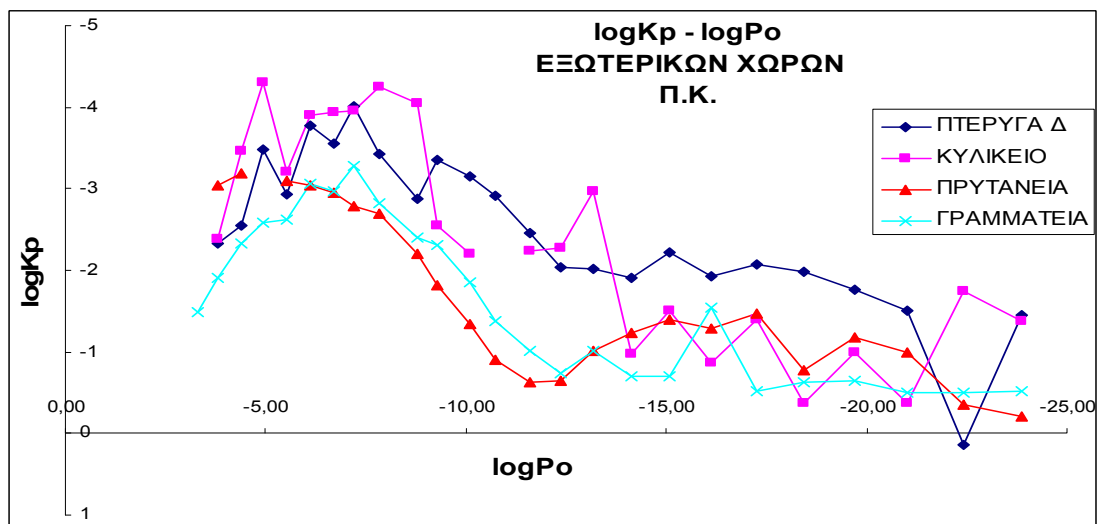
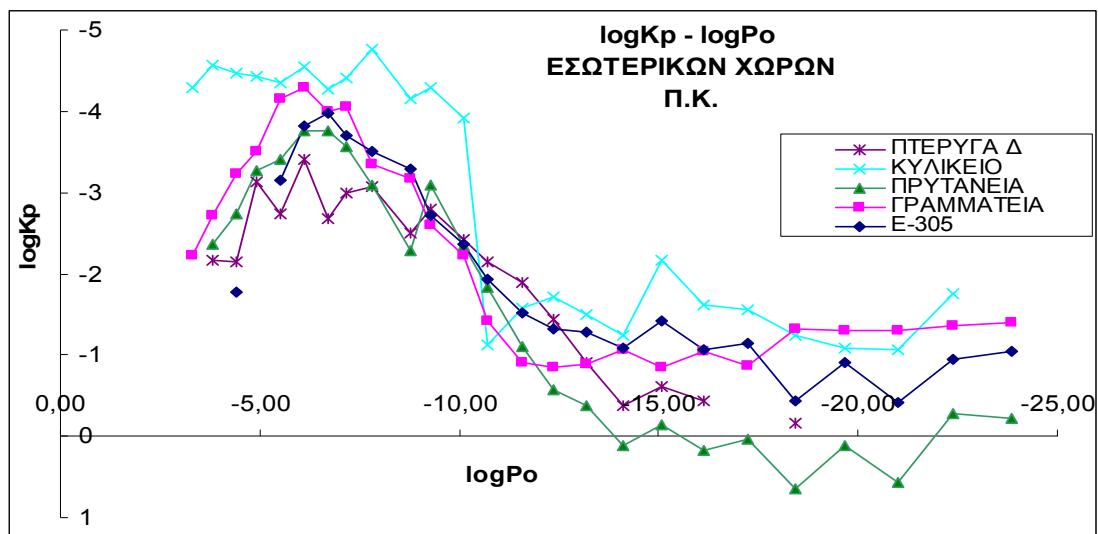
		m_r	b_r	R^2
ΠΤΕΡΥΓΑ Δ	ΜΕΣΑ	-0,2107	-4,0665	0,7432
	ΕΞΩ	-0,1244	-3,9873	0,6509
ΚΥΛΙΚΕΙΟ	ΜΕΣΑ	-0,2246	-5,4465	0,7299
	ΕΞΩ	-0,1707	-4,4811	0,6571
ΠΡΥΤΑΝΕΙΑ	ΜΕΣΑ	-0,2269	-4,2695	0,7586
	ΕΞΩ	-0,1393	-3,3917	0,7063
ΓΡΑΜΜΑΤΕΙΑ	ΜΕΣΑ	-0,1452	-3,8684	0,5313
	ΕΞΩ	-0,1251	-3,0686	0,6476
E-305	ΜΕΣΑ	-0,1638	-4,0454	0,6696

ΣΧΗΜΑ 8.7 Ευθεία γραμμικής παλινδρόμησης, συντελεστής συσχέτισης, κλίση και τετμημένη επί της αρχής για τον εσωτερικό χώρο της πτέρυγας Δ.



Παρατηρώντας τα παρακάτω διαγράμματα διακρίνεται μια ακόμα καλύτερη συσχέτιση $\log K_p - \log P_L$ για τα αλκάνια C_{16} με C_{27} . Η διαπίστωση αυτή ταιριάζει με αντίστοιχης εργασίας (Hampton et al., 1983) , όπου υπήρχε γραμμική μείωση του λόγου p/g (συγκέντρωση στην αέρια / συγκέντρωση στη σωματιδιακή φάση) με την αύξηση του μοριακού βάρους των αλκανίων για τα C_{14} μέχρι C_{24} , ενώ για τα μεγαλύτερα μέλη, μέχρι 31 άτομα άνθρακα, σημειώθηκε μη γραμμικότητα.

ΣΧΗΜΑΤΑ 8.8 Τιμές $\log K_p - \log P_L$ για τα αλκάνια για το εσωτερικό και εξωτερικό των χώρων του Π.Κ.



8.2 ΚΤΙΡΙΟ ΔΗΜΟΣΙΑΣ ΥΠΗΡΕΣΙΑΣ

8.2.1 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΕΡΙΑΣ ΦΑΣΗΣ

Οι συνολικές συγκεντρώσεις της αέριας και σωματιδιακής φάσης κύριο τμήμα του κτιρίου έχουν μέσο όρο 2184 ng/ m³ και κυμαίνονται από 989 στον 7^ο όροφο έως 1739 ng/ m³ στο γραφείο του 1^{ου} ορόφου, ενώ στο υπόγειο ήταν 52693 ng/ m³. Στον χώρο του υπογείου πρέπει να υπάρχει πηγή ιδιαίτερα υψηλών ποσοτήτων αλκανίων, αφού η ρύπανση εκεί είναι 24 φορές μεγαλύτερη από τον μέσο όρο του υπόλοιπου κτιρίου.

Πίνακας 8.6 Συνολικές συγκεντρώσεις των αλκανίων (αέρια και σωματιδιακή φάση) στον κάθε χώρο του κτιρίου της δημόσιας υπηρεσίας.

Όροφος δειγματοληψίας	2 ^ο Υπόγειο	1 ^{ος} Όροφος	1 ^{ος} Όροφος (Γραφείο)	3 ^{ος} Όροφος	5 ^{ος} Όροφος	7 ^{ος} Όροφος	9 ^{ος} Όροφος
Συγκέντρωση ΣΠΑΥ (ng/m ³)	52693	4583	1739	2235	1789	989	1767

8.2.2 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ

8.2.2.1 Κ- αλκάνια στην αέρια φάση

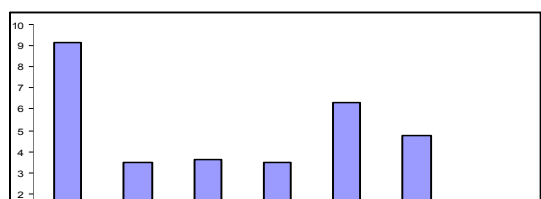
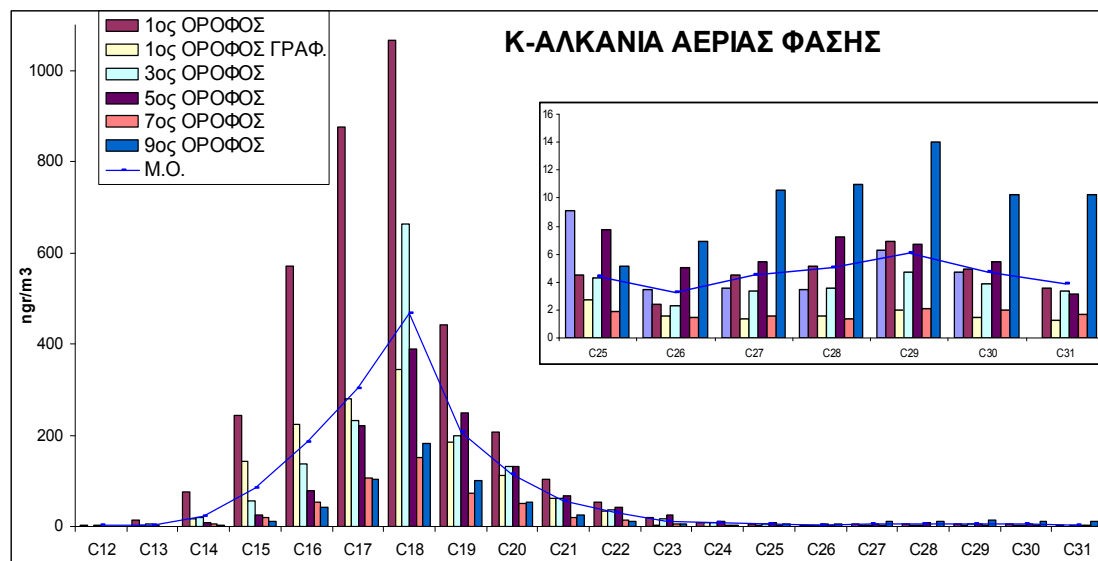
Οι συγκεντρώσεις των αλκανίων αέριας φάσης στο κύριο τμήμα του κτιρίου έχουν τιμές από 511,58 μέχρι 3716,04 ng/ m³, ενώ στο υπόγειο η συνολική τους συγκέντρωση είναι πολλές φορές υψηλότερη (50644,22 ng/ m³). Επίσης δεν φαίνεται κάποια τάση στις συγκεντρώσεις των αλκανίων σε σχέση με τους ορόφους.

Πίνακας 8.7 Αναλυτικές συγκεντρώσεις σε ng/m³ του κάθε μέλους κ-αλκανίων στους χώρους του δημόσιου κτιρίου στην αέρια φάση και ο μέσος όρος των τιμών του κυρίου τμήματος.

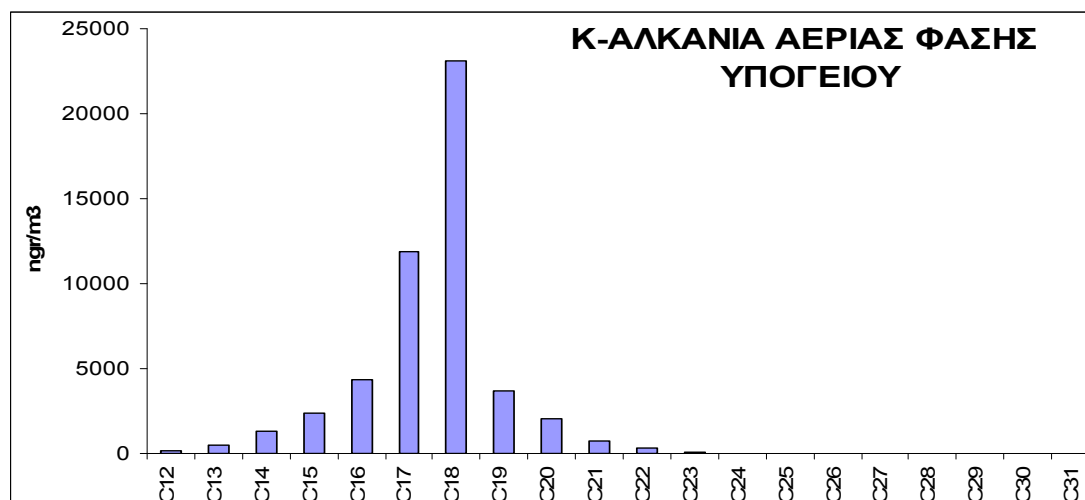
	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (ng/m ³)							
ΑΛΚΑΝΙΑ	2 ^ο Υπόγειο	1 ^{ος} Όροφος	1 ^{ος} Όροφος	3 ^{ος} Όροφος	5 ^{ος} Όροφος	7 ^{ος} Όροφος	9 ^{ος} Όροφος	Μέσος

			(γραφείο)					Όρος Κ.Τ.
C12	152,19	3,40	1,38	2,55	1,29	0,00	0,00	1,44
C13	510,81	13,38	2,43	4,73	2,27	0,83	0,05	3,95
C14	1337,84	76,15	15,68	18,87	8,34	4,96	3,62	21,27
C15	2392,02	243,90	141,79	56,18	24,04	18,65	11,00	82,59
C16	4356,74	571,28	222,80	136,04	77,41	53,96	42,93	184,07
C17	11873,06	876,77	279,04	232,45	220,66	107,13	104,10	303,36
C18	23133,51	1065,29	345,24	663,35	389,21	151,49	182,12	466,12
C19	3648,63	442,54	185,55	197,89	248,62	72,09	99,68	207,73
C20	2046,45	206,61	112,47	131,18	132,66	49,40	54,26	114,43
C21	726,91	104,76	61,80	61,09	68,25	19,63	25,27	56,80
C22	308,84	53,00	34,88	36,64	41,76	12,71	11,86	31,81
C23	94,43	18,62	1,85	18,10	24,37	5,41	5,39	12,29
C24	31,88	8,37	7,42	8,23	11,90	3,12	3,67	7,12
C25	9,12	4,51	2,76	4,24	7,72	1,91	5,08	4,37
C26	3,48	2,37	1,55	2,35	5,06	1,45	6,92	3,28
C27	3,58	4,54	1,40	3,39	5,48	1,62	10,57	4,50
C28	3,47	5,17	1,54	3,56	7,22	1,39	10,94	4,97
C29	6,32	6,89	2,02	4,74	6,66	2,14	14,03	6,08
C30	4,73	4,94	1,50	3,91	5,42	1,99	10,28	4,67
C31	0,00	3,56	1,26	3,34	3,14	1,71	10,29	3,88
ΣΥΝΟΛΟ	50644,02	3716,04	1424,36	1592,83	1291,49	511,58	612,05	1524,73

ΣΧΗΜΑ 8.9 α) Συγκεντρώσεις όλων των κ-αλκανίων αέριας φάσης στο δημόσιο κτίριο για τους ορόφους του κύριου τμήματος και ο μέσος όρος τους



ΣΧΗΜΑ 8.9 β) Συγκεντρώσεις όλων των κ-αλκανίων αέριας φάσης στον χώρο του υπογείου του δημόσιου κτιρίου.



Το συντριπτικό μέρος των αλκανίων της αέριας φάσης είναι τα ελαφρύτερα μέλη μέχρι 22 άτομα άνθρακα, τα οποία καλύπτουν το 96,6% στο κύριο χώρο του κτιρίου και το 99,7% στο υπόγειο. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση σε όλους τους χώρους σημειώνεται στο αλκάνιο C- 18.

8.2.2.2 Κ- αλκάνια στην σωματιδιακή φάση

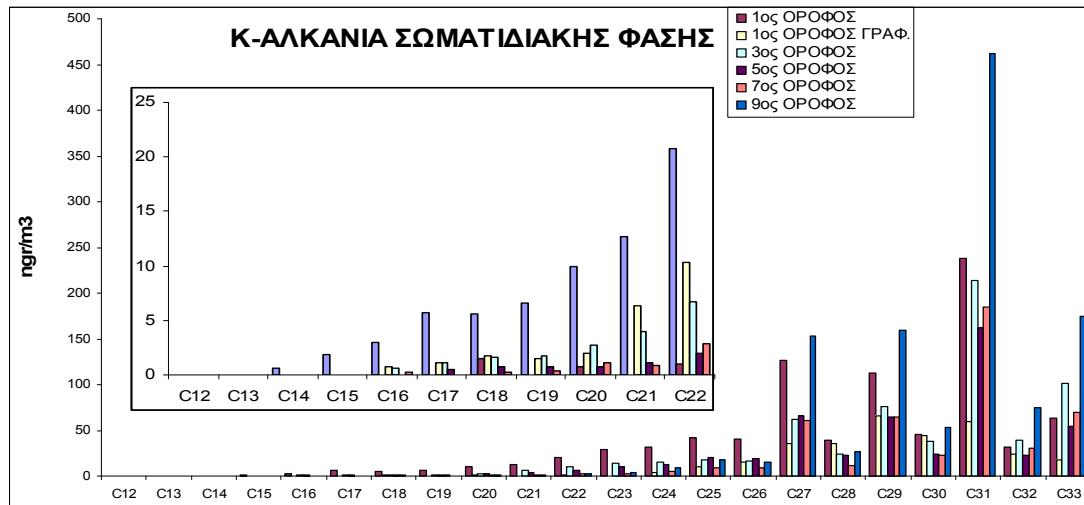
Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων και στη σωματιδιακή φάση παρουσιάζονται στον χώρο του υπογείου με 2048,69 ng/m³, ενώ μειώνονται σταδιακά μέχρι τον 7^ο όροφο (477,05 ng/m³) και αυξάνονται πάλι στον 9^ο, όπου αποκτούν την υψηλότερη συγκέντρωση του κυρίου μέρους του κτιρίου (1154,55 ng/m³). Η μικρότερη συγκέντρωση εμφανίζεται στο γραφείο του 1^{ου} ορόφου (314,80 ng/m³).

Πίνακας 8.8 Αναλυτικές συγκεντρώσεις σε ng/m³ του κάθε μέλους κ-αλκανίων στους χώρους του δημόσιου κτιρίου στη σωματιδιακή φάση.

ΑΛΚΑΝΙΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (ng/m ³)						
	2 ^ο Υπόγειο	1 ^ο ςΟροφος	1 ^ο ςΟροφος (γραφείο)	3 ^ο ςΟροφος	5 ^ο ςΟροφος	7 ^ο ςΟροφος	9 ^ο ςΟροφος
C12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C14	1,74	0,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C15	6,82	1,89	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C16	20,24	2,96	0,00	0,73	0,68	0,00	0,25
C17	65,33	5,77	0,00	1,17	1,09	0,48	0,00
C18	126,92	5,62	1,55	1,73	1,61	0,72	0,25
C19	107,50	6,62	0,00	1,45	1,74	0,74	0,40
C20	123,21	9,90	0,73	1,98	2,76	0,78	1,11
C21	159,37	12,72	0,00	6,39	3,94	1,07	0,84
C22	184,00	20,79	1,02	10,36	6,69	2,02	2,85
C23	286,50	29,18	0,48	13,77	10,04	3,08	4,08
C24	242,76	32,21	4,37	14,81	13,22	4,61	8,35
C25	202,82	41,41	10,25	18,08	20,34	9,43	17,43
C26	165,95	39,96	14,79	16,23	18,86	8,41	14,64
C27	110,12	125,96	35,66	62,55	65,31	60,95	152,83
C28	54,21	39,86	34,92	24,18	23,40	11,78	26,66
C29	48,54	112,04	65,60	75,92	64,82	64,95	159,54
C30	19,65	45,81	44,50	38,35	24,61	22,35	53,32
C31	78,18	238,47	58,87	214,08	161,55	184,88	462,47
C32	14,38	32,06	23,78	39,36	22,94	30,74	74,86
C33	30,46	63,18	18,29	101,27	54,14	70,04	174,68
ΣΥΝΟΛΟ	2048,69	867,02	314,80	642,40	497,74	477,05	1154,55

Από τα γραφήματα είναι εμφανής η ομοιότητα στην κατανομή των αλκανίων μεταξύ όλων των ορόφων του κυρίως κτιρίου και η διαφοροποίηση με το υπόγειο. Συγκεκριμένα σε όλους τους ορόφους, εκτός από το υπόγειο, υπερισχύουν τα βαρύτερα μέλη από 27 μέχρι 33 άτομα άνθρακα τα οποία κατέχουν το 76% με 96% της συγκέντρωσης των συνολικών αλκανίων.

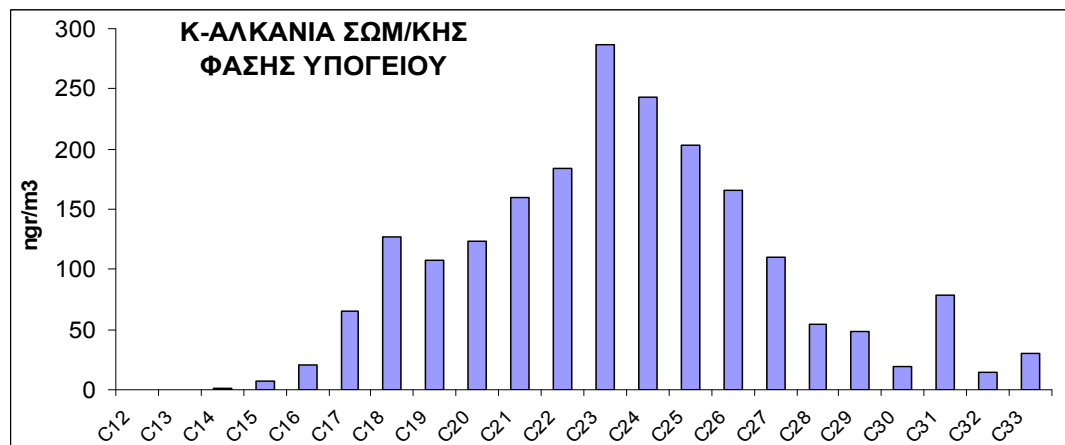
ΣΧΗΜΑ 8.10 Συγκεντρώσεις των μελών κ-αλκανίων στη σωματιδιακή φάση των ορόφων του κυρίου τμήματος.



ΣΧΗΜΑ 8.10 Συγκεντρώσεις των μελών κ-αλκανίων στη σωματιδιακή φάση των ορόφων του κυρίου τμήματος.

Αντιθέτως στο υπόγειο τα μεσαία μέλη αλκανίων, γύρω από το C- 23, είναι αυτά με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις και μάλιστα ανιχνεύθηκαν σημαντικές ποσότητες για τα περισσότερα μέλη αλκανίων που μελετούνται, αφού από το C- 17 μέχρι το C- 31, έχουν συγκεντρώσεις μεταξύ 50 και 300 ng/m³.

ΣΧΗΜΑ 8.11 Συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων στα σωματίδια του υπογείου.



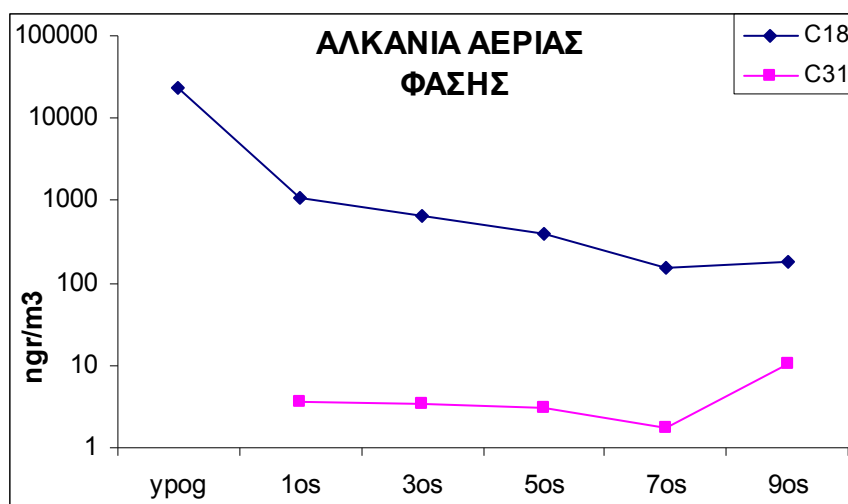
8.2.3 ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΩΝ Κ-ΑΛΚΑΝΙΩΝ ΣΤΟΥΣ ΟΡΟΦΟΥΣ ΤΟΥ ΚΤΙΡΙΟΥ

Για την μελέτη της διακύμανσης των κ-αλκανίων στους ορόφους του κτιρίου της δημόσιας υπηρεσίας και στις δύο φάσεις επιλέχθηκε το αλκάνιο C₁₈ σαν αντιπροσωπευτικό των ελαφρύτερων και ανθρωπογενούς προέλευσης αλκανίων και το C₃₁ για τα βαρύτερα βιογενούς προέλευσης, ενώ μελετήθηκε και το άθροισμα των συγκεντρώσεων των iso και anteiso αλκανίων στη σωματιδιακή φάση στον κάθε όροφο.

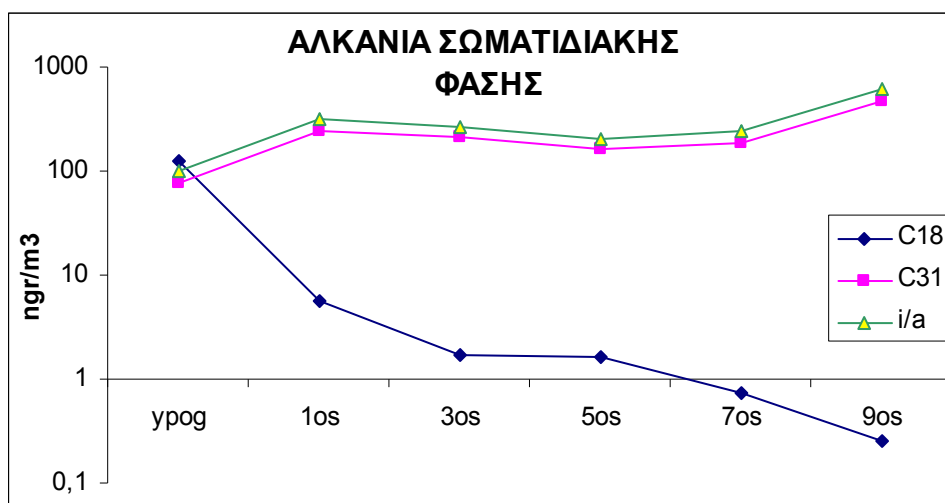
Για το C₁₈ διαφαίνεται ότι κύρια πηγή αποτελεί το υπόγειο και για τις δύο φάσεις, αφού εκεί εμφανίζεται η μεγαλύτερη αφθονία με σημαντική διαφορά σε σχέση με τους υπόλοιπους ορόφους. Επιπλέον η τάση που εμφανίζονταν και στους ΠΑΥ με σταδιακή μείωση καθώς αυξάνονται οι όροφοι και αύξηση στον 9^ο επαναλαμβάνεται και για τα κ-αλκάνια στην αέρια φάση, ενώ στη σωματιδιακή συγκέντρωση μειώνεται και στον 9^ο όροφο, γεγονός το οποίο πιθανώς οφείλεται στην αυξημένη δυσκολία των αλκανίων αυτών να φτάσουν τόσο ψηλά λόγω μεγάλου βάρους.

Όσον αφορά το C₃₁ φαίνεται αρκετά καθαρά, από την σύγκριση με τα διακλαδισμένα αλκάνια της σωματιδιακής φάσης, ότι η παρουσία του καθορίζεται από τον καπνό τσιγάρου. Εμφανίζεται και σε αυτή την περίπτωση και στις δύο φάσεις το μοτίβο που επικρατεί καθώς αυξάνονται οι όροφοι, σε μικρότερο όμως βαθμό αφού σε κάθε όροφο υπάρχει πηγή εκπομπής.

ΣΧΗΜΑ 8.12 α) Διακύμανση των αλκανίων C₁₈ και C₃₁ στην αέρια φάση σε σχέση με τους ορόφους.



ΣΧΗΜΑ 8.12 β) Διακύμανση των αλκανίων C₁₈ και C₃₁ καθώς και του αθροίσματος των iso και anteiso αλκανίων της σωματιδιακής φάσης σε σχέση με τους ορόφους.



8.2.4 ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΜΕΤΑΞΥ ΑΕΡΙΑΣ - ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΦΑΣΗΣ

Υπολογίζοντας του συντελεστές K_p για τα αλκάνια του κάθε ορόφου του κτιρίου δημόσιας υπηρεσίας παρατηρείται σε γενικές γραμμές τάση αύξησης της τιμής τους, αυξανόμενης της ανθρακικής αλυσίδας. Όσο πιο βαριά είναι δηλαδή τα κ- αλκάνια τόσο μεγαλύτερη τάση έχουν να παραμένουν στη σωματιδιακή φάση, γεγονός το οποίο είναι αναμενόμενο. Για τα μικρότερα αλκάνια C₁₂ έως C₁₄ και για τα πιο μεγάλα C₃₂ και C₃₃ δεν ήταν δυνατό να υπολογιστούν οι K_p, αφού τα πρώτα δεν εντοπίστηκαν στην σωματιδιακή φάση και τα δεύτερα αέρια.

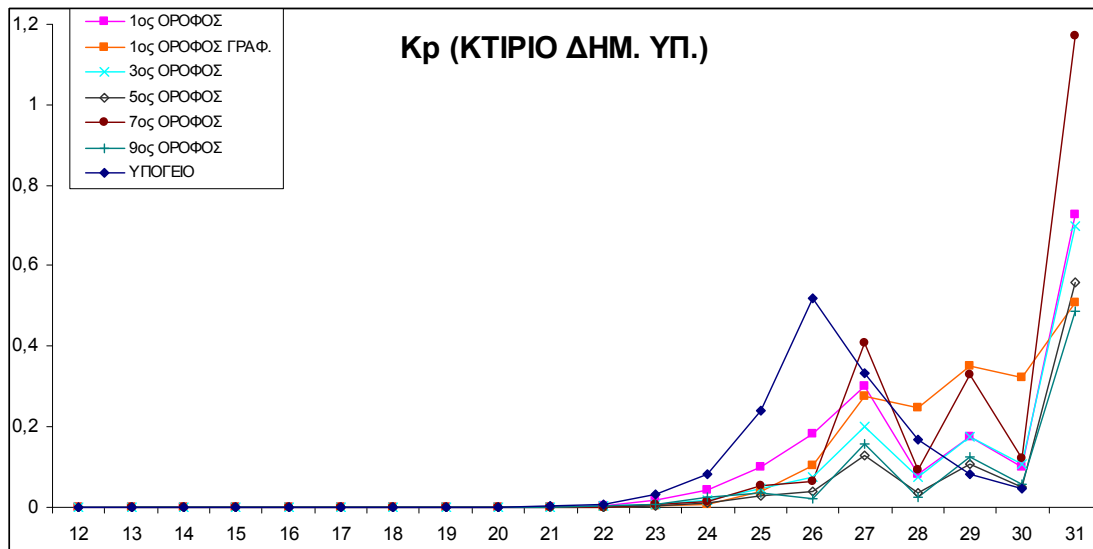
Πίνακας 8.9 Οι συντελεστές logKp για τα κ- αλκάνια των χώρων του κτιρίου δημόσιας υπηρεσίας και ο μέσος όρος των τιμών του κτιρίου.

ΑΛΚΑΝΙΑ	Kp (m ³ /μg)							Μέσος Όρος
	2 ^ο Υπόγειο	1 ^ο Όροφος	1 ^ο Όροφος (γραφείο)	3 ^ο Όροφος	5 ^ο Όροφος	7 ^ο Όροφος	9 ^ο Όροφος	
C12								
C13								
C14								
C15	-4,51	-4,08						-4,29
C16	-4,30	-4,25		-4,23	-4,02		-4,19	-4,20
C17	-4,22	-4,15		-4,26	-4,27	-4,31		-4,24
C18	-4,22	-4,24	-4,31	-4,55	-4,35	-4,28	-4,83	-4,40
C19	-3,49	-3,79		-4,10	-4,12	-3,95	-4,36	-3,97
C20	-3,18	-3,28	-4,15	-3,78	-3,65	-3,76	-3,65	-3,64
C21	-2,62	-2,88		-2,94	-3,20	-3,23	-3,44	-3,05
C22	-2,19	-2,37	-3,50	-2,51	-2,76	-2,76	-2,58	-2,67
C23	-1,48	-1,77	-2,55	-2,08	-2,35	-2,21	-2,08	-2,07
C24	-1,08	-1,38	-2,19	-1,71	-1,92	-1,79	-1,61	-1,67
C25	-0,62	-1,00	-1,39	-1,33	-1,54	-1,27	-1,43	-1,23
C26	-0,29	-0,74	-0,98	-1,12	-1,39	-1,20	-1,64	-1,05
C27	-0,48	-0,52	-0,56	-0,70	-0,89	-0,39	-0,80	-0,62
C28	-0,77	-1,08	-0,61	-1,13	-1,45	-1,04	-1,58	-1,09
C29	-1,08	-0,75	-0,45	-0,76	-0,98	-0,48	-0,91	-0,77
C30	-1,35	-1,00	-0,49	-0,97	-1,31	-0,91	-1,25	-1,04
C31		-0,14	-0,29	-0,16	-0,25	0,07	-0,31	-0,18
C32								
C33								

Από το αντίστοιχο γράφημα των τιμών Kp των κ-αλκανίων σε σχέση με τα άτομα άνθρακα όμως φαίνεται ότι η τάση αυτή δεν ισχύει για όλο το εύρος των αλκανίων κάθε χώρου. Συγκεκριμένα για τα αλκάνια από 12 μέχρι 21 άτομα άνθρακα δεν παρατηρείται καμία τάση αύξησης των Kp όσο αυξάνεται και η ανθρακική αλυσίδα, αφού οι Kp είναι σχεδόν όλοι μηδενικοί. Από εκεί και πέρα, αν και όλοι οι χώροι εκτός του υπογείου παρουσιάζουν πολύ σημαντικές ομοιότητες μεταξύ τους στη συσχέτιση Kp – άτομα άνθρακα, η ευθεία γραμμικής παλινδρόμησης δίνει πολύ χαμηλούς συντελεστές συσχέτισης R² (0,42 ο μέσος όρος για τους χώρους του κυρίως κτιρίου και 0,63 για το υπόγειο).

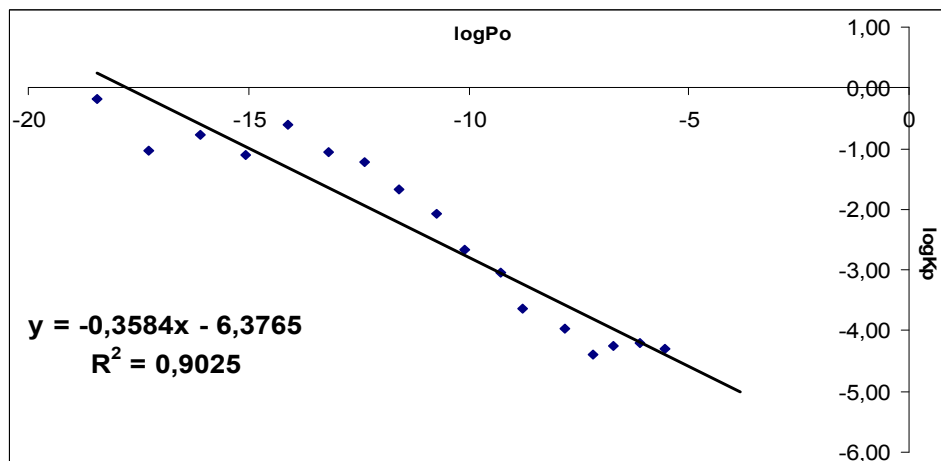
Έτσι ,αν και παρατηρείται υψηλότερη συγκέντρωση των βαρύτερων αλκανίων στη σωματιδιακή φάση σε σχέση με τα ελαφρύτερα ($C < 22$), δεν ισχύει γραμμική συσχέτιση των συντελεστών K_p με το μέγεθος της ανθρακικής αλυσίδας.

ΣΧΗΜΑ 8.13 Οι τιμές των K_p των κ-αλκανίων σε σχέση με τα άτομα άνθρακα.



Από την ευθεία γραμμικής παλινδρόμησης του μέσου όρου των τιμών $\log K_p - \log P^0$ για τα αλκάνια του κτιρίου της δημόσιας υπηρεσίας προκύπτουν τιμές για την κλίση m_r , την τεταγμένη επί της αρχής b_r και τον συντελεστή συσχέτισης R^2 αντίστοιχα $-0,3584$, $-6,3765$ και $0,9025$. Η συσχέτιση είναι αρκετά σημαντική στατιστικά, ενώ η κλίση m_r έχει τιμή αρκετά μεγαλύτερη από την θεωρητική τιμή ισορροπίας -1 .

ΣΧΗΜΑ 8.14 Ευθεία γραμμικής παλινδρόμησης για το γράφημα της μέσης τιμής του $\log K_p$ ως προς τον $\log P^0$ για το κτίριο της δημόσιας υπηρεσίας.



8.3 ΚΤΙΡΙΟ ΙΔΙΩΤΙΚΗΣ ΕΤΑΙΡΙΑΣ

Στο κτίριο της ιδιωτικής εταιρίας χρησιμοποιήθηκε μόνο PUF, με αποτέλεσμα να συλλεχθούν μόνο αλκάνια αέριας φάσης, αλλά και κάποιο μέρος των σωματιδιακών κ-αλκανίων που θα κατακρατούνταν στο GFF να απορροφάται πιθανών από το PUF και να προσμετρείται με τα αέρια κ-αλκάνια.

8.3.1 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΕΡΙΑΣ ΦΑΣΗΣ

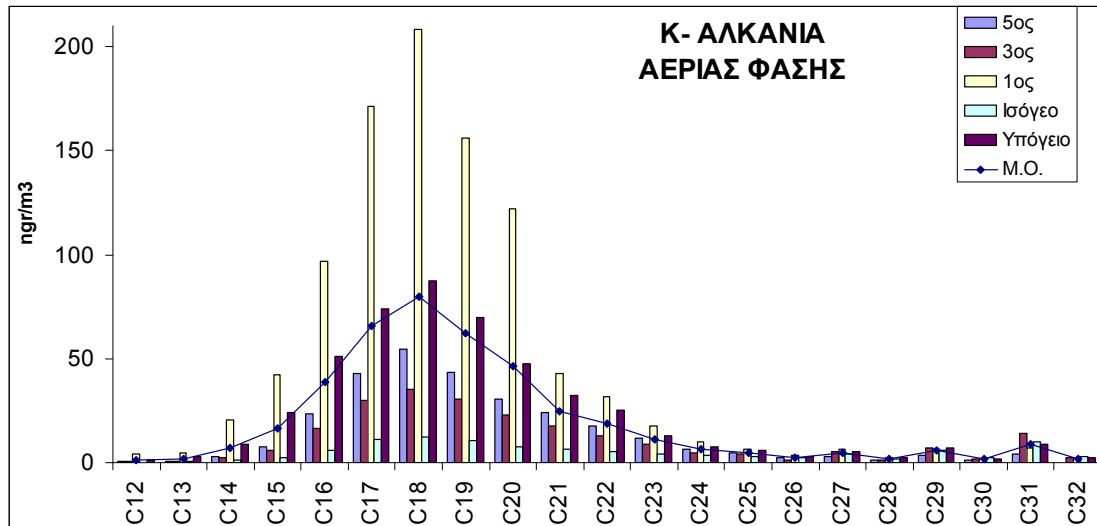
Στις συνολικές συγκεντρώσεις των αλκανίων σε κάθε χώρο δεν παρατηρείται μεγάλη διακύμανση, με ελάχιστη την συγκέντρωση του ισογείου (103,53 ng/ m³) και μέγιστη αυτή του 1^{ου} ορόφου (962,28 ng/ m³) και μέσο όρο τα 411,46 ng/ m³.

Πίνακας 8.10 Αναλυτικές συγκεντρώσεις σε ng/m³ του κάθε μέλους κ-αλκανίου στους χώρους του ιδιωτικού κτιρίου στην αέρια φάση και ο μέσος όρος των τιμών.

ΑΛΚΑΝΙΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (ng/m ³)					
	Υπόγειο	Ισόγειο	1 ^{ος} Όροφος	3 ^{ος} Όροφος	5 ^{ος} Όροφος	Μέσος Όρος
C12	1,16	0,17	4,37	0,49	0,66	1,37
C13	2,65	0,35	4,95	0,71	0,71	1,87
C14	8,69	1,44	20,34	2,37	2,72	7,11
C15	23,76	2,57	42,10	5,96	7,45	16,37
C16	51,13	5,93	96,83	16,34	23,50	38,75
C17	73,83	10,93	171,18	29,97	42,78	65,74
C18	87,32	12,57	208,02	35,24	54,63	79,56
C19	70,06	10,76	155,89	30,31	43,23	62,05
C20	47,60	7,53	122,30	23,04	30,50	46,19
C21	32,14	6,48	43,02	17,39	23,97	24,60
C22	25,13	5,23	31,76	12,90	17,40	18,48
C23	12,85	4,16	17,69	8,58	11,53	10,96
C24	7,63	3,31	9,86	4,97	6,74	6,50
C25	5,64	2,92	6,43	4,08	4,45	4,70
C26	2,80	2,06	3,48	1,41	2,18	2,38
C27	5,44	4,22	6,16	5,49	3,00	4,86
C28	2,18	1,77	2,41	1,22	1,17	1,75
C29	6,80	5,92	6,71	6,93	3,80	6,03
C30	1,92	2,29	1,96	1,87	1,33	1,87
C31	9,03	10,03	6,80	14,08	4,17	8,82
C32	2,26	2,91	0,00	2,21	0,00	1,48
ΣΥΝΟΛΟ	480,02	103,53	962,28	225,55	285,92	411,46

Τα αλκάνια έχουν τα ίδια χαρακτηριστικά σε όλους τους χώρους της Ι.Ε. , όπως φαίνεται και στο διάγραμμα. Την υψηλότερη αφθονία παρουσιάζουν οι μικρότερης μοριακής αλυσίδας ενώσεις με C₁₄ έως C₂₄ και συγκεκριμένα το C₁₈ εμφανίζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση, όπως και στο κτίριο δημόσιας υπηρεσίας.

ΣΧΗΜΑ 8.15 Συγκεντρώσεις σε ng/ m³ των αλκανίων της αέριας φάσης και του μέσου όρου τους στο κτίριο ιδιωτικής εταιρίας.



8.4 ΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΟΙ ΛΟΓΟΙ CPI

Για την εκτίμηση των πηγών προέλευσης των κ-αλκανίων υπολογίστηκαν οι συντελεστές CPI για όλους τους χώρους, εσωτερικούς και εξωτερικούς και στα αέρια και σωματιδιακά δείγματα. Αν και οι διαγνωστικοί αυτοί λόγοι των αλκανίων δεν αποτελούν απόλυτα αξιόπιστο κριτήριο, παρόλα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να γίνει κάποια εκτίμηση μεταξύ βιογενών και ανθρωπογενών πηγών προέλευσης.

Πίνακες 8.15 Συντελεστές CPI για τα αλκάνια αέριας φάσης στους εσωτερικούς χώρους και ο μέσος όρος τους για κάθε ομάδα δειγματοληψιών, του Πανεπιστημίου Κρήτης (Π.Κ.), της δημόσιας υπηρεσίας (Δ.Υ.) και της ιδιωτικής εταιρίας (Ι.Ε.)

ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ ΕΣΩΤΕΡΙΚΩΝ ΧΩΡΩΝ						
	ΠΤ-Δ	ΚΥΛ	ΠΡΥΤ	ΓΡΑΜ	Ε305	Μ.Ο. Π.Κ.
CPI1	1,04	1,02	0,99	0,88	0,91	0,97
CPI2	1,02	1,01	0,99	0,59	0,92	0,91
CPI3	0,89	1,14	0,96	4,16	0,91	1,61

ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ ΕΣΩΤΕΡΙΚΩΝ ΧΩΡΩΝ								
	ΥΠΟΓ.	1ος	1 ^{ος} Γραφ.	3ος	5ος	7ος	9ος	Μ.Ο. Δ.Υ.
CPI1	0,61	0,86	0,91	0,58	0,90	0,82	0,87	0,80
CPI2	0,61	0,86	0,91	0,58	0,90	0,82	0,84	0,79
CPI3	0,44	0,94	0,62	0,87	0,78	0,93	1,26	0,83

ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ ΕΣΩΤΕΡΙΚΩΝ ΧΩΡΩΝ						
	Υπόγειο	Ισόγειο	1ος	3ος	5ος	Μ.Ο. Ι.Ε.
CPI1	1,03	1,34	0,92	1,23	1,03	1,11
CPI2	0,97	1,05	0,89	1,02	0,99	0,98
CPI3	2,39	2,50	2,40	3,90	2,32	2,70

Οι τιμές των CPI στη σωματιδιακή φάση των εσωτερικών χώρων είναι στη συντριπτική τους πλειοψηφία μικρότερες ή πολύ κοντά στη μονάδα. Οι μέσοι όροι των CPI- 1,2 και 3 έχουν εύρος από 0,80 μέχρι 1,11, από 0,79 μέχρι 1,02 και από 0,83 έως 2,70. Αυτό σημαίνει ότι τα ανθρωπογενούς προέλευσης υπερισχύουν, γεγονός το

οποίο είναι αναμενόμενο, αφού α) τα φυτά δεν αποτελούν κύρια πηγή αλκανίων στους εσωτερικούς χώρους και β) τα αλκάνια βιογενούς προέλευσης που εμφανίζουν προτίμηση μονών έναντι μονών ατόμων άνθρακα είναι αυτά με τις μεγαλύτερη ανθρακική αλυσίδα άρα και με υψηλό μοριακό βάρος, οπότε βρίσκονται κυρίως στη σωματιδιακή φάση και κατακρατούνται στον μεγαλύτερο βαθμό στα φίλτρα GFF. Οι τιμές των CPI- 1,2 και 3 ταιριάζουν με αυτές της εργασίας των Kanouras and Stephanou, 2002, όπου στην αέρια φάση εσωτερικών χώρων υπολογίστηκαν αντίστοιχα 0,95, 0,95 και 1,58.

Πίνακας 8.16 Συντελεστές CPI για τα αλκάνια αέριας φάσης στους εξωτερικούς χώρους του Π.Κ. και ο μέσος όρος τους.

	ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ ΕΞΩΤΕΡΙΚΩΝ ΧΩΡΩΝ				
	ΠΤ-Δ	ΚΥΛ	ΠΡΥΤ	ΓΡΑΜ	Μ.Ο. Π.Κ.
CPI1	1,07	0,70	1,02	1,15	0,98
CPI2	1,08	0,92	1,04	1,15	1,05
CPI3	0,93	0,40	0,96	1,14	0,86

Στους εξωτερικούς χώρους οι τιμές των CPI είναι επίσης πολύ κοντά στη μονάδα. Παρόλο που τα βιογενή αλκάνια αναμένονται σε υψηλές αφθονίες λόγω των διαφόρων δέντρων που υπάρχουν στο εξωτερικό περιβάλλον, είναι πολύ πιθανό πάλι να δεσμεύονται στο μεγαλύτερό τους μέρος στα σωματίδια, οπότε δεν επηρεάζουν σημαντικά τις αναλογίες στην αέρια φάση.

Πίνακας 8.17 α) Συντελεστές CPI για τα αλκάνια σωματιδιακής φάσης στους εσωτερικούς χώρους και ο μέσος όρος τους για το κτίριο του Π.Κ.

	ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΦΑΣΗ ΕΣΩΤΕΡΙΚΩΝ ΧΩΡΩΝ					
	ΠΤ-Δ	ΚΥΛ	ΠΡΥΤ	ΓΡΑΜ	Ε305	Μ.Ο. Π.Κ.
CPI1	2,85	1,84	2,72	2,60	2,16	2,43
CPI2	1,26	1,59	0,81	2,04	1,77	1,50
CPI3	3,15	1,85	3,05	2,65	2,17	2,57

Πίνακας 8.17 β) Συντελεστές CPI για τα αλκάνια σωματιδιακής φάσης στους εσωτερικούς χώρους και ο μέσος όρος τους για το κτίριο της Δ.Υ.

ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΦΑΣΗ ΕΣΩΤΕΡΙΚΩΝ ΧΩΡΩΝ								
	ΥΠΟΓ.	1ος	1 ^{ος} Γραφ.	3ος	5ος	7ος	9ος	Μ.Ο. Δ.Υ.
CPI1	1,15	2,77	1,51	3,35	3,34	4,86	5,33	3,19
CPI2	1,19	1,35	1,40	1,38	1,49	1,82	1,77	1,49
CPI3	0,95	3,06	1,54	3,55	3,55	5,01	5,44	3,30

Όσον αφορά τις τιμές των CPI για τα αλκάνια στη σωματιδιακή φάση των εσωτερικών χώρων είναι εμφανής μια αύξηση των τιμών ειδικά των CPI 1 και 2, σε σχέση με τις αντίστοιχες της αέριας φάσης, που φανερώνει μεγάλη συνεισφορά βιογενών πηγών αλκανίων. Αυτό έχει δύο πιθανές αιτίες. Η πρώτη είναι ότι κάποια αλκάνια από τριγύρω φυτά εισέρχονται μέσω του αερισμού στους διάφορους χώρους. Η δεύτερη είναι ο καπνός των τσιγάρων. Από την μελέτη των Kavouras et al., 1998 διαπιστώθηκε ισχυρότερη προτίμηση μονών έναντι μονών ατόμων άνθρακα σε χώρους όπου επιτρέπονταν το κάπνισμα (CPI $3,09 \pm 0,25$) σε σχέση με άλλους που απαγορεύεται (CPI $1,75 \pm 1,84$) ή σε σχέση με αστικά, ημιαστικά περιβάλλοντα.

Πίνακας 8.18 Συντελεστές CPI για τα αλκάνια σωματιδιακής φάσης στους εξωτερικούς χώρους του Π.Κ. και ο μέσος όρος τους.

ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΦΑΣΗ ΕΞΩΤΕΡΙΚΩΝ ΧΩΡΩΝ					
	ΠΤ-Δ	ΚΥΛ	ΠΡΥΤ	ΓΡΑΜ	Μ.Ο. Π.Κ.
CPI1	1,47	3,76	1,42	1,11	1,94
CPI2	1,46	2,31	1,41	2,00	1,80
CPI3	1,47	3,87	1,45	1,06	1,97

Τέλος για τη σωματιδιακή φάση των εξωτερικών χώρων με εύρος CPI μεταξύ 1,40 και 1,97 πρέπει να συμβάλλουν σε μεγάλο ποσοστό και οι δύο ειδών πηγές αλκανίων. Μια σχετική διαφοροποίηση εντοπίζεται στην περίπτωση του κυλικείου. Αυτή πιθανώς να οφείλεται στον καπνό από τα τσιγάρα από το εσωτερικό του κυλικείου, αφού ο δειγματολήπτης βρισκόταν κοντά σε ένα από τα ανοιχτά παράθυρα. Δεν ξεφεύγουν πάντως ιδιαίτερα από τις τυπικές τιμές CPI που θεωρούνται για σωματίδια αστικών περιοχών και υπολογίστηκαν για τα CPI1 1,08 και 0,79, CPI2 1,08 και 0,76 και CPI3 0,98 και 1,33 από τις εργασίες των Bi et al., 2003 και Kavouras et al., 2001 αντίστοιχα.

8.5 ΔΙΑΚΛΑΔΙΣΜΕΝΑ ISO- ΚΑΙ ANTEISO- ΑΛΚΑΝΙΑ

Προκειμένου να μελετηθεί η ύπαρξη ατμοσφαιρικού καπνού τσιγάρων έγινε εντοπισμός και ποσοτική ανάλυση των iso- (2 μέθυλο-) και anteiso (3 μέθυλο-) διακλαδισμένων ισομερών των αλκανίων C-29 έως C-31 σε τέσσερις χώρους του Πανεπιστημίου Κρήτης, Π.Κ. (από την πτέρυγα Δ, την Πρυτανεία, την γραμματεία και την αίθουσα E-305), καθώς και σε όλους τους ορόφους του κτιρίου της Δημόσιας Υπηρεσίας, Δ.Υ. Στο γραφείο του 1^{ου} ορόφου οι συγκεντρώσεις των διακλαδισμένων αλκανίων ήταν ελάχιστες και δεν ήταν δυνατό να γίνει ανάλυσή τους. Αυτό υποδηλώνει χώρο μη καπνιστών, ή πολύ καλά αεριζόμενο.

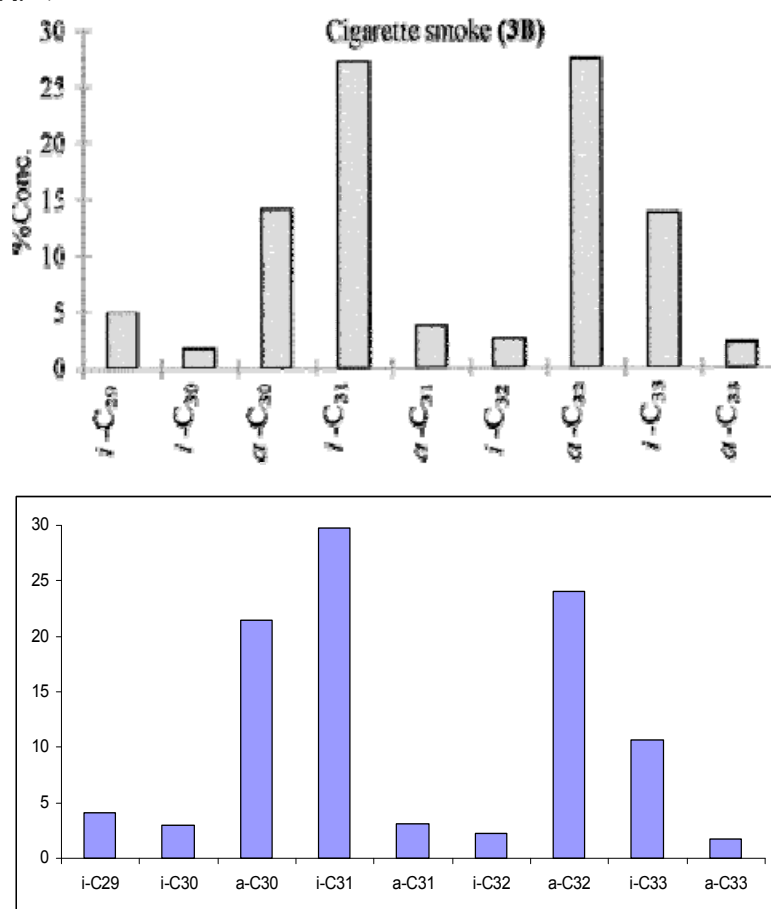
Το ίδιο ισχύει και για τους αντίστοιχους εξωτερικούς χώρους όπου οι ποσότητες των διακλαδισμένων αυτών αλκανίων ανιχνεύτηκαν σε πολύ μικρές ποσότητες. Η απουσία των ενώσεων αυτών από το εξωτερικό περιβάλλον ενισχύει την άποψη ότι τα iso - και anteiso - αλκάνια αποτελούν διαγνωστικό κριτήριο ύπαρξης καπνού τσιγάρων σε εσωτερικούς χώρους (Rogge et al., 1994, Kavouras, 1998, Cass 1998, Bi et al., 2005).

Πίνακας 8.19 Συγκεντρώσεις σε ng/m³ iso και anteiso διακλαδισμένων C29, C30, C31, C32 και C33 αλκανίων στην αέρια φάση εσωτερικών χώρων του Π.Κ. και της Δ.Υ.

	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ (ng/m³)									
	Π.Κ.				Δ.Υ.					
	ΠΤ-Δ	ΠΡΥΤ	ΓΡΑΜ	E305	ΥΠΟΓ	1ος	3ος	5ος	7ος	9ος
i-C29	10,16	8,72	43,73	6,16	6,47	20,73	10,46	10,56	11,26	28,26
i-C30	3,16	29,17	42,99	7,89	2,86	8,14	4,57	4,27	3,90	8,08
a-C30	32,23	179,58	277,59	66,50	15,84	57,20	36,38	34,50	36,55	93,91
i-C31	56,53	247,41	210,63	112,73	30,02	103,79	78,97	63,05	72,45	179,56
a-C31	8,95	5,24	34,17	18,92	3,29	11,13	8,33	6,93	6,98	18,39
i-C32	5,65	4,09	21,57	12,69	3,14	7,87	7,44	5,20	5,62	14,24
a-C32	58,69	34,34	241,05	106,12	26,10	69,39	75,73	51,98	73,27	193,85
i-C33	26,31	17,00	105,47	52,46	11,78	31,02	43,35	24,66	30,34	72,45
a-C33	4,34	2,51	17,65	19,06	1,46	3,62	5,43	2,30	2,40	7,27

Τα παρακάτω διαγράμματα βοηθούν στη σύγκριση των σχετικών συγκεντρώσεων των ισομερών αλκανίων, λαμβάνοντας υπόψη τον μέσο όρο των τιμών τους από όλους τους χώρους που έγιναν οι αναλύσεις, με τις αναλογίες άλλης εργασίας (Rogge et al., 1994). Όπως είναι εμφανές τα διαγράμματα ταυτίζονται μεταξύ τους σε μεγάλο βαθμό.

ΣΧΗΜΑΤΑ 8.23 Σχετικές συγκεντρώσεις των iso- και anteiso- αλκανίων καπνού τσιγάρου (πάνω σχήμα, Kanouras et al., 1998) και του μέσου όρου των τιμών από τους χώρους του Π.Κ. και της Δ.Υ. (κάτω σχήμα)



Εκτός από τις σχετικές συγκεντρώσεις των iso- και anteiso- αλκανίων υπάρχουν διάφοροι διαγνωστικοί λόγοι για την επιβεβαίωση της ύπαρξης καπνού τσιγάρων. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται εννέα από αυτούς για όλους τους χώρους και ο μέσος όρος των τιμών τους ώστε να συγκριθεί με τις τιμές άλλων μελετών. Όπως φαίνεται οι τιμές της παρούσας εργασίας αποκλίνουν ελάχιστα από τις αντίστοιχες τιμές των άλλων εργασιών. Επιβεβαιώνεται έτσι σε μεγάλο βαθμό η δυνατότητα χρήσης των iso- και anteiso- αλκανίων ως ενδεικτικές ουσίες για την

ύπαρξη ατμοσφαιρικού καπνού τσιγάρου σε εσωτερικούς χώρους. Μάλιστα μπορούν να ανιχνευθεί σε χώρους με αραιή συχνότητα καπνίσματος τσιγάρων, όπως η πτέρυγα Δ, άρα φαίνεται να είναι αρκετά σταθερά μόρια και να μπορούν να ‘ αποθηκεύονται ’ στα σωματίδια της ατμόσφαιρας για αρκετό χρόνο ή να προσροφώνται σε διάφορες επιφάνειες και να επανεκπέμπονται στην ατμόσφαιρα πιο αργά.

Πίνακες 8.20 Τιμές των διαγνωστικών λόγων για διάφορους χώρους, το εύρος των τιμών τους και ο μέσος όρος τους. Επίσης τιμές από άλλες εργασίες
α) Rogge et al., 1994 , β) Kavouras and Stephanou 2002, γ) Bi et al., 2005.

	<i>Π.Κ.</i>				<i>Δ.Υ.</i>			
	ΠΤ-Δ	ΠΡΥΤ	ΓΡΑΜ	E305	ΥΠΟΓ	1ος	3ος	5ος
i-C29/n-C29	0,21	0,27	0,17	0,37	0,13	0,19	0,14	0,16
a-C30/n-C30	1,51	0,95	2,01	1,04	0,81	1,25	0,95	1,40
i-C31/n-C31	0,44	0,43	0,40	0,46	0,38	0,44	0,37	0,39
a-C32/n-C32	2,21	1,91	2,20	2,09	1,81	2,16	1,92	2,27
i-C33/n-C33	0,44	0,46	0,40	0,47	0,39	0,49	0,43	0,46
a-C30/i-C31	0,57	0,73	1,32	0,59	0,53	0,55	0,46	0,55
i-C33/i-C31	0,47	0,45	0,50	0,47	0,39	0,30	0,55	0,39
a-C32/i-C33	2,23	2,02	2,29	2,02	2,21	2,24	1,75	2,11
Σ(i+a)-Cn/ Σn-Cn	0,72	1,01	0,77	0,82	0,53	0,64	0,58	0,62

	<i>Δ.Υ.</i>				<i>M.O.</i>	<i>ΑΛΛΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ</i>			
	7ος	9ος	min	max		Rogge ^a	Kav ^β	Bi ^γ	Cig. Smoke ^a
i-C29/n-C29	0,17	0,18	0,13	0,37	0,20	0,24		0,28	
a-C30/n-C30	1,64	1,76	0,81	2,01	1,33	1,71		2,51	1,71
i-C31/n-C31	0,39	0,39	0,37	0,46	0,41	0,39	0,48	0,53	0,39
a-C32/n-C32	2,38	2,59	1,81	2,59	2,15	2,07		3,11	2,07
i-C33/n-C33	0,43	0,41	0,39	0,49	0,44	0,39	0,38	0,44	0,39
a-C30/i-C31	0,50	0,52	0,46	1,32	0,63	0,52	0,58	0,68	0,52
i-C33/i-C31	0,42	0,40	0,30	0,55	0,43	0,50	0,30	0,25	0,50
a-C32/i-C33	2,42	2,68	1,75	2,68	2,20	2,00	2,45	3,44	2,00
Σ(i+a)-Cn/ Σn-Cn	0,65	0,67	0,53	1,01	0,70	0,66	0,66	0,94	0,66

9 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

9.1 ΠΑΥ

Η αέρια φάση των ΠΑΥ σε όλους τους εσωτερικούς χώρους είχε υψηλότερες συγκεντρώσεις από τους αντίστοιχους εξωτερικούς. Τις μεγαλύτερες σχετικές αφθονίες εμφάνιζαν το φαινανθρένιο και τα μεθυλιωμένα παράγωγά του και γενικότερα οι μικρότερου μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες (M.B.202).

Στη σωματιδιακή φάση των ΠΑΥ δεν υπήρχε κάποια τάση της σχετικής αφθονίας ως προς το μοριακό βάρος των ενώσεων.

Αυξημένες συγκεντρώσεις των συνολικών ΠΑΥ στους εσωτερικούς χώρους εντοπίστηκαν σε χώρους με έντονη παρουσία καπνού τσιγάρων, όπως το κυλικείο και η οικία καπνιστή, σε σχέση με χώρους με μειωμένη παρουσία καπνιστών. Επίσης στους χώρους αυτούς ο λόγος I/ O (συγκέντρωση εσωτερικού / εξωτερικού χώρου) είναι αρκετά αυξημένος και στις δύο φάσεις, γεγονός το οποίο υποδηλώνει πηγές στο εσωτερικό σημαντικών εκπομπών ΠΑΥ.

Η συσχέτιση του $\log K_p$ με το μοριακό βάρος και με την τάση ατμών των ουσιών βρέθηκε πολύ ισχυρή ($R^2 > 0,94$) σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις στους εξωτερικούς και στους εξωτερικούς χώρους. Επιπλέον η κλίση της ευθείας γραμμικής παλινδρόμησης $\log K_p - \log p$ είναι πολύ κοντά στην θεωρητική τιμή ισορροπίας -1 σύμφωνα με τον Pankow (1994).

Μελετώντας συγκεκριμένους ΠΑΥ στο κτίριο της Δ.Υ. στην αέρια φάση η αυξημένη συγκέντρωση στο υπόγειο και στον 1^ο όροφο φαίνεται να οφείλεται αντιστοίχως σε παρουσία πετρελαιοειδών και στην είσοδο καυσαερίων, κυρίως από τροχοφόρα οχήματα. Όσο ψηλότερα βρίσκονται οι όροφοι και απομακρύνονται από τις πηγές αυτές τόσο μειώνεται η συγκέντρωση, εκτός από τους τελευταίους με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις όπου οι ρυπαντές πιθανών εγκλωβίζονται. Οι ΠΑΥ στη σωματιδιακή φάση εμφανίζουν παρόμοια διακύμανση, σε μικρότερο βαθμό όμως, πιθανώς λόγω μικρότερης δυνατότητας διάχυσης. Σημαντική πηγή για το Φαινανθρένιο και τα μόνο- και δι- μεθυλιωμένα παράγωγά του είναι πιθανώς τα πετρελαιοειδή του υπογείου, ενώ για τρία ισομερή του βένζο πυρενίου είναι κυρίως εισροή ρύπων στον 1^ο όροφο.

Η χρήση μερικών διαγνωστικών λόγων για την εκτίμηση των πηγών ΠΑΥ στους εσωτερικούς χώρους, σύγκλινε στην πιθανότητα ύπαρξης πολλών εξωτερικών πηγών, όπως σταθερές πηγές (κεντρική θέρμανση των κτιρίων) ή κινητές πηγές (από τα οχήματα, όπου με καύση υγρών καυσίμων προκύπτουν ΠΑΥ οι οποίοι διοχετεύονται στην ατμόσφαιρα μέσω των καυσαερίων). Πολύ σημαντικό ρόλο φαίνεται να παίζουν και πηγές σε εσωτερικούς χώρους με κυριότερη τον καπνό τσιγάρων. Επιπλέον φαίνεται ότι το βενζο[α]πυρένιο, λόγω της μικρής διάρκειας ζωής του, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης για την 'ηλικία' εκπομπής των ΠΑΥ, άρα και την προέλευσή τους.

9.2 ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

Στην αέρια φάση υπερισχύουν τα μικρότερου μοριακού βάρους κ- αλκάνια C₁₅-C₂₂, ενώ στη σωματιδιακή τα βαρύτερα C₂₇ - C₃₃ που είναι βιογενούς προέλευσης.

Οι συγκεντρώσεις στο εσωτερικό είναι τις περισσότερες φορές υψηλότερες από αυτές των εξωτερικών χώρων.

Τα αλκάνια που βρίσκονται σε αυξημένες ποσότητες στους εσωτερικούς χώρους προέρχονται συνήθως από εσωτερικές πηγές και εκτιμάται ότι οφείλονται σε παρουσία καπνού τσιγάρων.

Η συσχέτιση του logK_p με το μοριακό βάρος και με την τάση ατμών των αλκανίων βρέθηκε σχετική καλή (R²= 0,65-0,90). Αντιθέτως η κλίση της ευθείας γραμμικής παλινδρόμησης logK_p - logP⁰ λαμβάνει τιμές μακρινές σε σχέση με την θεωρητική τιμή ισορροπίας -1 σύμφωνα με τον Pankow (1994), σε αντίθεση με τους ΠΑΥ. Σε παρόμοια συμπεράσματα κατέληξαν οι Mandalakis et al. 2002 στην αστική ατμόσφαιρα της Αθήνας. Το φαινόμενο αυτό εξηγείται πιθανώς με την διαφορά στις πηγές. Τα σωματίδια που περιέχουν τους ΠΑΥ, τους περιέχουν εν τη γενέσει τους, οπότε ευνοείται η ισορροπία μεταξύ ατμών - σωματιδίων. Από την άλλη τα σωματίδια στα οποία προσκολλούνται τα αλκάνια πολλές φορές είναι προσφάτως σχηματισμένα και η απότομη είσοδός τους σε ρυπασμένο περιβάλλον δεν επιτρέπει την γρήγορη ανακατάταξη μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης κυρίως των βαρύτερων μελών αλκανίων.

Για τη διακύμανση της συγκέντρωσης των αλκανίων σε σχέση με τους ορόφους του κτιρίου της δημόσιας υπηρεσίας χρησιμοποιήθηκαν τα αλκάνια C₁₈ C₃₁ ως αντιπροσωπευτικά ανθρωπογενών και βιογενών πηγών.αντιστοίχως. Για το C₁₈ η κύρια πηγή φαίνεται να βρίσκεται στο υπόγειο και ακολουθεί σταδιακή μείωση καθώς αυξάνονται οι όροφοι με ελαφρά αύξηση της συγκέντρωσης στον τελευταίο. Αντιθέτως για το C₃₁ δεν παρατηρείται κάποια ιδιαίτερη τάση. Στη σωματιδιακή φάση φαίνεται αρκετά καθαρά ότι τα βιογενούς προέλευσης αλκάνια προέρχονται από τον καπνό τσιγάρων, αφού το C₃₁ παρουσιάζει διακύμανση στους ορόφους παρόμοια με αυτή του αθροίσματος των iso και anteiso αλκανίων που είναι ενώσεις χαρακτηριστικές για τον καπνό τσιγάρων.

Οι διαγνωστικοί λόγοι CPI οδηγούν στην εκτίμηση ότι στην αέρια φάση σε όλους τους χώρους, εσωτερικούς και εξωτερικούς, κυριαρχούν τα ανθρωπογενούς

προέλευσης αλκάνια ($CPI \leq 1$), ενώ στη σωματιδιακή φάση πιθανολογείται συνεισφορά τόσο ανθρωπογενών όσο και βιογενών πηγών αλκανίων για τους περισσότερους εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους. Ο καπνός τσιγάρου συντελεί στην διαμόρφωση βιογενών χαρακτηριστικών στους CPI 1 και 3 (αύξηση των τιμών τους).

Τέλος τα διακλαδισμένα 2- και 3- μέθυλο ισομερή των $C_{29} - C_{32}$ βρέθηκαν να αποτελούν πολύ καλούς δείκτες ειδικά για την παρουσία καπνού τσιγάρων. Δεν έχουν ανιχνευθεί στο ορυκτό πετρέλαιο, ενώ στον κηρό φύλλων καπνού ταμπάκο παρουσιάζονται συγκεκριμένες αναλογίες συγκεντρώσεων, οι οποίες δεν εμφανίζονται σε άλλα φυτά. Επιπλέον αποτελούν αρκετά σταθερή κατηγορία ενώσεων, οπότε ανιχνεύονται και σε χώρους με αραιή συχνότητα καπνίσματος.

10 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Alebic-Juretic A., Cvitas T and Klasinc L. (1990) Heterogenous polycyclic aromatic hydrocarbon degradation with ozone on silica gel carrier. *Environmental Science and Technology* 24, 62-66.
- Ando M., Katagiri K., Tamura K., Yamamoto S. and Matsumoto M. (1996) Indoor and outdoor air pollution in Tokyo and Beijing supercities. *Atmospheric Environment* 30, 695-702
- Baek S., Field R., Goldstone M., Kirk P., Lester J. and Perry R. (1991) A review of Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior. *Water, Air and Soil Pollution* 60, 279-300.
- Baek S.-O. and Jenkins R. (2004) Characterization of trace organic compounds associated with aged and diluted sidestream tobacco smoke in a controlled atmosphere-volatile organic compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Environment* 38, 6583-6599.
- Balaban A.T. (1976) Chemical applications of group theory. Academic press, New York, p. 63
- Bardouki H., Liakakou H., Economou C., Sciare J., Smolik J., Zdimal V., Eleftheriadis K., Lazaridis M., Dye C. and Mihalopoulos N. (2003). Chemical composition of size-resolved atmospheric aerosols in the eastern Mediterranean during summer and winter. *Atmospheric Environment* 37, 195-208
- Berthou F., Gourmlun Y., Dreano Y., Friocourt M. (1981) Application of gas chromatography on gas capillary columns to the analysis of hydrocarbon pollutants from the Amoco Cadiz oil spill. *Journal of Chromatography* 203, 279-292.
- Bi X., Sheng G., Peng P., Chen Y., Zhang Z., Fu J. (2003) Distribution of particulate- and vapour- phase n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere of Guangzhou, China. *Atmospheric Environment* 37, 289-298.
- Bi X., Sheng G., Feng Y., Fu J., Xie J. (2005) Gas- and particulate-phase specific Tracer and toxic organic compounds in environmental tobacco smoke. *Chemosphere* , Article in press
- Bidleman T. (1988). Atmospheric processes. Wet and dry deposition of organic

- Compounds are controlled by their vapour-particle partitioning
Environmental Science and Technology 22, 361-367
- Blumer M., Guillard R., Chase T. (1971) Hydrocarbons of marine phytoplankton.
Marine Biology 8, 183-189.
- Bray E. and Evans E. (1961) Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica Cosmochimica Acta* 22, 2-15.
- Budzinski H., Jones I., Bellocq J., Pierard C., Garrigues P. (1997) Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry* 58, 85-97.
- Cass G. (1998) Organic molecular tracers for particulate air pollution sources. *Trends in Analytical Chemistry* 17, 356-365.
- Chuang J., Mack G., Kuhlman R. and Wilson N. (1991) Polycyclic aromatic Hydrocarbons and their derivatives in indoor and outdoor air in an eight-home Study. *Atmospheric Environment* 25B, 369-380.
- Chuang J., Callahan P., Menton R., Gordon S., Lewis R., Wilson N. (1995) Monitoring methods for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their distribution in house dust and track-in soil. *Environmental Science and Technology* 29, 494-500
- Clarke A. and Law R. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in benthic invertebrates from two sites in Antarctica. *Marine Pollution Bulletin* 12, 10-14
- Claxton L., Matthews P. and Warren S. (2004). The genotoxicity of ambient outdoor air, a review: Salmonella mutagenicity. *Mutation Research* 567, 347-399
- Colombo, J., Pelletier E., Brocu C., Khalil M., Catoggio J. (1989) Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Estuary, Argentina. *Environmental Science and Technology* 23, 888-894.
- Connel D.W. and Miller G.J. (1984). Chemistry and Ecotoxicology of Pollution. *John Willey and Sons, Inc*
- Dörr, G., Hippelein, M., Kaupp, H., Hutzinger, O. (1996). Baseline contamination assessment for a new resource facility in Germany: Part VI: Levels and profiles of PAH in ambient air. *Chemosphere* 33, 1569-1578.
- Feilberg A., Kamens R.M., Strommen M.R. and Nielsen T. (1999) Modeling the Formation, decay and partitioning of semivolatile nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons (nitronaphthalenes) in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 33, 1231-1243.

- Feron V.J. and Groten J.P. (2002). Toxicological evaluation of chemical mixtures
Food and Chemical Toxicology 40, 825-839
- Fischer P., Hoek G., van Reeuwijk H., Briggs D., Lebret E., van Wijnen J., Kingham S., Elliot P. (2000). Traffic related differences in outdoor and indoor concentrations of particles and volatile organic compounds in Amsterdam.
Atmospheric Environment 34, 3713-3722
- Fraser M., Cass G., Simoneit B and Rasmussen R. (1998) Air quality model evaluation data for organics. 5. C₆-C₂₂ nonpolar and semipolar aromatic compounds. *Environmental Science and Technology* 32, 1760-1770.
- Frome H., Lahrz T., Piloty M., Gebhart H., Oddoy A., Ruden H. (2000) Polycyclic aromatic hydrocarbons inside and outside of apartments in an urban area.
Science of Total Environment 326, 143-149.
- Geyh A., Wolfson J., Koutrakis P., Mulic J. (1994) US EPA/600A-94/154. Research Triangle Park, NC.
- Gogou A., Stratigakis N., Kanakidou M. and Stephanou E. (1996) Organic aerosols in eastern Mediterranean: components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories. *Organic Geochemistry* 25, 79-96
- Gogou A., Apostolaki M. and Stephanou E. (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, 215-231.
- Goss K.-U. and Schwarzenbach R. (1998) Gas/Solid and Gas/Liquid Partitioning of Organic Compounds: Critical Evaluation of the Interpretation of Equilibrium Constants *Environmental Science and Technology* 32, 2025-2032.
- Grimalt, J. and Albaiges J. (1987) Sources and occurrence of C₁₂-C₂₂ n-alkane distribution with enen carbon number preference in sedimentary environment,
Geochimica Cosmochimica Acta 51, 1379-1384.
- Grosjean D., Fung K. and Harrison J. (1983) Interactions of polycyclic aromatic hydrocarbons with atmospheric pollutants. *Environmental Science and Technology* 17, 673-679.
- Gustafson K. and Dickhut R. (1997). Particle/Gas concentrations and distributions of PAHs in the atmosphere of southern Chesapeake Bay. *Environmental Science and Technology* 31, 140-147.
- Halsall, C.J., Coleman, P.J., Davis, B.J., Burnett, V., Waterhouse, K.S., Harding-

- Jones, P., Jones, K.C. (1994). PAHs in UK urban air. *Environmental Science and Technology* 28, 2380-2386.
- Halsall C., Sweetman A, Barrie L. and Jones K. (2001). Modelling the behaviour of PAHs during atmospheric transport from the UK to the Arctic. *Atmospheric Environment* 35, 255-267
- Hampton C., Pierson W., Schuetze D. and Harvey M. (1983) Hydrocarbon Gases emitted from vehicles on the road. 2. Determination of emission rates from diesel and spark-ignition vehicles. *Environmental Science and Technology* 17, 699-708.
- Han J. and Calvin M. (1969) Hydrocarbon distribution of algae and bacteria and microbiological activity in sediments. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 64, 436-443.
- Hansen L. and Eatough D. (1991). Organic chemistry of the atmosphere. *CRC Press, Inc*
- Haque R., Falco J., Cohen S. and Riordan C. (1980). Role of transport and fate studies in the exposure assessment and screening of toxic Chemicals. *Dynamics, Exposure and Hazard Assessment of Toxic Chemicals*, pp 47-67
- Hart K. and Pankow J. (1994) High volume air sampler for particle and gas sampling. 2. Use of backup filters to correct for the adsorption of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons to the front filter. *Environmental Science and Technology* 28, 655-661.
- Hildemann L. , Rogge W. , Cass G., Mazurek M. and Simoneit B. (1996). Contribution of primary aerosol emissions from vegetation- derived sources to fine particle concentrations in Los Angeles. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* 101, 19541-19549.
- Hugsafvel-Pursiainen K. (2004) Genotoxicity of environmental tobacco smoke: a review. *Mutation Research* 567, 427-445.
- International Agency for Research on Cancer (IARC) (2004) Tobacco smoke and involuntary smoking, *IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans*, vol. 83, International Agency for Research on Cancer, WHO, Lyon, France.
- Irwin J. (1997) Environmental contaminants encyclopedia, alkanes entry. *National park service, water resources divisions, water operations branch*.
- IPCC, 2001. Climate change 2001. In: Watson, R., et al. (Eds.), *The Scientific Basis*.

- Summary for Policy Makers and Technical Summary of the Working Group 1 Report. Cambridge University Press, Cambridge, 98p.
- Junge C.E. (1997) Fate of pollutants in the air and water environments. *Suffet I.H., ed., Wiley New York*
- Kalaitzoglou M., Terzi E., Samara C. (2004) Patterns and sources of particle-phase aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and rural sites of western Greece, *Atmospheric Environment* 38, 2545–2560.
- Kamens R., Odum J. and Fan Z. (1995). Some observations on times to equilibrium for semivolatile polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology* 29, 43-50
- Kavouras I., Stratigakis N. and Stephanou E. (1998) Iso- and Anteiso-alkanes: specific tracers of environmental tobacco smoke in indoor and outdoor particle- size distributed urban aerosols. *Environmental Science and Technology* 32, 1369-1377.
- Kavouras I., Lawrence L., Koutrakis P, Stephanou E., Oyola P. (1999) Measurement of particulate aliphatic and polynuclear hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmospheric Environment* 33, 4977-4986.
- Kavouras I., Koutrakis P, Tsapakis M., Lagoudaki E., Stephanou E., Von Baer D., Oyola P. (1999) Source apportionment of particulate aliphatic and polynuclear hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods. *Environmental Science and Technology* 35, 2288-2294.
- Kavouras I. and Stephanou E. (2002) Gas/particle and size distribution of primary and Secondary carbonaceous aerosols in public buildings. *Indoor Air* 12, 17-32.
- Khalili N., Scheff P. and Holsen Th. (1995) PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels and wood combustion emissions. *Atmospheric Environment* 29, 533-542.
- Kolattukudy, P. (1976) Chemistry and biochemistry of natural waxes, *Kolattucudy (Ed.), Elsevier, Amsterdam.*
- Kostiainen R. (1995). Volatile organic compounds in the indoor air of normal and sick houses *Atmospheric Environment* 29, 693-702.
- Koutrakis P., Sioutas C., Ferguson S., Wolfson J., Mulik J., Burton R. (1993)

- Development and evaluation of a glass honeycomb denuder/filter pack system to collect atmospheric particles and gases. *Environmental Science and Technology* 27, 2497-2501.
- Lazaridis M. (1999). Gas-Particle partitioning of organic compounds in the Atmosphere. *J. Aerosol Sc.* 30, 1165-1170.
- Leuenberger C., Czuczwa J., Heyerdahl E. and Giger W. (1988) Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban rain, snow and fog *Atmospheric Environment*(1967) 22, 695-705.
- Li A., Schoonover T., Zou Q., Norlock F., Conroy L., Scheff P., Wadden P. (2005) Polycyclic aromatic hydrocarbons in residential air of ten Chicago homes: Concentrations and influencing factors. *Atmospheric Environment* 39, 3491-3501
- Li C. and Ro Y. (2000) Indoor characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere of Taipei. *Atmospheric Environment* 34, 611-620.
- Ligocki M. and Pankow J. (1989). Measurements of the Gas/ Particle distributions of atmospheric organic compounds. *Environmental Science and Technology* 23, 75-83
- Liu Y., Zhu L., Shen X. (2001). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor and outdoor air of Hangzhou, China. *Environmental Science and Technology* 35, 840-844.
- Lohman R., Harner T., Thomas G. and Jones K. (2000) A Comparative Study of the Gas-Particle Partitioning of PCDD/Fs, PCBs, and PAHs *Environmental Science and Technology* 34, 4943-4951
- Lyman W., Reehl W. and Rosenblatt (1982) Handbook of Chemical Property Estimation Methods. *American Chemical Society*
- Mackay D. (1982) Correlation of bioconcentration factors. *Environmental Science and Technology* 16, 274-278
- Mader B. and Pankow J. (2001) Gas/solid partitioning of semivolatile organic compounds (SOCs) to air filters. 2. Partitioning of polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans, and polycyclic aromatic hydrocarbons to quartz fiber filters. *Atmospheric Environment* 35, 1271-1223.
- Mandalakis M. and Stephanou E. (2002) Polychlorinated biphenyls associated with

- fine particles (PM_{2.5}) in the urban environment of Chile: concentration levels, and sampling volatilization losses. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21, 2270-2275.
- Mandalakis M., Tsapakis M., Tsoga A., Stephanou E. (2002) Gas-particle Concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece). *Atmospheric Environment* 36, 4023-4035.
- McMurry John (1998). Οργανική Χημεία, τόμος 1, *Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης*, 689-690
- McMurry P.H. (2000). A review of atmospheric aerosol measurements. *Atmospheric Environment* 34, 1959-1999
- Menzie C., Potocki B. and Santodonato J. (1992) Exposure to carcinogenic PAHs in the environment. *Environmental Science and Technology* 26, 1278-1284.
- Minoia C., Meroni G., Aprea C., Oppezzo M. C., Magnaghi S., Sciarra G., Barisano A., Fiorentino M. L., Berri A., Bellinzona M. Robustelli della Cuna F.S., Frigerio F., Schiavi A., Di Gregorio L. (1996). Environmental and urinary reference values as markers of exposure to hydrocarbons in urban areas . *Science of The Total Environment* 192, 163-182
- Mitra S. and Ray B. (1995). Patterns and sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their derivatives in indoor air. *Atmospheric Environment* 29, 3345-3356.
- Nagpal N. K. (1993). Ambient Water Quality Criteria For Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Ministry of Environment, Lands and Parks Province of British Columbia
- National Research Council of Canada (NRCC). 1983. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment: Formation, Sources, Fate and Effects on Aquatic Biota. NRCC Report No. 18981. p. 209
- Naumova Y., Eisenreich St., Turpin B., Weisel Cl., Morandi M., Colome St., Totten L., Stock Th., Winer A., Alimokhtari S., Kwon J., Shendell D., Jones J. Maberti S., and Wall St. (2002). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in indoor and outdoor air of three cities in the U.S. *Environmental Science and Technology* 36, 2552-2559
- Naumova Y., Offenbergl J., Eisenreich St., Meng Q., Polidori A., Turpin B., Weisel

- Cl., Morandi M., Colome St., Stock Th., Winer A., Alimokhtari S., Kwon J., Maberti S., Shendell D., Jones J. and Farrar C. (2003) Gas/ Particle distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in coupled outdoor/ indoor atmospheres. *Atmospheric Environment* 37, 703-719
- Neff, J.M. (1979). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment: Sources, Fates and Biological Effects. Applied Science Publishers Ltd., Essex, England
- Offenberg J. and Baker J. (2002). The influence of aerosol size and organic carbon content on gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Atmospheric Environment* 36, 1205-1220.
- Ogden M. and Maiolo K. (1992) Comparative Evaluation of Diffusive and Active Sampling Systems for Determining Airborne Nicotine and 3-Ethenylpyridine *Environmental Science and Technology* 26, 1226-1234.
- Ohura T., Amagaia T., Fusaya M., Matsushita H. (2004a) Polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor environments and factors affecting their concentrations. *Environmental Science and Technology* 38, 49-55.
- Ohura T., Amagaia T., Sugiyamab T., Fusayac M., Matsushitac H. (2004b) Characteristics of particle matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor air in two cities in Shizuoka, Japan. *Atmospheric Environment* 38, 2045-2054.
- Pankow J. (1987) Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 21, 2275-2283.
- Pankow J. (1991) Common y-intercept and single compound regressions of gas-particle partitioning data vs $1/T$. *Atmospheric Environment* 25A, 2229-2239.
- Pankow J. and Bidleman T. (1991) Effects of temperature, TSP and per cent non-exchangeable material in determining the gas/particle partitioning of organic compounds. *Atmospheric Environment* 25A, 2241-2249
- Pankow J. and Bidleman T. (1992) Interdependence of the slopes and intercepts from log-log correlations of measured gas-particle partitioning and vapor pressure-I. theory and analysis of available data. *Atmospheric Environment* 26A, 1071-1080.
- Pankow J., Storey J. and Yamasaki H. (1993) Effects of relative humidity on gas/particle partitioning of semivolatile organic compounds to urban particulate

- matter. *Environmental Science and Technology* 27, 2220-2226.
- Pankow J. (1994) An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 28, 185-188.
- Petronen K. and Kuljukka T. (1995) Air sampling and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Chromatography A*, 710, 93-108
- Powell T. (1988) Pristane/Phytane ratio as environmental indicator. *Nature* 333, 604.
- Readman J., Mantura R., Rhead M. (1987) A record of PAH pollution obtain from accreting sediments of the tammar estuary, U.K.: Evidence of non-equilibrium behaviour of PAH. *Science of the Total Environment* 66, 73-94.
- Reddy C., Timothy E., Radosav P., Benitez-Nelson B., Stojanovic G., Palic I., Sinica D., Eglinton G. (2000). Even carbon number predominance of plant wax n-alkanes: a correction. *Organic Geochemistry* 31, 331-336.
- Rogge W., Hildemann L., Mazurek M., Cas G. and Simoneit B. (1993a) Sources of Fine Organic Aerosol: 2. Noncatalyst and Catalyst-Equipped Automobiles and Heavy-Duty Diesel Trucks *Environmental Science and Technology* 27, 636-651.
- Rogge W., Hildemann L., Mazurek M., Cas G. and Simoneit B. (1993b) Sources of Fine Organic Aerosol: 3. Road dust, tire debris and organometallic brake lining dust: Roads as sources and sinks. *Environmental Science and Technology* 27, 1892-1904.
- Rogge W., Hildemann L., Mazurek M., Cas G. and Simoneit B. (1993d) Sources of Fine Organic Aerosol: 4. particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants. *Environmental Science and Technology*, 27, 2700-2711.
- Rogge W., Hildemann L., Mazurek M., Cas G. and Simoneit B. (1994) Sources of Fine Organic Aerosol: 6. Cigarette smoke in the urban atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 28, 1375-1388.
- Sargent, J. and Gatten R. (1976) The distribution and metabolism of wax esters in marine invertebrates, *Biochem. Soc. Trans.* 4, 431-433.
- Schauer, J., Kleeman M., Cass G., Simoneit B. (1999) Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C1 through C30 organic compounds from medium duty diesel trucks. *Environmental Science and Technology* 33, 1578- 1587.
- Schauer, J., Kleeman M., Cass G., Simoneit B. (2002) Measurement of emission from

- air pollution sources. 5. C-1 – C-23 organic compounds from gasolinepowered motor vehicles. *Environmental Science and Technology*. 36, 1169-1180.
- Schwarzenbach R., Gschwend P. and Imboden D. (1993) Environmental Organic Chemistry. *John Willey and Sons, Inc*
- Sicre M., Marty J., Saliot A., Aparicio A., Grimalt J., Albaiges J. (1987) Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: occurrence and origin. *Atmospheric Environment* 21, 2247-2259.
- Simcik M., Franz Th., Zhang H. and Eisenreich St. (1998) Gas-Particle partitioning of PCBs and PAHs in the Chicago urban and adjacent coastal atmosphere: states of equilibrium. *Environmental Science and Technology* 32, 251-257.
- Simoneit B. and Mazurek M. (1982) Organic matter of the troposphere-II. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States, *Atmospheric Environment* 16, 2139-2159.
- Simoneit B. (1984) Application of molecular marker analysis to reconcile sources of carbonaceous particulates in tropospheric aerosols, *Science of the Total Environment* 36, 61-72.
- Simoneit B. (1986) *Int. Environmental Analytical Chemistry* 23, 207-273.
- Simoneit B. (1989) Organic matter of the troposphere: V Application of molecular marker analysis to biogenic emission into the troposphere for source reconciliations, *Journal of Atmospheric Chemistry* 8, 251-275.
- Sitaras I., Bakeas E., Siskos P. (2004) Gas/particle partitioning of seven volatile polycyclic aromatic hydrocarbons in a heavy traffic urban area. *Science of the Total Environment* 327 , 249–264.
- Sjögren M., Ehrenberg L. and Rannug U. (1996) Relevance of different biological assays in assessing initiating and promoting properties of polycyclic aromatic hydrocarbons with respect to carcinogenic potency *Mutation Research/ Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis* 358, 97-112
- Sofuoglou A., Odabasi M., Tasdemir Y., Khalili N. and Holsen T. (2001) Temperature dependence of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbon and organochlorine pesticide concentrations in Chicago air. *Atmospheric Environment* 35, 6503-6510.
- Takada H., Onda T. and Ogura N. (1990) Determination of polycyclic aromatic Hydrocarbons in urban street dusts and their source material by capillary Gas Chromatography *Environmental Science and Technology* 24, 1179-1186

- Tsapakis M. and Stephanou E. (2003) Collection of gas and particle phase semi-volatile organic compounds: use of an oxidant denuder to minimize polycyclic aromatic hydrocarbons degradation during high-volume air sampling. *Atmospheric Environment* 37, 4935-4944.
- Tsapakis M., Stephanou E., Karakassis I. (2003) Evaluation of atmospheric transport as a nonpoint source of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments of the eastern Mediterranean. *Marine Chemistry* 80, 283-298.
- UN/ECE 1998. Convention On Long-Range Transboundary Air Pollution. *International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests*. Manual on methods and criteria for harmonised sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests. BFH, Hamburg.
- Vallack H., Bakker D., Brandt I., Broström-Lunden E., Brouwer A., Bull K., Gough C., Guardans R., Holoubek I., Jansson B., Koch R., Kuylenstierna J., Lecloux A., Mackay D., McCutcheon P., Mocarelli P. and Taalman R. (1998). Controlling persistent organic pollutants-what next? *Environmental Toxicology and Pharmacology* 6, 143-175
- Venkatesan M., Brenner N., Tuth E., Bonilla J. and Kaplan I. (1980) Hydrocarbons in age dated sediments of the Alaskan cores from two basins in the Southern California Bight, *Geochimica Cosmochimica Acta* 44, 789-802.
- Volkman J., Johns R., Gillan F., Perry G. (1980) Microbial lipids of an intertidal sediment-I. Fatty acids and hydrocarbons, *Geochimica Cosmochimica Acta* 44, 1133-1143.
- Volkman J., Holdsworth D., Neill G., Bavor Jr. H. (1992) Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments, *Science of Total Environment* 112, 203-219.
- Voudrias E. and Smith C. (1986) Hydrocarbon pollution from marinas in estuarine sediments, *Est Coast Shelf. Sci.* 22, 271-284.
- Yamasaki H., Kurawa K and Miyamoto H. (1982) Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons *Environmental Science and Technology* 16, 189-194.
- Yan J., Wang L., Fu P. and Yu H. (2004). Photomutagenicity of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons from the US EPA priority pollutant list *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 557, 99-108

- Yunker M., Macdonald R., Vingarzan R., Mitchell R., Goyette D., Sylvestre S. (2002) PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 33 (2002) 489–515
- Zhu L., Takahashi Y., Amagai T., Matsushita H. (1997). Highly sensitive automatic analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor air *Talanta* 45, 113-118.
- Αποστολάκη Μ. (2004) Μελέτη της παρουσίας των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων και των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα και στις επιφάνειες εσωτερικών χώρων. Μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης, τμήμα χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.
- Καραβάκα Σ. (2004) Μελέτη της παρουσίας ημιπτητικών οργανικών ρυπαντών στην ατμόσφαιρα δασικής περιοχής στη νότια Φιλανδία. Μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης, τμήμα χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.
- Τσαπάκης Μ. (2003) Μελέτη των ατμοσφαιρικών φυσικοχημικών διεργασιών μεταφοράς που καθορίζουν το ισοζύγιο των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων στο θαλάσσιο περιβάλλον της ανατολικής μεσογείου. Διδακτορική διατριβή, τμήμα χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.