



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ



ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ (NO_x) ΚΑΙ ΤΩΝ
ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΤΥΠΟΥ $\text{PM}_{2.5}$ ΚΑΙ ΤΗΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥΣ ΣΕ ΠΟΛΥΑΡΩΜΑΤΙΚΟΥΣ
ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ (ΠΑΥ) ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΤΗΣ ΠΟΛΗΣ ΤΟΥ ΗΡΑΚΛΕΙΟΥ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΕΥΡΙΠΙΔΗΣ Γ. ΣΤΕΦΑΝΟΥ

ΙΑΚΩΒΙΔΗΣ ΜΗΝΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2011



UNIVERSITY OF CRETE
CHEMISTRY DEPARTMENT
ENVIRONMENTAL CHEMICAL PROCESSES LABORATORY



DETERMINATION OF NITROGEN OXIDES (NO_x) AND PARTICULATE MATTER $\text{PM}_{2.5}$
CONCENTRATIONS AND THE CONTENT IN POLYAROMATIC HYDROCARBONS (PAH) IN
THE ATMOSPHERE OF HERAKLION CITY

SUPERVISOR: EURIPIDES G. STEPHANOU

IAKOVIDES MINAS

M.Sc. THESIS
POSTGRADUATE PROGRAM
ENVIRONMENTAL PROTECTION TECHNOLOGIES

HERAKLION 2011

Στο εξώφυλλο: Δυο Αστέρες, φωτίζουν μια ομίχλη από Πολυκυκλικούς Αρωματικούς Υδρογονάνθρακες (εικόνα από τηλεσκόπιο Spitzer)

Alors, c'est ça l'enfer. Je n'aurais jamais cru... vous vous rappelez: Le soufre, le bûcher, le gril... ah! Quelle plaisanterie. Pas besoin de gril, l'enfer, c'est les autres.
Jean-Paul Sartre, Huis Clos, 1944

Τα Μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής

Ευριπίδης Στεφάνου
Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Μιχαλόπουλος Νικόλαος
Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Κανακίδου Μαρία
Καθηγήτρια Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Ευχαριστίες

Ίσως αποτελεί για μένα το πιο δύσκολο κομμάτι της παρούσας διατριβής, διότι θα πρέπει σε λίγες λέξεις να εκφράσω συναισθήματα για ανθρώπους που συνεισέφεραν τα μέγιστα ώστε αυτή η περίοδος να αποτελεί μια από τις καλύτερες της ζωής μου.

Νιώθω κατ' αρχήν την υποχρέωση να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης που με δέχθηκε σα μεταπτυχιακό φοιτητή και για την υλικοτεχνική υποδομή που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια. Η διατριβή αυτή εκπονήθηκε στο εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών (Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ.), υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Ευριπίδη Στεφάνου, στον οποίο θα ήθελα να εκφράσω τις βαθύτατες ευχαριστίες μου. Για μένα αποτελεί μεγάλη τιμή που με δέχθηκε στο εργαστήριό του, που με περιέβαλε με εμπιστοσύνη και για την καθοδήγηση, την ενθάρρυνση, αλλά και την οικονομική υποστήριξη που μου παρείχε. Πιστεύω βαθύτατα ότι πρεσβεύει σε απόλυτο βαθμό την ιδιότητα που φέρει.

Ευχαριστώ επίσης θερμά την Καθηγήτρια κα. Κανακίδου Μαρία και τον Καθηγητή κ. Μιχαλόπουλο Νικόλαο για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική μου επιτροπή, τις καίριες υποδείξεις τους, το ειλικρινές τους ενδιαφέρον και την ηθική συμπαράσταση που μου προσέφεραν καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διατριβής, καθώς και τα μέλη των εργαστηρίων τους, για το ευχάριστο κλίμα που είχε δημιουργηθεί και έκαναν πιο εύκολη την ενασχόληση στο εργαστήριο.

Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω μέσα απ' τα βάθη της καρδιάς μου το Δρ. Κουβαράκη Αντώνη, ο οποίος συνεισέφερε, χωρίς εκείνος να το γνωρίζει, σε μεγάλο βαθμό, στην ενασχόληση μου με αυτό το αντικείμενο, μέσα από τη διδασκαλία του στο αντίστοιχο μάθημα, καθώς και για τις υποδείξεις του και την αμέριστη βοήθεια του στις δειγματοληψίες. Ιδιαίτερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Δρ. Αποστολάκη Μαρία, για την οποία πραγματικά ό,τι και να γράψει κανείς είναι πολύ λίγο. Ένας καταπληκτικός άνθρωπος, γεμάτη ανιδιοτέλεια και προθυμία για βοήθεια, προσπαθούσα να ακολουθήσω πάντοτε τις συμβουλές της, διότι απλά εμπνέει απόλυτη εμπιστοσύνη και την ευχαριστώ πολύ για όλα.

Ευχαριστώ επίσης πάρα πολύ τους μεταπτυχιακούς φοιτητές και μέλη του εργαστηρίου Μυριδάκη Αντώνη, Περράκη Τόνια, Γκαϊτατζή Μπέτυ και τη Δρ. Καργάκη Σοφία για την αμέριστη συμπαράσταση, βοήθεια και ενδιαφέρον που μου έδειξαν, πάντα τα αισθήματα μου θα είναι φιλικά γι' αυτούς. Ιδιαίτερη μνεία θα ήθελα να απευθύνω στο Δρ. Τζιάρα Θράσο, με τιμά με τη φιλία του και αισθάνομαι ιδιαίτερα τυχερός που γνώρισα έναν τέτοιο σύντροφο.

Ευχαριστώ επίσης θερμά, το Δρ. Κουβαράκη Γιώργο και τον ηλεκτρονικό κ. Γιώργο Παπαδάκη για την προθυμία τους, όσον αφορά την τεχνική υποστήριξη κατά τη διάρκεια της καμπάνιας δειγματοληψίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω μέσα απ' την καρδιά μου τους φίλους μου και ιδιαίτερα τη Μαριάνθη Παγουλάτου, για όλα αυτά που με κάνουν να αισθάνομαι τυχερός που είναι στη ζωή μου.



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Βούτες, Τ.Θ. 2208, 710 03 Ηράκλειο Κρήτης
Τηλ.: +30 2810 545133, 5134 Fax: +30 2810 545166

Ηράκλειο, 27 Ιουλίου 2011

Πρακτικά Εξεταστικής Επιτροπής
του Μεταπτυχιακού Φοιτητή κ. Μηνά Ιακωβίδη,
για την Απόκτηση Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης

Ο κος Μηνάς Ιακωβίδης, μεταπτυχιακός φοιτητής του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών στις «Τεχνολογίες Προστασίας Περιβάλλοντος» του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, παρουσίασε υπό μορφή σεμιναρίου σε ανοικτό ακροατήριο στις 27 Ιουλίου 2011 την ερευνητική του εργασία με τίτλο :

«Προσδιορισμός των συγκεντρώσεων οξειδίων του αζώτου (NO_x) και των σωματιδίων τύπου PM_{2.5} και της περιεκτικότητας τους σε πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) στην ατμόσφαιρα της πόλης του Ηρακλείου»

Η τριμελής εξεταστική επιτροπή (η οποία ορίσθηκε στις Γ.Σ.Ε.Σ. 7/12/2010) έκρινε την εν γένει παρουσίαση και ερευνητική εργασία του υποψήφιου «Δρ.σ.π.α...» και προτείνει ομόφωνα την απονομή του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης στις «Τεχνολογίες Προστασίας Περιβάλλοντος»

Η Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Στεφάνου Ευριπίδης (Επιβλέπων)
Καθηγητής, Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Κανακίδου Μαρία
Καθηγήτρια, Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Μιχαλόπουλος Νικόλαος
Καθηγητής, Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

ΠΡΟΣΩΠΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

- Ημερομηνία γέννησης: 29-11-1979
- Τόπος γέννησης: ΗΡΑΚΛΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
- Διευθυνση: Χαϊνηδων 8
- Τηλέφωνο: 2810-285348, 694-158-5346

ΣΠΟΥΔΕΣ

- Απόφοιτος σχολής **Τεχνολογίας Γεωπονίας ΤΕΙ ΚΡΗΤΗΣ** Τμήμα «**Διαχείριση Γεωργικών Οικοσυστημάτων**»
Βαθμός Πτυχίου: Λίαν Καλώς (7,40)
- Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης «**Τεχνολογίες Προστασίας Περιβάλλοντος**» Τμήματος **Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης**

ΓΛΩΣΣΕΣ

- **ΑΓΓΛΙΚΑ:** Επίπεδο **PROFICIENCY** (ECPE MICHIGAN)
- **ΓΕΡΜΑΝΙΚΑ:** Επίπεδο **GRUNDSTÜFE** (GOETHE INSTITUT)

ΕΡΓΑΣΙΑΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

- **Πρακτική άσκηση** στο εργαστήριο Γενετικής Βελτίωσης του ΤΕΙ ΚΡΗΤΗΣ από 01/04/2005 έως 01/10/2005
- Συμμετοχή στο **ερευνητικό πρόγραμμα «Αρχιμήδης 2»** κατά την ίδια περίοδο
- Συμμετοχή στο **ευρωπαϊκό ερευνητικό πρόγραμμα «ESCAPE»**

ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΣΕΙΣ

- **ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΕΣ: ECDL** (Φορέας ΟΕΕΚ)
- **OS X Server, Mac Dev:** IT PROFESSIONAL, Apple Authorized Training Center

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

- 3rd International Cucurbit Symposium (Townsville, Australia, 11-17 Σεπτεμβρίου 2005 **με τίτλο «Comparison of genetic polymorphism assessed by RAPD analysis and description of morphological characters for two Greek cucumber varieties»**

Curriculum Vitae

PERSONAL DETAILS

- Date of Birth: 29-11-1979
- Place of Birth: Heraklion Crete
- Home Address: 8, Hainidon Str.
- Phone: 2810-285348, 694-158-5346

EDUCATION

- **B. Sc. Diploma** in "Management of Agricultural Ecosystems", Department of Agricultural Studies, Technological Educational Institute of Crete
B Sc. Degree: 7,40
- **M. Sc. Diploma** in "Environmental Protection Technologies", Department of Chemistry, University of Crete.

LANGUAGES

- **ENGLISH: PROFICIENCY LEVEL** (ECPE MICHIGAN)
- **GERMAN: GRUNDSTÜFE LEVEL**(GOETHE INSTITUT)

ACADEMIC EXPERIENCE

- **Professional Training** in Plant Biochemistry and Biotechnology Laboratory of TEI of Crete (01/04/2005-01/10/2005)
- **Participation** in the **Research Program "Archimedes 2"** (01/04/2005- 01/10/2005)
- **Participation** in the **European Research Program "ESCAPE"** (12/2008-current)

CERTIFICATIONS

- **PC: ECDL**
- **OS X Server, Mac Dev: IT PROFESSIONAL**, Apple Authorized Training Center

PUBLICATIONS

- 3rd International Cucurbit Symposium (Townsville, Australia, September 11-17, 2005 **with title** «**Comparison of genetic polymorphism assessed by RAPD analysis and description of morphological characters for two Greek cucumber varieties**»

Πίνακας συντομογραφιών που χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία.

Ελληνικός όρος	Αρχικά	Αγγλικός όρος	Αρχικά
Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες	ΠΑΥ	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	PAHs
Αιωρούμενα σωματίδια μεγέθους κάτω από 2,5 μm		Particulate Matter less than 2.5 μm in diameter	PM _{2.5}
Αιωρούμενα σωματίδια μεγέθους κάτω από 10 μm		Particulate Matter less than 10 μm in diameter	PM ₁₀
Ναφθαλένιο		Naphthalene	Nap
Ακεναφθυλένιο		Acenaphthylene	Ace
Ακεναφθένιο		Acenaphthene	Acy
Φλουορένιο		Fluorene	Fl
Φενανθρένιο		Phenanthrene	Phe
Ανθρακένιο		Anthranene	An
Μέθυλ-Φενανθρένιο		Methyl-Phenanthrene	MePhe
Διμέθυλ-Φενανθρένιο		DiMethyl-Phenanthrene	DMP
Φλουορανθένιο		Fluoranthene	Fluo
Πυρένιο		Pyrene	Py
Μέθυλ-Πυρένιο		Methyl-Pyrene	MePy
Ρετένιο		Retene	Ret
4-Υδρο-κυκλο(cd)Πυρένιο		4-Hydro-Cyclo(cd)Pyrene	4H-Cy
Βενζο(a)ανθρακένιο		Benz(a)Anthracene	BaA
Χρυσένιο		Chrysene	Chr
Βενζο(b)Φλουορανθένιο		Benzo(b)Fluoranthene	BbF
Βενζο(k)Φλουορανθένιο		Benzo(k)Fluoranthene	BkF
Βενζο(bjk)Φλουορανθένιο		Benzo(bjk)Fluoranthene	BbjkF
ΒενζοΦλουορανθένιο		Benzo-Fluoranthene	BF
Βενζο(e)Πυρένιο		Benzo(e)Pyrene	BeP
Βενζο(a)Πυρένιο		Benzo(a)Pyrene	BaP
Περυλένιο		Perylene	Per
Ανθρανένιο		Anthranene	Anth
Ίντενο(cd)Πυρένιο		Indeno(cd)Pyrene	IP
Διβενζο(ah)Ανθρακένιο		Dibenzo(ah)Anthracene	DBA
Βενζο(ghi)Περυλένιο		Benzo(ghi)Perylene	BghiP
Κορονένιο		Coronene	Cor
Σύνολο Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων	ΣΠΑΥ	Total Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	TPAHs
Παραμένοντες Οργανικοί Ρυπαντές		Persistent Organic Pollutants	POPs
Ημιπτητικές Οργανικές Ενώσεις		SemiVolatile Organic Compounds	SOCs
ΠολυΧλωριωμένα Διφαινύλια		PolyChlorinated Biphenyls	PCBs
ΠολυΧλωριωμένες ΔιβενζοΔιοξίνες		PolyChlorinated DibenzoDioxines	PCDDs
ΔιβενζοΦουράνια		DibenzoFuranes	DFs
Οργανικός άνθρακας		Organic Carbon	OC
Στοιχειακός άνθρακας		Elemental Carbon	EC
Οξειδία αζώτου		Nitrogen Oxides	NO _x
Ισοδύναμη Αεροδυναμική Διάμετρος		Aerodynamic Equivalent Diameter	AED
Πυρήνες Συμπύκνωσης Νεφών		Cloud Condensation Nuclei	CCN
Ολικά Αιωρούμενα Σωματίδια		Total Suspended Particles	TSP
Κυτοχρώματα P		Cytochromes P	CYP
ΠολυΤετραΦθοροΑιθυλένιο		PolyTetraFluoroEthylene	PTFE

Φίλτρο Ινών Υάλου	Glass Fiber Filter	GFF
ΔιΜέθυλοΦορμαμίδιο	DiMethylFormamide	DMF
ΔιΜεθυλοΣουλφΟξειδίο	DiMethylSulfOxide	DMSO
Συσκευή Ταχείας Εκχύλισης Δείγματος	Accelerated Solvent Extractor	ASE
Καρκινογόνοι Πολυκυκλικοί Αρωματικοί	Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	CANPAHs
Υδρογονάνθρακες Ισοδύναμοι Καρκινογόνοι Πολυκυκλικοί Αρωματικοί	Equivalent Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	CANPAHs _{eq}
Υδρογονάνθρακες Χαμηλού Μοριακού Βάρους Πολυκυκλικοί Αρωματικοί	Low Molecular Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	LMW
Υδρογονάνθρακες Μεσαίου Μοριακού Βάρους Πολυκυκλικοί Αρωματικοί	Medium Molecular Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	MMW
Υδρογονάνθρακες Υψηλού Μοριακού Βάρους Πολυκυκλικοί Αρωματικοί	High Molecular Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	HMW
Ισοδύναμο Βενζο(α)Πυρένιο	Equivalent Benzo(a)Pyrene	BaP _{eq}
Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες σχετιζόμενοι με καύσεις	Combustion related Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	CPAHs
Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών	Principal Component Analysis	PCA

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ), που αποτελούν ομάδα καρκινογόνων και μεταλλαξιογόνων ρυπαντών, είναι υποπροϊόντα ατελών καύσεων οργανικού υλικού, όπως ξύλου, ορυκτών καυσίμων, κρέατος και καπνού και κατανέμονται παντού, στον ατμοσφαιρικό αέρα, στο χώμα και στα υδατικά περιβάλλοντα. Οι ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα, ειδικότερα σε έντονα κατοικημένες περιοχές, επηρεάζονται σημαντικά από ανθρωπογενείς εκπομπές, όπως οι εξατμίσεις των αυτοκινήτων, οι καύσεις ορυκτών καυσίμων και βιομάζας, ο καπνός από τα τσιγάρα και διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες. Η αέρια ρύπανση και τα αιωρούμενα σωματίδια (PM), ειδικά τα λεπτόκοκκα με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη των 2.5 μm (PM_{2.5}), έχει συνδεθεί με τους ολοένα αυξανόμενους ρυθμούς νοσηρότητας και θνησιμότητας, όπως επίσης και με δυσμενή επεισόδια υγείας (αναπνευστικές και καρδιαγγειακές ασθένειες). Η σύνδεση των PM_{2.5} με τοξικές ενώσεις σαν τους ΠΑΥ, ενδέχεται να αυξήσει περαιτέρω τα επεισόδια υγείας. Η ανθρώπινη έκθεση στους ΠΑΥ μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω τριών οδών, της αναπνοής, της κατάποσης και της δερματικής επαφής.

Το Ηράκλειο είναι μια ταχέως αναπτυσσόμενη πόλη και αποτελεί το μεγαλύτερο αστικό κέντρο στην Κρήτη. Ενώ κατά καιρούς έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες των επιπέδων των αιωρούμενων σωματιδίων και των ΠΑΥ στην ευρύτερη αστική περιοχή της πόλης του Ηρακλείου, είναι ελάχιστη η γνώση των επιπέδων των ΠΑΥ στο σωματιδιακό κλάσμα των PM_{2.5} σ' αυτήν την περιοχή. Για τον χαρακτηρισμό των ΠΑΥ, αναπτύχθηκε μια μέθοδος με αυξημένη ευαισθησία και αξιόπιστες μετρήσεις 35 μελών ΠΑΥ σε 14ήμερα δείγματα σωματιδίων PM_{2.5}, με χαμηλό ρυθμό ροής αέρα (περίπου 9,5 L/min ή 20 m³). Στη συνέχεια, τα δείγματα αυτά, που λήφθηκαν από 10 σημεία δειγματοληψίας, 5 χαρακτηρισμένα σαν αστικά σημεία υψηλότερης κυκλοφορίας και 5 σαν αστικά σημεία χαμηλότερης κυκλοφορίας κατά τη διάρκεια της άνοιξης, του καλοκαιριού και του φθινοπώρου του 2009, αναλύθηκαν και μελετήθηκε η εποχιακή και σημειακή διακύμανση τους. Δείγματα, επίσης, λεπτόκοκκων σωματιδίων λήφθηκαν από την περιοχή της Φινοκαλιάς (σημείο αγροτικού υπόβαθρου) και από την οροφή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης (σημείο ημιαγροτικού υπόβαθρου), με υψηλό ρυθμό ροής (περίπου 26.000 L/h ή 1000 m³). Μελετήθηκε επίσης η συσχέτιση των ΠΑΥ με άλλους ρυπαντές, όπως τα αιωρούμενα σωματίδια μεγέθους κάτω από 2,5 μm (PM_{2.5}), έως 10 μm (PM₁₀), διοξείδιο του αζώτου (NO₂), εν γένει οξειδία του αζώτου (NO_x), καθώς και η ανίχνευση των πιθανών πηγών εκπομπής τους στην ατμόσφαιρα.

Ο αριθμητικός μέσος όρος της συγκέντρωσης των σωματιδίων PM_{2.5} στην πόλη του Ηρακλείου ήταν 16,47 (±3,05) μg/m³ και είχε εύρος από 12,33 μg/m³ μέχρι 22,39 μg/m³. Η μικρότερη συγκέντρωση λεπτών σωματιδίων βρέθηκε στην περιοχή της Φινοκαλιάς (11,15 μg/m³), ενώ στην οροφή του Τμήματος Χημείας του Π.Κ. εμφάνισαν συγκέντρωση 14,93 μg/m³, παρόμοια με τις συγκεντρώσεις των αστικών σημείων την αντίστοιχη εποχή (φθινόπωρο). Η μέση τιμή συγκέντρωσης του ΣΠΑΥ που ανιχνεύτηκε στα αστικά σημεία δειγματοληψίας ήταν 0,635 (±0,258) ng/m³ και το εύρος τους κυμάνθηκε από 0,159 ng/m³

έως 1,210 ng/m³. Τα αφθονότερα μέλη ΠΑΥ ήταν το BghiP (0,134±0,064 ng/m³), το BbF (0,091±0,039 ng/m³), το BeP (0,068±0,030 ng/m³) και το IP (0,086±0,049 ng/m³). Τα μέλη με μικρότερο μοριακό βάρος (Phe, An, Fluo, Py) παρουσίασαν σταθερά μικρότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με αυτά μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Η συγκέντρωση του ΣΠΑΥ που ανιχνεύτηκε στη Φινοκαλιά ήταν 0,035 ng/m³, ενώ στην οροφή του Τμήματος Χημείας του Π.Κ., η αντίστοιχη συγκέντρωση ήταν 0,590 ng/m³, μικρότερη όμως από τη μέση τιμή συγκέντρωσης των αστικών σημείων την αντίστοιχη εποχή (φθινόπωρο). Η συνολική ατομική έκθεση σε ΠΑΥ, όπως εκτιμήθηκε από το ΣBaP_{eq}, βρέθηκε να είναι 0,057 ng/m³. Το BaP εμφάνισε 46% συνεισφορά στα επίπεδα του ΣBaP_{eq}, ενώ άλλα μέλη που συνεισέφεραν σημαντικά ήταν το BbF (15,8%) και το IP (15,2%). Η ποσοστιαία κατανομή του BaP_{eq} παρουσίασε διακυμάνσεις ανάλογα με τις περιοχές δειγματοληψίας και εποχικότητα αντίστοιχη με αυτήν των ΠΑΥ σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας. Όλα τα σημεία εμφάνισαν υψηλά ποσοστά ΠΑΥ καρκινογόνου δυναμικότητας (Καρκινογόνα ΠΑΥ, CANPAHs_{eq}) σε ποσοστό 97-99%. Η εφαρμογή πληθώρας διαγνωστικών λόγων κατέδειξε τις εκπομπές από τα οχήματα (βενζινοκίνητα και πετρελαιοκίνητα) τη σημαντικότερη πηγή εκπομπής ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα του Ηρακλείου.

Πολλές μελέτες έχουν αναφερθεί μέχρι σήμερα που αξιολογούν την έκθεση σε ΠΑΥ, παρόλα αυτά, ελάχιστες πληροφορίες είναι διαθέσιμες που αφορούν την έκθεση σε ΠΑΥ του πληθυσμού εν γένει στο περιβάλλον και ακόμα λιγότερες για τη χρονική και ενδοπληθυσμιακή μεταβλητότητα τους. Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από την παρούσα διατριβή θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για τον παραπάνω σκοπό.

ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), a group of carcinogenic and mutagenic pollutants, are byproducts of incomplete combustions of organic materials such as wood, fossil fuels, meat, and tobacco, and are therefore distributed ubiquitously in the ambient air, soil and water environments. PAH in the atmosphere, especially in densely populated areas, is significantly affected by anthropogenic emissions, such as automobile exhaust, fossil fuel combustion, biomass burning, cigarette smoking, and industrial activities. Particulate matter (PM) air pollution, especially fine particles with aerodynamic diameters less than 2.5 μm ($\text{PM}_{2.5}$), has been linked to increased morbidity and mortality rates, as well as various adverse health effects such as respiratory and cardiovascular diseases. The association of $\text{PM}_{2.5}$ with toxic compounds such as PAHs could further increase the health effects. Human exposure to PAHs can occur through three routes, i.e. inhalation, ingestion and dermal absorption. For the general population, the main exposure routes are inhalation of polluted air or cigarette smoke and ingestion of food containing PAHs.

Heraklion is a rapidly growing city, the largest urban centre in Crete. However, little is known on PAHs levels, especially $\text{PM}_{2.5}$ -bound PAHs concentrations in this area. To characterize $\text{PM}_{2.5}$ -bound PAHs in Heraklion, a method was developed to provide sensitive and reliable measurements of 35 PAHs in archived 14-day $\text{PM}_{2.5}$ samples collected with low flow rate (9,5 L/min or 20 m^3 air/sample). Then $\text{PM}_{2.5}$ samples, which were taken at ten sampling sites (five as urban sites related with higher traffic, five as urban sites related with lower traffic characterized) during spring, summer and autumn 2009, were analyzed and the levels, seasonal and spatial variation of PAHs were studied. Samples also were taken from a rural site (Finokalia Station, Crete, ECPL) and a semirural site (roof of Chemistry Department, UoC Campus in Voutes, Heraklion) using high volume air samplers, collecting $\text{PM}_{2.1}$ particles (flow rate: 26.000 L/min or 1000 m^3 approximately). Correlation analyses between PAHs and other air pollutants such as $\text{PM}_{2.5}$, PM_{10} , NO_x were conducted as well.

The arithmetic mean of $\text{PM}_{2.5}$ concentrations in the urban environment was 16,47 ($\pm 3,05$) $\mu\text{g}/\text{m}^3$, from 12,33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ to 22,39 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. The lowest $\text{PM}_{2.5}$ concentration was observed in Finokalia station (11,15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), while in the semirural site the concentration was 14,93 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. The arithmetic mean of PAH concentrations in the urban sites was 0,635 ($\pm 0,258$) ng/m^3 , from 0,159 ng/m^3 to 1,210 ng/m^3 . The most abundant PAH members were BghiP (0,134 \pm 0,064 ng/m^3), BbF (0,091 \pm 0,039 ng/m^3), BeP (0,068 \pm 0,030 ng/m^3) and IP (0,086 \pm 0,049 ng/m^3). Lower molecular weight PAH members showed lower concentrations, in contrast with the higher ones. The SPAHs concentration at Finokalia Station was 0,035 ng/m^3 , while at the semirural site was 0,590 ng/m^3 , which were lower in correlation with the respective urban sites arithmetic mean PAH concentrations that season (autumn). The total BaP_{eq} exposure was 0,057 ng/m^3 . BaP contributed with 46% in SBaP_{eq} exposure levels, while BbF contributed with 15,8% and IP with 15,2%. The BaP_{eq} percentage distribution presented variation, depended on sampling site and seasonality in correspondence to the PAH levels

seasonality. High rates of carcinogen equivalent PAHs (CANPAHs_{eq}) were presented (97-99%). Principal Component Analysis (PCA), associated with diagnostic ratios revealed vehicle emissions (gasoline and diesel engine) were the major sources for PM_{2.5}-bounded PAHs in the ambient air of Heraklion.

A lot of studies have been reported to assess high exposure to PAHs; however, limited information is available on the exposure of the general populations to PAHs in the environment. Even less information is available on the temporal, intra- and inter-subject variability of these biomarkers. These results could be used for such purposes.

Περιεχόμενα

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1. Ατμοσφαιρική ρύπανση.....	2
1.1 Ιστορική Αναδρομή	2
1.2 Κυριότεροι ρυπαντές και πηγές εκπομπών.....	3
1.2.1 Χαρακτηριστικά της ατμοσφαιρικής ρύπανσης αστικών περιοχών	3
1.3 Βασικότεροι ατμοσφαιρικοί ρυπαντές σε αστικές περιοχές, πηγές εκπομπών και επιδράσεις στον οργανισμό.....	4
2. Οργανικό αερόλυμα στην ατμόσφαιρα.....	7
2.1 Ιδιότητες και πηγές.....	7
2.1.1 Μέγεθος ατμοσφαιρικού αερολύματος	7
2.1.2 Οργανικό κλάσμα	10
2.1.3 Πηγές αιωρούμενων σωματιδίων.....	12
2.1.4 Πορεία των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα.....	13
2.1.5 Αναγνώριση πηγών εκπομπής σωματιδίων	14
2.1.6 Κίνηση σωματιδίων.....	16
2.1.7 Επίδραση στην ορατότητα	17
2.1.8 Επίδραση στο κλίμα	18
2.2 Αιωρούμενα σωματίδια και υγεία.....	20
2.2.1 Άμεσες-έμμεσες δυσμενείς επιδράσεις στον άνθρωπο	20
2.2.2 Επιδημιολογικές μελέτες	22
2.2.3 Βραχυχρόνια θνησιμότητα.....	23
2.2.4 Μακροχρόνια θνησιμότητα	24
2.2.5 Μηχανισμοί καρκινογένεσης από αιωρούμενα σωματίδια καυσαερίων από οχήματα.....	25
3. Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) στα αερολύματα	27
3.1 Εισαγωγή	27
3.2 Σχηματισμός ΠΑΥ	28
3.3 Πηγές των ΠΑΥ.....	30
3.3.1 Ανθρωπογενείς πηγές.....	32
3.3.2 Φυσικές πηγές	37
3.4 Φυσικοχημικές ιδιότητες των ΠΑΥ.....	39
3.4.1 Διαλυτότητα	39
3.4.2 Τάση ατμών	40

3.4.3 Σταθερά Henry.....	42
3.5 Ατμοσφαιρικές διεργασίες.....	43
3.5.1 Αέρια/σωματιδιακή κατανομή των ΠΑΥ.....	43
3.5.2 Κατά μέγεθος κατανομή των ΠΑΥ.....	45
3.5.3 Ξηρή εναπόθεση των σωματιδιακών ΠΑΥ.....	45
3.6 Μεταφορά στην ατμόσφαιρα, χρόνος παραμονής και αντιδράσεις.....	46
3.7 Μηχανισμοί επαγωγής καρκίνου.....	49
3.7.1 Σχηματισμός διυδροξυ-εποξειδίων.....	50
3.7.2 Σχηματισμός κατιονικής ρίζας.....	51
3.7.3 Σχηματισμός ο-κινόνης.....	52
4. Στόχος της παρούσας εργασίας.....	53
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	54
5.1 Δειγματοληψίες.....	55
5.1.1 Γενικά.....	55
5.1.2 Διαχωρισμός των σημείων δειγματοληψίας.....	56
5.1.3 Μικροπεριβαλλοντικά κριτήρια επιλογής των σημείων.....	57
5.2 Αστικές δειγματοληψίες.....	58
5.2.1 Χαρακτηρισμός των αστικών σημείων.....	58
5.3 Συμπληρωματικές δειγματοληψίες.....	59
5.4 Χρονική περίοδος δειγματοληψιών.....	60
5.5 Οργανολογία δειγματοληψιών.....	60
5.5.1 Αστικές δειγματοληψίες.....	60
5.5.2 Συμπληρωματικές Δειγματοληψίες.....	63
5.6 Θέσεις σημείων δειγματοληψίας.....	63
5.7 Μεταχείριση των φίλτρων κατά τη δειγματοληψία.....	64
5.7.1 Φίλτρα Teflon.....	64
5.7.2 Φίλτρα ινών υάλου.....	65
5.8 Αναλυτική μεθοδολογία.....	65
5.8.1 Γενικά.....	65
5.8.2 Υλικά.....	66
5.8.3 Εκχύλιση δειγμάτων.....	66
5.8.4 Διαδικασία απομάκρυνσης νερού από το εκχύλισμα.....	67
5.8.5 Πρωτόκολλο αναλυτικής διαδικασίας.....	68
5.9 Ποσοτικός διαχωρισμός.....	68
5.10 Πρότυπα ανάκτησης.....	69
5.11 Προσδιορισμός ανακτήσεων.....	71

5.12 Έλεγχος απόδοσης μεθόδου.....	72
5.13 Ανάλυση τυφλών δειγμάτων.....	74
5.14 Σφάλματα δειγματοληψιών.....	75
6. Οργανολογία.....	77
6.1 Συσκευή ταχείας εκχύλισης δείγματος.....	77
6.2 Αέριος χρωματογράφος με ανιχνευτή φασματομέτρο μάζας.....	78
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	81
7.1 Συγκεντρώσεις των $PM_{2.5}$ στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον – Αξιολόγηση αποτελεσμάτων.....	82
7.1.1 Αστικά σημεία.....	82
7.1.2 Συμπληρωματικά σημεία.....	89
7.2 Διερεύνηση της συσχέτισης των σωματιδίων $PM_{2.5}$, PM_{10} και $PM_{2.5-10}$ και του λόγου $PM_{2.5}/PM_{10}$	89
7.3 Επίδραση της ταχύτητας του ανέμου στα επίπεδα των σωματιδίων.....	92
7.4 Συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα.....	92
7.4.1 Αστικά σημεία.....	92
7.4.2 Συμπληρωματικά σημεία δειγματοληψίας.....	95
7.5 Καρκινογόνοι ΠΑΥ.....	99
7.6 Εποχιακή διακύμανση των ΠΑΥ.....	100
7.7 Κατανομή μεταξύ των δακτυλίων και του μοριακού βάρους των ΠΑΥ.....	102
7.8 Αξιολόγηση πιθανών κινδύνων για την υγεία.....	103
7.9 Σχέσεις των ΠΑΥ με $PM_{2.5}$, PM_{10}	106
7.10 BghiP και οχήματα.....	109
7.11 Επίδραση της μετεωρολογίας στις συγκεντρώσεις των ΠΑΥ.....	110
7.12 NO_x και σχέσεις με τις συγκεντρώσεις των ΠΑΥ.....	112
7.13 Προσδιορισμός των πηγών εκπομπής των ΠΑΥ.....	116
7.14 Ανάλυση διαγνωστικών λόγων.....	116
7.15 Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών (PCA).....	121
7.16 Ανάλυση κατά Cluster (Hierarchical Cluster Analysis, HCA).....	129
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	132
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	137
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	158

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Ατμοσφαιρική ρύπανση

1.1 Ιστορική Αναδρομή

Ατμοσφαιρική ρύπανση καλείται η παρουσία στην ατμόσφαιρα κάθε είδους ουσιών, σε συγκεντρώσεις που μπορούν να προκαλέσουν αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία, στους βιολογικούς οργανισμούς και στα οικοσυστήματα και γενικά να καταστήσουν το περιβάλλον ακατάλληλο για τις επιθυμητές χρήσεις του (Κουϊμτζή, 1994).

Τα πρώτα προβλήματα ατμοσφαιρικής ρύπανσης εμφανίστηκαν κατά την εποχή των σπηλαίων, όταν η χρήση της φωτιάς δημιούργησε τις πρώτες ενοχλήσεις εξαιτίας του καπνού και τις πρώτες δηλητηριάσεις από μονοξειδίο του άνθρακα.

Η πρώτη ένδειξη για διασυννοριακή ρύπανση στην Ευρώπη εμφανίστηκε κατά τον 15ο αιώνα. Οι εκτεταμένες καύσεις βοσκοτόπων στην Αγγλία είχαν ως συνέπεια τη μεταφορά αιθάλης προς τη Γαλλία. Οι Γάλλοι καλλιεργητές αμπέλου πίστευαν ότι το γεγονός αυτό αποτελούσε την κύρια αιτία μείωσης της παραγωγής τους τη χρονική εκείνη περίοδο (Πελεκάση, 1992).

Το πρόβλημα του καπνού (εξαιτίας της καύσης του άνθρακα) με την πάροδο του χρόνου γινόταν χειρότερο και επιδεινώθηκε κυρίως κατά τη βιομηχανική επανάσταση, στα τέλη του 18ου αιώνα. Ορισμένα σοβαρά επεισόδια ρύπανσης του αέρα έγιναν τον 19ο αιώνα στο Λονδίνο. Αν και κατά τη διάρκεια των επεισοδίων αυτών υπήρξαν και περιπτώσεις θανάτων, παρόλα αυτά δεν έγινε αντιληπτό το μέγεθος του προβλήματος εκείνη την εποχή (Σπυρόπουλος, 1992).

Από τις πρώτες δεκαετίες του εικοστού αιώνα όμως, μία σειρά επεισοδίων αυξημένης πρόωρης θνησιμότητας, σε περιόδους εξαιρετικά υψηλών επιπέδων ατμοσφαιρικής ρύπανσης, κατέδειξαν ότι οι ρυπαντές που προέρχονταν από καύσεις ορυκτών καυσίμων μπορούν να έχουν βραχυχρόνια θανατηφόρα αποτελέσματα. Το πρώτο χαρακτηριστικό επεισόδιο ρύπανσης συνέβη το 1930 στην κοιλάδα του Mouse στο Βέλγιο, όπου στη διάρκεια της τέταρτης και πέμπτης μέρας του επεισοδίου σημειώθηκαν 60 περίπου θάνατοι. Ακολούθησαν δύο επεισόδια, το 1948 στην Donora της Πενσυλβάνια, όπου σημειώθηκαν 20 περίπου πρόωροι θάνατοι και το 1952 στο Λονδίνο. Ειδικότερα το τελευταίο από αυτά τα επεισόδια, η καπνομίχλη του Λονδίνου, εκτιμάται ότι προκάλεσε μεγάλο αριθμό θανάτων και ασθενειών. Μόνο στις άμεσες συνέπειες του επεισοδίου του Λονδίνου, που διήρκεσε μια εβδομάδα, αποδόθηκαν 4.000 θάνατοι, ενώ στις μεσοπρόθεσμες συνέπειες του ίδιου επεισοδίου αποδόθηκαν άλλοι 8.000 θάνατοι, κυρίως σε ευπαθείς τάξεις του πληθυσμού όπως οι ηλικιωμένοι με καρδιακά και αναπνευστικά προβλήματα (Brimblecombe, 1987).

Τα προβλήματα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην Ελλάδα άρχισαν να εμφανίζονται τα τελευταία τριάντα χρόνια και συνδέονται κυρίως με την εισροή πληθυσμού στα αστικά κέντρα της χώρας, σε συνδυασμό με την οικονομική τους ανάπτυξη. Η έλλειψη προγραμματισμού οδήγησε στη διόγκωση των πόλεων κατά τρόπο αυθαίρετο, τόσο από πολεοδομική όσο και από λειτουργική άποψη. Συγχρόνως, η οικονομική ανάπτυξη που επιτεύχθηκε συνδέεται απόλυτα με την αύξηση στην κατανάλωση ενέργειας που για τα ελληνικά δεδομένα προέρχεται κατά βάση από την καύση λιγνίτη και πετρελαιοειδών,

δηλαδή από διαδικασίες από τις οποίες προέρχεται το μεγαλύτερο φάσμα των ρυπαντών της ατμόσφαιρας. Παράλληλα, αυξήθηκε η κατανάλωση ενέργειας που προέρχεται από υγρά καύσιμα και αφορά στις μεταφορές, τις βιομηχανίες και τις βιοτεχνίες καθώς και τη θέρμανση των κατοικιών.

Τα κλιματολογικά χαρακτηριστικά, σε συνδυασμό με την τοπογραφία, που είναι δυσμενής ως προς τη δυνατότητα διάχυσης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, αποτελούν παράγοντες που επιδεινώνουν το πρόβλημα. Πιο συγκεκριμένα, το κλίμα της Ελλάδας χαρακτηρίζεται από υψηλή ηλιοφάνεια και θερμοκρασία, συνθήκες που ευνοούν την εμφάνιση της φωτοχημικής ρύπανσης. Παράλληλα, στα περισσότερα μεγάλα αστικά κέντρα, η παρουσία πολλών ορεινών όγκων σε συνδυασμό με τη γειτνίαση της θάλασσας που οδηγεί σε ανάπτυξη τοπικών παλινδρομικών συστημάτων κυκλοφορίας του αέρα, δυσχεραίνει σημαντικά τη δυνατότητα καθαρισμού της ατμόσφαιρας με τους μηχανισμούς διάχυσης και μεταφοράς (Βαρδάκα, 2006).

1.2 Κυριότεροι ρυπαντές και πηγές εκπομπών

1.2.1 Χαρακτηριστικά της ατμοσφαιρικής ρύπανσης αστικών περιοχών

Η ατμοσφαιρική ρύπανση σε βιομηχανικές και αστικές περιοχές, είναι αποτέλεσμα μεγάλου αριθμού ανόργανων και οργανικών χημικών ουσιών. Οι ρυπαντές αυτοί εκπέμπονται υπό μορφή αερίων, αερολυμάτων και στερεών σωματιδίων και η συγκέντρωσή τους σε μια περιοχή εξαρτάται κυρίως από τη μορφολογία του εδάφους, τα μετεωρολογικά δεδομένα της περιοχής, καθώς και από το είδος των ρυπογόνων εστιών.

Η μετακίνηση του πληθυσμού των ανεπτυγμένων, κυρίως, χωρών από την ύπαιθρο στα μεγάλα αστικά κέντρα, η αλόγιστη χρήση της τεχνολογίας χωρίς συνεκτίμηση των συνεπειών για το περιβάλλον και την ποιότητα ζωής και η αξιολόγηση όλων των παραμέτρων με οικονομικά μόνο μεγέθη, οδήγησε στη μεγιστοποίηση του προβλήματος της ατμοσφαιρικής ρύπανσης των πόλεων. Η αστική ρύπανση αφορά στις δομημένες περιοχές και ειδικότερα σε όσες από αυτές είναι πυκνοκατοικημένες. Οι πηγές αστικής ρύπανσης είναι κατά κύριο λόγο τα τροχοφόρα οχήματα και οι βιομηχανικές δραστηριότητες. Επειδή, τόσο η χρήση των αυτοκινήτων όσο και η χρήση της θέρμανσης, μπορούν να θεωρηθούν σε πρώτη προσέγγιση ανάλογες του πληθυσμού, τα προβλήματα αστικής ρύπανσης διαβαθμίζονται κατ' αυξητική έννοια από τις μικρές προς τις μεγάλες πόλεις (Υ.ΠΕ.ΧΩ.ΔΕ., 1995).

Ο άνθρωπος εισπνέει καθημερινά περίπου 20 m³ αέρα και οι ρυπαντές της ατμόσφαιρας μπορούν να δημιουργήσουν σοβαρά προβλήματα στην υγεία του. Η ατμοσφαιρική ρύπανση, ιδιαίτερα στις αστικές περιοχές, έχει ως συνέπεια ένα μεγάλο ποσοστό του πληθυσμού να εκτίθεται καθημερινά σε υψηλές συγκεντρώσεις ατμοσφαιρικών ρυπαντών, οι οποίες αυξάνουν τον κίνδυνο προβλημάτων υγείας, όπως αναπνευστικών μολύνσεων, χρόνιων νοσημάτων του αναπνευστικού συστήματος και καρκίνου του πνεύμονα (Βαλαβανίδης, 2000). Επίσης, συμβάλλει και στην ημερήσια θνησιμότητα κατά τη διάρκεια επεισοδίων με ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις ατμοσφαιρικών ρυπαντών

Οι κυριότερες χημικές ουσίες που συνιστούν την ατμοσφαιρική ρύπανση σε αστικές περιοχές είναι τα αιωρούμενα σωματίδια μεγέθους κάτω από 10 μm και 2,5 μm (PM₁₀ και PM_{2.5} αντίστοιχα), τα οξειδία του αζώτου, το διοξείδιο του θείου (SO₂), το όζον (O₃), το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), ορισμένα βαρέα μέταλλα, οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ), οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) και άλλες αρωματικές ενώσεις. Τα τελευταία χρόνια ωστόσο, η ατμοσφαιρική ρύπανση των αστικών κέντρων έχει αλλάξει ως προς τη σύνθεση, αφού κάποιοι ρυπαντές περιορίστηκαν, όπως ο μόλυβδος, και το διοξείδιο του θείου, ενώ κάποιοι άλλοι, όπως τα οξειδία του αζώτου, το όζον, το βενζόλιο και τα αιωρούμενα σωματίδια εμφανίζουν ιδιαίτερα υψηλές τιμές.

Κάτω από ορισμένες συνθήκες, η ατμοσφαιρική ρύπανση μπορεί να φτάσει σε επίπεδα που μπορεί να δημιουργήσουν ανεπιθύμητες συνθήκες διαβίωσης (νέφος). Το νέφος εμφανίζεται με δύο μορφές:

- ✓ Νέφος καπνομίχλης, που σχηματίζεται όταν μετρώνται υψηλές συγκεντρώσεις ρυπαντών, όπως CO, SO₂ και αιωρούμενων σωματιδίων, σε συνδυασμό με χαμηλή θερμοκρασία και μεγάλη σχετική υγρασία.
- ✓ Φωτοχημικό νέφος, που παρουσιάζεται όταν παρατηρούνται υψηλές θερμοκρασίες, μεγάλη ηλιοφάνεια σε ένταση και διάρκεια, μικρή σχετική υγρασία και υψηλή συγκέντρωση οξειδίων του αζώτου, υδρογονανθράκων και δευτερογενών προϊόντων τους.

Το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, ωστόσο, τα τελευταία χρόνια δεν επικεντρώνεται μόνο σε τοπικό επίπεδο, αλλά έχει πάρει παγκόσμιες διαστάσεις και επηρεάζει όλη τη γη (Schwela, 2000).

1.3 Βασικότεροι ατμοσφαιρικοί ρυπαντές σε αστικές περιοχές, πηγές εκπομπών και επιδράσεις στον οργανισμό

Όζον

Το όζον είναι το κύριο συστατικό του φωτοχημικού νέφους στην τροπόσφαιρα. Ωστόσο, στη στρατόσφαιρα έχει ευεργετικό ρόλο απορροφώντας την επιβλαβή υπεριώδη ακτινοβολία του ήλιου. Το όζον σχηματίζεται στην κατώτερη ατμόσφαιρα ως αποτέλεσμα αλυσίδας χημικών αντιδράσεων μεταξύ του O₂, VOCs και οξειδίων του αζώτου υπό συνθήκες έντονης ηλιακής ακτινοβολίας και υψηλών θερμοκρασιών. Πηγές των ρυπαντών που συντελούν στη δημιουργία του όζοντος είναι οχήματα, εργοστάσια, χωματερές και πολλές άλλες μικρές πηγές όπως βενζινάδικα κ.α.

Το όζον σε μεγάλες συγκεντρώσεις προκαλεί σημαντικά προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία, όπως ερεθισμό στην αναπνευστική οδό, διαταραχή της αναπνευστικής λειτουργίας, αίσθημα ξηρότητας στο λαιμό, πόνο στο στήθος, βήχα, άσθμα, φλεγμονές στους πνεύμονες, πιθανή επιδεκτικότητα σε μολύνσεις του αναπνευστικού συστήματος και ερεθισμό των οφθαλμών. Το όζον έχει επίσης δυσμενείς επιδράσεις στα φυτά, καθώς μειώνει την παραγωγή στις αγροτικές καλλιέργειες και προκαλεί ζημιές στη δασική βλάστηση (Vingarzan, 2004).

Μονοξειδίο του άνθρακα

Το μονοξειδίο του άνθρακα εκπέμπεται από τις εξατμίσεις των μηχανών των βενζινοκίνητων αυτοκινήτων και πάσης φύσεως μηχανών όταν συντελείται ατελής καύση της καύσιμης ύλης. Υψηλές συγκεντρώσεις του μπορούν να βρεθούν σε κλειστά μέρη, όπως χώροι στάθμευσης, ελλειπώς αεριζόμενες υπόγειες διαβάσεις, ή κατά μήκος των δρόμων σε περιόδους κυκλοφοριακής αιχμής.

Η κυριότερη επίδραση του μονοξειδίου του άνθρακα στους ζωντανούς οργανισμούς είναι ότι μειώνει την ικανότητα του αίματος να μεταφέρει οξυγόνο σε βασικούς ιστούς του οργανισμού, επιδρώντας κυρίως στο καρδιαγγειακό και νευρικό σύστημα. Χαμηλές συγκεντρώσεις του επηρεάζουν δυσμενώς άτομα με καρδιακά προβλήματα και μειώνουν τις σωματικές επιδόσεις νεαρών και υγιών ατόμων. Υψηλότερες συγκεντρώσεις προκαλούν συμπτώματα όπως ζαλάδα, πονοκεφάλους και κόπωση (Han, 2006).

Διοξείδιο του αζώτου

Η χρήση ορυκτών καυσίμων κυρίως σε αυτοκίνητα, αλλά και σε βιομηχανικούς καυστήρες ή σε σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής παράγει μονοξειδίο του αζώτου. Αυτό με διάφορες χημικές αντιδράσεις που ενισχύονται με την παρουσία της ηλιακής ακτινοβολίας μετατρέπεται σε διοξείδιο του αζώτου.

Το διοξείδιο του αζώτου σε υψηλές συγκεντρώσεις βλάπτει ανθρώπους και βλάστηση. Στα παιδιά μπορεί να προκαλέσει αναπνευστικές ασθένειες, ενώ στους ασθματικούς προκαλεί δυσκολία στην αναπνοή. Επίσης συμβάλλει στη δημιουργία όξινης βροχής (Mohn, 2001).

Διοξείδιο του θείου

Η παρουσία του διοξειδίου του θείου στην ατμόσφαιρα οφείλεται κυρίως στα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας, τις βιομηχανίες, τις κεντρικές θερμάνσεις, τα διυλιστήρια πετρελαίου, τις χημικές βιομηχανίες και τις χαρτοβιομηχανίες. Στην ατμόσφαιρα σχηματίζει θειικές ενώσεις μεταξύ των οποίων και θειικό οξύ, καθώς και θειικές ενώσεις οι οποίες επικάθονται σε σωματίδια.

Το διοξείδιο του θείου επηρεάζει άτομα με αναπνευστικά προβλήματα από μόνο του ή σε συνέργεια με τα αιωρούμενα σωματίδια, ενώ προκαλεί αλλοιώσεις στη βλάστηση και στα υλικά. Επίσης, μειώνει την ορατότητα και αυξάνει την οξύτητα λιμνών και ποταμών (Morawska, 1998).

Αιωρούμενα σωματίδια

Πρόκειται για σωματίδια στερεής ή υγρής φάσης που αιωρούνται στην ατμόσφαιρα για διάφορα χρονικά διαστήματα, ανάλογα με το μέγεθος και τις άλλες φυσικοχημικές ιδιότητες τους. Σε αντίθεση με τους προαναφερθέντες ρυπαντές τα αιωρούμενα σωματίδια δεν έχουν καθορισμένο μέγεθος και σύσταση (Friedrich, 2004). Τα μικρότερα από αυτά, εισπνεόμενα, φθάνουν στις κατώτερες αεροφόρες οδούς του αναπνευστικού συστήματος, όπου παραμένουν για μεγάλο χρονικό διάστημα και επομένως καθίστανται περισσότερο επικίνδυνα για την υγεία από τα μεγαλύτερα σωματίδια. Γενικά, τα κυριότερα

χαρακτηριστικά των αιωρούμενων σωματιδίων, εκτός από τη συγκέντρωσή τους στην ατμόσφαιρα, τα οποία επηρεάζουν την επικινδυνότητά τους στην υγεία, είναι:

- ✓ Το μέγεθος των σωματιδίων, το οποίο είναι καθοριστικό τόσο για τη διείσδυση και απόθεση τους στο αναπνευστικό σύστημα, όσο και για το χρόνο παραμονής τους στην ατμόσφαιρα και τη δυνατότητα μεταφοράς τους σε μακρινές αποστάσεις.
- ✓ Η χημική σύστασή τους, η οποία διαφέρει δραματικά, ανάλογα με την πηγή από την οποία προέρχονται. Ιδιαίτερη σημασία έχει η παρουσία σε αυτά τοξικών και επικίνδυνων συστατικών, όπως τα βαρέα μέταλλα, οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, οι διοξίνες και τα φουράνια.
- ✓ Η βιοδιαθεσιμότητα των συστατικών τους, η οποία ποικίλλει, καθώς υπάρχουν συστατικά που είναι πιο ευδιάλυτα και συνεπώς προσλαμβάνονται ευκολότερα από τον οργανισμό και άλλα που είναι λιγότερο βιοδιαθέσιμα. Η βιοδιαθεσιμότητα των αιωρούμενων σωματιδίων σχετίζεται με τις χημικές μορφές με τις οποίες απαντώνται τα διάφορα συστατικά τους (π.χ. ο χλωριούχος μόλυβδος που εκπέμπεται με τα καυσαέρια των αυτοκινήτων είναι πολύ πιο ευδιάλυτος από το θειούχο μόλυβδο που εκπέμπεται από βιομηχανικές πηγές) (Baily et al, 2002).

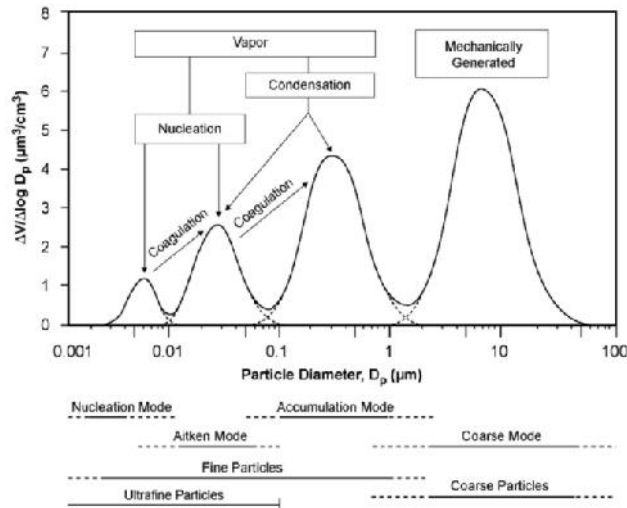
2. Οργανικό αερόλυμα στην ατμόσφαιρα

2.1 Ιδιότητες και πηγές

2.1.1 Μέγεθος ατμοσφαιρικού αερολύματος

Το αερόλυμα της ατμόσφαιρας που επιδρά στην ανθρώπινη υγεία, στο οικοσύστημα και στην ποιότητα της ζωής αποτελείται από δύο συστατικά, τη στερεή και την υγρή φάση, οι οποίες βρίσκονται σε αιώρηση μέσα σε μια αέρια φάση. Το αρχικό ενδιαφέρον για το ατμοσφαιρικό αερόλυμα προερχόταν από την επίδραση του στην ορατότητα, αλλά μια σειρά επιδημιολογικών μελετών που κατέδειξαν την δυσμενή επίδραση του στην ανθρώπινη υγεία σε αστικές και βιομηχανικές περιοχές, έχουν στρέψει την προσοχή της έρευνας καθώς και των πολιτικών και νομοθετικών αρχών, προς τη μελέτη των ιδιοτήτων και της διαθεσιμότητας του που αφορούν στην τοξική του δράση (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Το μέγεθος των σωματιδίων είναι πολύ σημαντική παράμετρος, που καθορίζει τις ιδιότητες του ατμοσφαιρικού αερολύματος, καθώς οι ρυθμοί εναπόθεσης και επομένως ο χρόνος παραμονής στην ατμόσφαιρα καθορίζονται από το μέγεθος. Οι επιδράσεις στην υγεία, η διάχυση του φωτός και οι κλιματικές επιδράσεις καθορίζονται επίσης από το μέγεθος. Δεδομένα από μελέτες κατά τη διάρκεια των δεκαετιών του '60 και του '70 έδειξαν την ύπαρξη ξεχωριστών κλασμάτων σωματιδίων, διαφορετικών σε προέλευση και ιδιότητες.

Η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων παρουσιάζει ένα ελάχιστο στην περιοχή 1-3 μm. Το ελάχιστο αυτό ορίζει δυο χωριστά κλάσματα, τα λεπτά σωματίδια, με μέγεθος κάτω από 2,5 μm και τα χονδρά σωματίδια, με διάμετρο πάνω από 2,5 μm. Το κλάσμα των λεπτών σωματιδίων περιλαμβάνει το μεγαλύτερο μέρος του συνολικού αριθμού σωματιδίων και ένα μεγάλο κλάσμα (1/3) της συνολικής μάζας στις μη αστικές περιοχές και περίπου το μισό σε αστικές περιοχές. Το κλάσμα των λεπτών σωματιδίων μπορεί να χωριστεί περαιτέρω στο κλάσμα των σωματιδίων από 0,080 μm έως 1-2 μm, γνωστό ως περιοχή συσσώρευσης (accumulation mode), σε αυτό των σωματιδίων μεταξύ 0,010-0,080 μm, γνωστό ως περιοχή πυρήνων Aitken και αυτό των σωματιδίων με διάμετρο μικρότερη από 0,100 μm, γνωστό ως περιοχή πυρηνοποίησης (nucleation mode). Τα υπέρλεπτα σωματίδια (ultrafine) είναι αυτά με διάμετρο μικρότερη από 0,100 μm και περιλαμβάνει τις περιοχές Aitken και πυρήνωσης. Στο Σχήμα 1 φαίνεται επίσης ότι και τα τρία μικρότερα κλάσματα σχηματίζονται από την αέρια φάση με μηχανισμούς πυρήνωσης, ενώ το κλάσμα των αδρών σωματιδίων προκύπτει κυρίως από μηχανικές διεργασίες.



Σχήμα 1. Κατανομή μεγέθους αστικού αερολύματος (πηγή: EPA, 2003).

Αξίζει να σημειωθεί ότι η βελτίωση των τεχνικών δειγματοληψίας (Miller et al., 1979) έδειξε ότι η ύπαρξη των δυο κύριων καταστάσεων του αερολύματος θα μπορούσε να μελετηθεί, εάν η δειγματοληψία των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων μπορούσε να αντικατασταθεί από ένα σύστημα δειγματοληψίας, που θα εξασφάλιζε ένα ανώτατο όριο μέχρι τα 15 μm και ένα διαχωρισμό στην περιοχή από 1 έως 3 μm.

Η τιμή των 2,5 μm επιλέχθηκε τελικά ως το βέλτιστο τεχνικά σημείο διαχωρισμού για τη τεχνολογία των δειγματοληπτών στις αρχές του '80 (διχοτομικός δειγματολήπτης, dichotomous sampler) και χρησιμοποιήθηκε σε μεγάλο αριθμό μελετών, καθιερώνοντας το διαχωρισμό μεταξύ $PM_{2.5}$, PM_{10} και $PM_{2.5-10}$. Η περιοχή $PM_{2.5-10}$ περιλαμβάνει το μεγαλύτερο μέρος των χονδρών σωματιδίων και αποτελούνται κυρίως από πυριτικά άλατα, ανθρακικό ασβέστιο, τέφρα και οργανικές ενώσεις (EPA, 2003). Τα χονδρά σωματίδια σχηματίζονται από μηχανικές διεργασίες, εξάτμιση των εκνεφωμάτων, επαναιώρηση σκόνης και από μηχανισμό σύμπτυξης (coagulation) με δευτερογενή διαδικασία από λεπτά σωματίδια. Είναι μη υγροσκοπικά και γι' αυτό το λόγο έχουν μεγάλες ταχύτητες εναπόθεσης και χρόνο ημιζωής μέχρι μερικές ώρες, ο οποίος τους δίνει δυνατότητα μεταφοράς σε αποστάσεις της τάξεως μερικών χιλιομέτρων (Wilson and Suh, 1997). Επίσης, διάφορες αντιδράσεις στην αέρια φάση ή οι αντιδράσεις αερίων συστατικών πάνω στα μικρότερα σωματίδια, οδηγούν επίσης στο σχηματισμό τους και είναι αυτά που απομακρύνονται κυρίως από τις κατακρημνίσεις. Βέβαια, ειδικές ατμοσφαιρικές συνθήκες μπορούν να συμβάλλουν στη μετακίνηση τους σε μεγάλες αποστάσεις, όπως τη μεταφορά τους από την έρημο της Σαχάρας στη Νότια Ευρώπη ή ακόμη μακρύτερα. Για τη χημική σύσταση των χονδρών σωματιδίων ισχύει ότι, επειδή παράγονται κυρίως από μηχανικές διεργασίες, συνήθως έχουν σύσταση παρόμοια με το υπόστρωμα από το οποίο προέρχονται (έδαφος, θαλασσινό αλάτι, αστική σκόνη, προϊόντα αποσάθρωσης πετρωμάτων κ.α.), ενώ οι διαδικασίες καύσης, καθώς και οι αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα επηρεάζουν και αυτές με τη σειρά τους τη σύνθεση των αδρών σωματιδίων. Έτσι η σύσταση τους περιλαμβάνει οξειδία στοιχείων του γήινου φλοιού (Al, Fe), $CaCO_3$, $CaSO_4$, NaCl, νιτρικά και θειικά ιόντα από αντιδράσεις του HNO_3 και του SO_2 με τα αδρά σωματίδια, ιπτάμενη τέφρα από διαδικασίες καύσεων ή την επαναιώρηση της αστικής σκόνης.

Τα λεπτά σωματίδια αποτελούνται κυρίως από θειικά, νιτρικά, αμμωνιακά ιόντα και νερό, φωτοχημικής προέλευσης οργανικά αερολύματα όπως επίσης στοιχειακό και οργανικό άνθρακα και μέταλλα εκπεμπόμενα απευθείας στην ατμόσφαιρα (Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe κ.α.), καθώς και νερό δεσμευμένο στα σωματίδια. Τα κύρια συστατικά και οι πηγές τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

Σχηματίζονται από χημικές αντιδράσεις, είναι υγροσκοπικά και λόγω των μεγάλων ρυθμών εναπόθεσης, έχουν ατμοσφαιρικό χρόνο ολοζωής που κυμαίνεται από μέρες έως εβδομάδες, γεγονός που καθιστά δυνατή τη μεταφορά τους από 100 έως 1000Km. Τα υπέρλεπτα σωματίδια παράγονται από ομογενή πυρήνωση (homogeneous nucleation) και για αυτόν το λόγο περιέχουν κυρίως δευτερογενή σωματίδια, όπως θειικά ανιόντα και παράνοιας φύσεως οργανικά μόρια. Τα υπέρλεπτα σωματίδια έχουν χρόνους ζωής που κυμαίνονται από μερικά λεπτά έως λίγες ώρες και η συνήθης διαδικασία απομάκρυνσης είναι η αύξηση μεγέθους στην περιοχή συσσώρευσης και η διάχυση σε σταγόνες βροχής. Σωματίδια στην περιοχή Aitken παράγονται κυρίως από διαδικασίες καύσης, από σύμπτυξη (coagulation) μικρότερων σωματιδίων και από συμπύκνωση προϊόντων αντιδράσεων, που οδηγούν σε σχηματισμό οργανικών ενώσεων με μικρότερη τάση ατμών από τις μητρικές. Έτσι σε αυτά τα σωματίδια περιέχονται στοιχειακός άνθρακας και ίχνη μετάλλων χαρακτηριστικά των πηγών καύσης όπως θειικά, νιτρικά ιόντα και πολικά οργανικά μόρια.

Φαίνεται λοιπόν ότι τα σωματίδια στη περιοχή συσσώρευσης (0,08 μm έως 1-2 μm) συνήθως προκύπτουν από συμπύκνωση ατμών χαμηλής πτητικότητας, όπως π.χ. τα απαέρια μιας διαδικασίας καύσης και από συσσωμάτωση μικρότερων σωματιδίων της περιοχής Aitken μεταξύ τους ή με αυτά της περιοχής συσσώρευσης. Αυτές οι διαδικασίες επηρεάζουν τη χημική σύσταση, όπως περιγράφεται παρακάτω. Οι ρυθμοί συσσωμάτωσης είναι μεγαλύτεροι για τη διαδικασία μεταξύ των σωματιδίων Aitken και περιοχής συσσώρευσης λόγω της μεγάλης ταχύτητας των πρώτων και του μεγέθους των δεύτερων που διευκολύνει την προσβολή.

Ενώ τα ανόργανα συστατικά, ιδιαίτερα τα θειικά και νιτρικά ιόντα, αποτελούν συστατικά πανταχού παρόντα στο τροποσφαιρικό αερόλυμα, στις περισσότερες περιπτώσεις ένα μεγάλο κλάσμα της μάζας του αερολύματος αποτελείται από οργανικές ενώσεις, με πολύπλοκη σύνθεση, ακόμη και σε απομακρυσμένες περιοχές με μηδενική συνεισφορά από διαδικασίες καύσης (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Το οργανικό κλάσμα, είτε προκύπτει από διαδικασίες καύσης, οι οποίες παράγουν και στοιχειακό άνθρακα, είτε από άλλες απευθείας εκπομπές από ανθρώπινες δραστηριότητες, βιογενούς προέλευσης ή μέσω σχηματισμού *in situ*, από αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα (δευτερογενές οργανικό αερόλυμα).

Πίνακας 1. Κύρια συστατικά των λεπτών σωματιδίων και η προέλευση τους

		Προέλευση		
		Πρωτογενή	Δευτερογενή	
Συστατικά αερολύματος	Φυσικές πηγές	Εκπομπές από ανθρώπινες δραστηριότητες	Φυσικές πηγές	Εκπομπές από ανθρώπινες δραστηριότητες
SO_4^{-2}	Θαλάσσια εκνέφωση	Καύση ορυκτών καυσίμων	Οξειδωση ανηγμένων μορφών θείου από υδάτινες επιφάνειες SO_2 και H_2S εκπεμπόμενων ορυκτών από ηφαίστεια και δασικές πυρκαγιές	Οξειδωση SO_2 εκπεμπόμενου από καύση καυσίμων
NO_3^{-1}	-	Εκπομπές από οχήματα	Οξειδωση των NO_x από εδάφη και δασικές πυρκαγιές	Οξειδωση των NO_x που παράγονται από καύση ορυκτών καυσίμων
Ορυκτά	Διάβρωση	Επαναιωρούμενη σκόνη, κυκλοφορία, γεωργία Καύση ορυκτών καυσίμων, ξύλων.	-	-
NH_4^{-1}	-	Μαγείρεμα, εκπομπές από κινητήρες οχημάτων, παλαίωση ελαστικών	Εκπομπές από το έδαφος	Απόβλητα, χρήση λιπασμάτων
Οργανικός άνθρακας	Πυρκαγιές	Εστίες φωτιάς, καύση ορυκτών καυσίμων, ξύλων, μαγείρεμα. Κινητήρες οχημάτων, παλαίωση ελαστικών	Οξειδωση υδρογονανθράκων που εκπέμπονται από φυτά (τερπένια), δασικές πυρκαγιές	Οξειδωση υδρογονανθράκων εκπεμπόμενων από την κυκλοφορία οχημάτων, εστίες φωτιάς, καύση ξύλων
Στοιχειακός άνθρακας	Πυρκαγιές	Καύση ορυκτών καυσίμων, ξύλων. Μαγείρεμα, εκπομπές από οχήματα	-	-
Μέταλλα	Ηφαίστεια	Καύση ορυκτών καυσίμων, μεταλλουργεία	-	-
Βιο-αερολύματα	Ιοί, βακτήρια	-	-	-

2.1.2 Οργανικό κλάσμα

Το οργανικό κλάσμα (organic fraction) του αερολύματος είναι ιδιαίτερα πολύπλοκο και τουλάχιστον για ένα ποσοστό 80%, η ταυτότητα των οργανικών ενώσεων που το αποτελούν, δεν έχει προσδιορισθεί. Οι ενώσεις, των οποίων η ταυτότητα έχει προσδιορισθεί, περιλαμβάνουν:

- ✓ κ-αλκάνια,
- ✓ κ-αλκανοικά οξέα,
- ✓ αλειφατικά δικαρβοξυλικά οξέα,

- ✓ διτερπενοϊκά οξέα και ρετένιο,
- ✓ αρωματικά πολυκαρβοξυλικά οξέα,
- ✓ ΠΑΥ και Νιτρο-ΠΑΥ,
- ✓ πολυκυκλικές αρωματικές κετόνες και κινόνες,
- ✓ στεροΐδή,
- ✓ iso/anteiso ισομερή των κ-αλκανίων,
- ✓ PCBs, PCDD/DFs κ.α. (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000; EPA, 2003).

Οι συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα στο ατμοσφαιρικό αερόλυμα κυμαίνονται από 3,5 $\mu\text{g C m}^{-3}$ σε απομακρυσμένες περιοχές έως 5-20 $\mu\text{g C m}^{-3}$ σε αστικές περιοχές (US EPA, 2003). Οι οργανικές ενώσεις συνήθως συγκεντρώνονται κυρίως στην περιοχή των 0,2 μm και του 1,0 μm (Pickle et al., 1990), όμως το οργανικό κλάσμα έχει τη τάση να σχηματίζει στοιβάδες γύρω από το πυρήνα του σωματιδίου που αποτελείται από EC και ανόργανη ύλη, μεταβάλλοντας κατά περίπτωση τις ιδιότητες του αερολύματος (EPA, 2003; Scheff and Valiozis, 1990).

Η πρωτογενής οργανική ύλη του αερολύματος παράγεται από πυρογενείς διεργασίες, χημικές πηγές (παραγωγή και χρήση χημικών προϊόντων), γεωλογικές διαδικασίες (ορυκτά καύσιμα) και φυσικές (βιογενείς) πηγές. Χαρακτηριστικές οργανικές ενώσεις χρησιμοποιούνται ως δείκτες, προκειμένου να ξεπεραστεί το πρόβλημα της πολυπλοκότητας των πηγών εκπομπής και να είναι δυνατή η απόδοση του οργανικού αερολύματος σε συγκεκριμένες πηγές, με παράδειγμα τη χρήση της συγκέντρωσης της χολεστερόλης στα λεπτά σωματίδια ως δείκτη εκπομπών από μαγείρεμα (Rogge et al., 1991), της βενζοδιαζόλης ως δείκτη των εκπομπών από τη γήρανση των ελαστικών (Rogge et al., 1993) και των κ-αλκανίων από C27-C33 ως δείκτη για βιογενείς εκπομπές OC (Rogge et al., 1993). Η πρωτογενής βιογενής οργανική ύλη αποτελεί το κύριο συστατικό στο οργανικό αερόλυμα απομακρυσμένων υλικών και επικεντρώνεται κυρίως στα αδρά σωματίδια (EPA, 2003).

Η δευτερογενής οργανική ύλη σχηματίζεται στην ατμόσφαιρα από τη συμπύκνωση στα υπάρχοντα σωματίδια προϊόντων χαμηλής τάσης ατμών, τα οποία έχουν προκύψει από οξειδωση οργανικών ατμών, ενώ είναι πιθανή και η δημιουργία νέων σωματιδίων. Οι οργανικές ενώσεις που εμπλέκονται είναι αλκάνια, αλκένια, αρωματικές ενώσεις, κυκλικές ολεφίνες και τερπένια και γενικά δραστικές οργανικές ενώσεις που έχουν τουλάχιστον 7 άτομα άνθρακα. Τα προϊόντα αυτά αποτελούνται κυρίως από δι- ή πολυ-υποκατεστημένα παράγωγα αλκανίων, δικαρβοξυλικά οξέα, αρωματικά καρβοκυλικά οξέα, πολυποκατεστημένες φαινόλες, ακόμα και νιτρο-ΠΑΥ (EPA, 2003). Ο μηχανισμός αυτών των αντιδράσεων παραμένει αδιευκρίνιστος, αλλά φαίνεται ότι το όζον και οι OH είναι οι κύριοι δραστικοί εκκινητές.

Το δευτερογενές αερόλυμα στο Los Angeles σχηματίζεται κυρίως τις περιόδους σχηματισμού φωτοχημικού όζοντος (Turpin et al., 1991). Οι Pandis et al. (1992) αναγνώρισαν τρεις μηχανισμούς δημιουργίας δευτερογενούς αερολύματος:

- ✓ Συμπύκνωση των προϊόντων οξειδωσης από φωτοχημικές αντιδράσεις.
- ✓ Προσρόφηση ημιπτητικών οργανικών ενώσεων (π.χ. ΠΑΥ) σε υπάρχοντα σωματίδια.
- ✓ Διάλυση δραστικών ατμών (π.χ. αλδεΐδες) σε σωματίδια όπου λαμβάνει χώρα η αντίδραση.

Η συνεισφορά των βιογενών υδρογονανθράκων, όπως τα μονοτερπένια, εκτός από το ισοπρένιο, είναι σημαντική (10%) για τη δημιουργία δευτερογενούς αερολύματος, ενώ στο Los Angeles βρέθηκε ότι το τολουόλιο είναι υπεύθυνο κατά 28% για τη δημιουργία δευτερογενούς οργανικού αερολύματος και τα άλλα αρωματικά κατά 27%, ενώ τα αλκάνια κατά 15% (Pandis et al., 1992). Σε νεότερη μελέτη (Schauer et al., 2002) γίνεται προσπάθεια να διερευνηθεί η συνεισφορά των ημιπτητικών και μη πτητικών οργανικών ενώσεων που εκπέμπονται απευθείας στην αέρια φάση από βενζινοκίνητα οχήματα, στη δημιουργία δευτερογενούς αερολύματος, στις οποίες περιλαμβάνονται τα κ-αλκάνια και οι ΠΑΥ και λιγότερο τα τερπενοειδή και οι άλλες ενώσεις.

2.1.3 Πηγές αιωρούμενων σωματιδίων

Οι πηγές των αιωρούμενων σωματιδίων διακρίνονται σε φυσικές και ανθρωπογενείς.

Φυσικές πηγές

- ✓ Τα κύματα των ωκεανών (σταγονίδια, τα οποία περιέχουν διάφορα άλατα από την επίδραση του ανέμου στην επιφάνεια της θάλασσας).
- ✓ Οι εκρήξεις ηφαιστειών.
- ✓ Οι βιολογικές διεργασίες (σπόροι, γύρη, ιοί, βακτηρίδια).
- ✓ Ο άνεμος που μεταφέρει χύμα, σκόνη, άμμο, οικοδομικά υλικά κ.α.
- ✓ Προϊόντα φυσικής μετατροπής αερίου σε σωματίδιο (για παράδειγμα θειικά, από ενώσεις του θείου που εκπέμπομαι από την επιφάνεια του ωκεανού).

Ανθρωπογενείς πηγές

- ✓ Βιομηχανικές δραστηριότητες: παραγωγή τσιμέντου, γύψου, χυτήρια μεταλλεύματος, θερμοηλεκτρικοί σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας κ.α.
- ✓ Εξορυκτικές δραστηριότητες – κατασκευαστικές/οικοδομικές δραστηριότητες.
- ✓ Οι συσκευές οικιακής θέρμανσης: καλοριφέρ, τζάκια, κ.α.
- ✓ Τα πάσης φύσης τροχοφόρα οχήματα (κυρίως πετρελαιοκίνητα οχήματα και δίκυκλα). Η συμμετοχή των τροχοφόρων οχημάτων οφείλεται, κυρίως, στην καύση του καυσίμου, στη φθορά των ελαστικών και στην επαναιώρηση.
- ✓ Διάφορες καύσεις, όπως πυρκαγιές, αγροτικές δραστηριότητες, ψησταριές κ.λ.π.
- ✓ Στο εσωτερικό περιβάλλον: κάπνισμα και μαγείρεμα.

Εκτιμάται ότι κατά μέσο όρο και σε παγκόσμια κλίμακα, περίπου 90% των αιωρούμενων σωματιδίων προέρχεται από φυσικές πηγές, όπως για παράδειγμα ηφαιστεια, σκόνες εδάφους κ.α. (Εικ. 2). Ωστόσο, σε βιομηχανικές και αστικές περιοχές, η αναλογία αυτή αντιστρέφεται και η συγκέντρωση τους εξαρτάται, βασικά, από ανθρωπογενείς πηγές (βιομηχανίες, αυτοκίνητα, οικιακή θέρμανση κ.α.).



Εικόνα 2. Αποσάθρωση του εδάφους από τον άνεμο.

Οι ρυθμοί έκλυσης ρυπαντών από ανθρωπογενείς πηγές είναι φυσικά μεγαλύτεροι από τους ρυθμούς απομάκρυνσης τους, με συνέπεια υψηλές συγκεντρώσεις ρυπαντών, απειλώντας την υγεία των οργανισμών και βλάπτοντας το περιβάλλον. Έτσι, για τα μεγάλα περιβαλλοντικά προβλήματα που εμφανίσθηκαν, κυρίως υπεύθυνες είναι οι ανθρωπογενείς εκπομπές. Αυτό οφείλεται βεβαίως στην ανατροπή της φυσικής ισορροπίας, αλλά επίσης και στη μεγάλη πυκνότητα των εκπομπών από ανθρωπογενείς πηγές, που συγκεντρώνονται σε μικρές γεωγραφικές περιοχές (αστικές περιοχές και βιομηχανικές ζώνες). Αντίθετα, η καλή διασπορά των φυσικών πηγών ανά την υφήλιο προσφέρει τη δυνατότητα καλύτερης ανάμιξης των ρυπαντών με τον καθαρό αέρα, με συνέπεια, με κάποιες μικρές εξαιρέσεις, οι εκπομπές αερίων ρυπαντών από φυσικές πηγές από μόνες τους να μην οδηγούν σε υψηλές συγκεντρώσεις (Ravindra et al., 2007).

2.1.4 Πορεία των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα

Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, τα χονδρόκοκκα σωματίδια συνήθως παράγονται από μηχανικές διαδικασίες, πολλές από τις οποίες είναι καθαρά φυσικές, όπως για παράδειγμα ο άνεμος, είναι σχετικά μεγάλα και έτσι απομακρύνονται σε μικρούς χρόνους από την ατμόσφαιρα μέσω της στερεάς ή της υγρής εναπόθεσης. Στην περίπτωση ημερών με ισχυρούς ανέμους θα πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψιν και η επανεισαγωγή χονδρόκοκκων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Στην ατμόσφαιρα, η μεταφορά των σωματιδίων αυτών μπορεί να γίνει σε πολύ μεγάλες αποστάσεις μέσω διαδικασιών που σχετίζονται με τη γενική κυκλοφορία του ανέμου και την μετεωρολογία.

Εκτός όμως από τη σχετικά γρήγορη απομάκρυνση λόγω μεγέθους των χονδρόκοκκων σωματιδίων από την ατμόσφαιρα, υπάρχουν και μεγάλης κλίμακας μηχανισμοί μεταφοράς τους, οι οποίοι είναι δυνατόν να προκαλούν τη μεταφορά των σωματιδίων σε μεγάλες αποστάσεις από την πηγή προέλευσης τους, κατά τη διάρκεια κάποιων επεισοδίων, όπως τη μεταφορά χονδρόκοκκων σωματιδίων από την έρημο Σαχάρα προς την βορειοδυτική Μεσόγειο, τον Ατλαντικό ωκεανό, την Ιρλανδία κ.α., ενώ ανάλογα, σκόνη από την Ασία μεταφέρεται προς τον Ειρηνικό ωκεανό και την καναδική Αρκτική. Η ορυκτολογία έχει αποδειχτεί σ' αυτές τις περιπτώσεις μια πολύ χρήσιμη επιστήμη ώστε να εξακριβωθούν (μέσω διαγνωστικών λόγων π.χ. Si/Fe ή Ti/Fe) οι πηγές προέλευσης των εξεταζόμενων σωματιδίων μετά την μεγάλης κλίμακας μεταφορά τους (Avila et al., 1997). Αν και αυτές οι "καταιγίδες σκόνης", όπως αναφέρονται συχνά (dust storms), εμφανίζονται

στην φύση ως επεισόδια και όχι με κάποια συχνή και σταθερή συχνότητα, τέτοιες μεγάλης κλίμακας μεταφορές σκόνης φαίνεται να παίζουν έναν καθοριστικό ρόλο στην ετερογενή χημεία του SO₂ και των NO_x στην ατμόσφαιρα, στον φωτοχημικό κύκλο παραγωγής όζοντος, ενώ πολύ πιθανόν να συμμετέχουν και στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας (Dentener et al., 1996).

Η απομάκρυνση από την ατμόσφαιρα των σωματιδίων στην περιοχή συσσώρευσης, λόγω του μικρού μεγέθους τους, δε γίνεται λόγω της βαρύτητας, αλλά γίνεται είτε μέσω της ξηρής εναπόθεσης (washout), είτε κατά τη διάρκεια βροχοπτώσεων, μέσω της υγρής εναπόθεσης (rainout) και μέσω της αλληλεπίδρασης των σωματιδίων με τα σταγονίδια της βροχής. Οπότε, τα σωματίδια αυτά έχουν πολύ μεγαλύτερους χρόνους παραμονής στην ατμόσφαιρα σε σχέση με τα χονδρόκοκκα σωματίδια. Αυτή η μακρόχρονη παραμονή τους στην ατμόσφαιρα, σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα τους στην ορατότητα, στη χημεία της ατμόσφαιρας, στο σχηματισμό σύννεφων και στην ανθρώπινη υγεία, τα καθιστούν ως τα σωματίδια με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον για την ατμοσφαιρική χημεία.

Όσον αφορά τους πυρήνες Aitken, ο χρόνος παραμονής τους είναι σχετικά μικρός, μικρότερος του αντίστοιχου χρόνου παραμονής των σωματιδίων της περιοχής συσσώρευσης. Είναι της τάξης κάποιων λεπτών και η κύρια αιτία της γρήγορης απομάκρυνσης τους είναι το φαινόμενο της συσσωμάτωσης που παρουσιάζουν και που τα οδηγούν σε μεγαλύτερα σωματίδια τα οποία κατακρημνίζονται.

Τέλος, σχετικά με την τέταρτη κατηγορία, αυτή των υπέρμικρων σωματιδίων με διάμετρο μικρότερη των 0,01μm, υπόκεινται στην κίνηση κατά Brown και σε υψηλούς ρυθμούς σωματιδιακής σύγκρουσης και πήξης, αυξάνεται το μέγεθος τους και απομακρύνονται από την περιοχή πυρηνοποίησης.

2.1.5 Αναγνώριση πηγών εκπομπής σωματιδίων

Το δακτυλικό αποτύπωμα μιας πηγής εκπομπής σωματιδίων είναι τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των εκπομπών, τα οποία είναι ιδιαίτερα και μοναδικά για κάθε μια πηγή. Η διαθεσιμότητα τέτοιων δεδομένων είναι σημαντική για την ταυτοποίηση των διαφόρων πηγών εκπομπής, όμως η ακρίβεια που απαιτούν τέτοια δεδομένα τα καθιστούν στις περισσότερες περιπτώσεις ως κάτι δύσκολα μετρήσιμο. Η πολυπλοκότητα αυτή έγκειται στο γεγονός ότι, αφενός υπάρχει ένα πλήθος πηγών που ποικίλλει ως προς τη σύσταση και τον όγκο, αφετέρου όλο αυτό το μίγμα ενώσεων που εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα υπόκειται σε συνεχείς αλλαγές, εξαιτίας των χημικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ρυπαντών και της απομάκρυνσης τους, μέσω της διαδικασίας της έκπλυσης. Επίσης, οι κατά προσέγγιση μετρήσεις που πραγματοποιούνται, δεν μπορούν να εξασφαλίσουν σε πολλές περιπτώσεις την ταυτοποίηση των πηγών, αφού σπάνια σε πειραματικές μετρήσεις, συγκεκριμένα χαρακτηριστικά των εκπομπών είναι μοναδικά για μια συγκεκριμένη πηγή. Επιπλέον ένας δείκτης θα πρέπει να είναι εύκολα μετρήσιμος και ακριβής.

Για την ταυτοποίηση των πηγών συχνότερα χρησιμοποιούνται τα εξής χαρακτηριστικά:

- ✓ Κατανομή του μεγέθους των εκπεμπόμενων σωματιδίων.

- ✓ Παρουσία και κατανομή των οργανικών ενώσεων ή στοιχείων.
- ✓ Χαρακτηριστικοί λόγοι ενώσεων, στοιχείων ή ισοτόπων.

Όσον αφορά τη χρήση στοιχείων ή ενώσεων (ή λόγων αυτών) στην διαδικασία αναγνώρισης των πηγών ως δείκτες, πρέπει:

- ✓ Να είναι μοναδικοί για την υπό εξέταση πηγή.
- ✓ Να υπάρχει ομοιομορφία στους ρυθμούς εκπομπής τους για μια ποικιλία παρόμοιου τύπου καυσίμων.
- ✓ Να μπορούν εύκολα να ανιχνευθούν στα αέρια δείγματα, ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις.
- ✓ Να περιέχουν ενώσεις, που να έχει αποδεδειγμένα δειχθεί ότι προκαλούν συγκεκριμένα προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία.

Όσον αφορά τα φυσικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων που χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση των πηγών εκπομπής τους, αυτά είναι κυρίως η κατανομή του πλήθους ή της μάζας τους σε σχέση με την διάμετρο τους. Όμως υπάρχουν περιπτώσεις που γίνεται χρήση και άλλων φυσικών χαρακτηριστικών όπως είναι η πυκνότητα ή το σχήμα του σωματιδίου.

Όταν εξετάζεται μια πηγή παραγωγής σωματιδίων που λειτουργεί υπό σταθερές συνθήκες λειτουργίας (σταθερές παράμετροι κατά τη διαδικασία καύσης), η λαμβανομένη κατανομή μεγέθους των σωματιδίων το πιθανότερο είναι να έχει μια χαρακτηριστική κορυφή και κάποιες άλλες μικρότερες. Ωστόσο, στην περίπτωση που έχουμε ένα μίγμα σωματιδίων που προέρχονται από ένα πλήθος διαφορετικών πηγών, η μετρούμενη κατανομή των σωματιδίων ενδεχομένως να έχει, ίσως όμως και να μην έχει, χαρακτηριστικές κορυφές από τις επιμέρους πηγές, με αποτέλεσμα να μην είναι εφικτή η αναγνώριση των πηγών. Όμως η κατανομή των σωματιδίων έχει αποδειχθεί σε πολλές περιπτώσεις ιδιαίτερα χρήσιμο εργαλείο για το χαρακτηρισμό των πηγών εκπομπής.

Αμέσως μετά το σχηματισμό των σωματιδίων από τις πηγές τους, το πολύπλοκο μίγμα των ενώσεων (σε αέρια, υγρή, στερεή φάση ή υπό μορφή αερολύματος) υπόκειται σε ένα πλήθος από φυσικοχημικές διαδικασίες στην ατμόσφαιρα, οι οποίες τροποποιούν τη χημική τους σύσταση, τα φυσικά χαρακτηριστικά καθώς και τη συγκέντρωσή τους στον αέρα. Επίσης, οι μετρήσεις σε σωματίδια μακριά από το σημείο εκπομπής τους και μετρώνται κάποιο χρονικό διάστημα αργότερα, παρουσιάζουν διαφορετικά χαρακτηριστικά σε σχέση με εκείνα που έχουν αμέσως μετά το σχηματισμό τους.

Η κατανομή των σωματιδίων μπορεί να παρουσιαστεί γραφικά, είτε με τη βοήθεια της μάζας τους, είτε του πλήθους τους. Με βάση το πλήθος των σωματιδίων, το μεγαλύτερο μέρος αυτών βρίσκεται στα υπόμικρα σωματίδια. Για παράδειγμα, σε ένα αστικό περιβάλλον όπου οι εκπομπές από τα τροχοφόρα οχήματα, βενζινοκίνητα και πετρελαιοκίνητα, συνιστά μία από τις κύριες πηγές εκπομπής σωματιδίων, πάνω από το 80% του πλήθους των αιωρούμενων σωματιδίων ανήκει στην κατηγορία των υπόμικρων ή των λεπτών σωματιδίων (Seinfeld and Pandis, 1998). Ωστόσο, η συνολική μάζα αυτών των σωματιδίων είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με τη μάζα των χονδροκόκκων σωματιδίων, τα οποία αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος της αιωρούμενης σωματιδιακής μάζας. Επίσης έχει αποδειχθεί με πειράματα ότι διαφορετικές πηγές εκπομπής χαρακτηρίζονται από διαφορετικές κατανομές μεγέθους σωματιδίων, οι οποίες όμως ενδεχομένως να μην είναι

μοναδικές για την εν λόγω πηγή. Εάν, ωστόσο, οι κατανομές αυτές για μια πηγή εκπομπής είναι γνωστές, τότε σίγουρα αυτό είναι κάτι που θα βοηθήσει σημαντικά στην ταυτοποίηση των πηγών από όπου προέρχονται τα σωματίδια σε κάποιο ατμοσφαιρικό δείγμα (Morawska et al., 1998).

2.1.6 Κίνηση σωματιδίων

Μία σημαντική ιδιότητα των σωματιδίων που επηρεάζει τόσο την παρατηρούμενη κατανομή μεγέθους, όσο και το πλήθος τους στην ατμόσφαιρα είναι το είδος της κίνησης τους όταν αυτά αιωρούνται στον αέρα. Η κίνηση αυτή ενδέχεται να έχει δύο συνιστώσες, την καθίζηση λόγω βαρύτητας και την κίνηση λόγω της διάχυσης Brown.

Στην ελεύθερη τροπόσφαιρα τα σωματίδια υπόκεινται σε βαρυτικές δυνάμεις και ο νόμος του Stokes είναι αυτός που δίνει μαθηματικά την έκφραση της δύναμης αυτής πάνω στα αιωρούμενα σωματίδια. Για τα μικρότερα σωματίδια εκείνη η δύναμη που παίζει καθοριστικό ρόλο στην κίνηση τους είναι η διάχυση Brown. Η κίνηση αυτή μπορεί να παρατηρηθεί στις περιπτώσεις που το φως σκεδάζεται πάνω στα σωματίδια, οπότε και βλέπουμε τα χαρακτηριστικά ακαθόριστης κατεύθυνσης των σωματιδίων. Σ' αυτήν την περίπτωση, ο πρώτος νόμος του Fick για τη διάχυση βοηθάει στην κατανόηση του φαινομένου με μαθηματικό τρόπο.

Η σημασία κάθε μιας από τις δύο αυτές ξεχωριστές διαδικασίες στην εναπόθεση των σωματιδίων, έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον και εξαρτάται από την αεροδυναμική διάμετρο των σωματιδίων. Για να βρεθεί η σχετική συνεισφορά κάθε μιας από αυτές τις διαδικασίες έγιναν πειράματα για σωματίδια διαμέτρου από 0,001μm έως 100μm, ενώ έγιναν ορισμένες παραδοχές όπως η σφαιρικότητα των σωματιδίων (Πίν. 2).

Αυτό που παρατηρείται από τις τιμές του λόγου της εναπόθεσης λόγω διάχυσης προς την εναπόθεση λόγω καθίζησης, είναι ότι για τα σωματίδια με διάμετρο 0,1μm οι δύο μηχανισμοί είναι σχεδόν ισοδύναμοι, με την διάχυση να συμμετέχει πιο έντονα από την βαρυτική έλξη για σωματίδια στην περιοχή των πυρήνων Aitken. Σημειώνεται ότι στην περίπτωση που οι υπολογισμοί του πειράματος γίνονταν για τη μάζα των εναποτιθέμενων σωματιδίων και όχι για τον αριθμό τους, τα αποτελέσματα θα ήταν αρκετά διαφορετικά, με το κρίσιμο σημείο των 0,1μm μετατοπισμένο σε μια σαφώς μικρότερη τιμή.

Πίνακας 2. Διάχυση και καθίζηση στην διαδικασία εναπόθεσης των σωματιδίων (πηγή: Prodi and Tadier, 1982)

Διάμετρος (μm)	Λόγος διάχυσης / καθίζησης
0,001	$3,8 \cdot 10^4$
0,01	390
0,1	3,4
1	$1,7 \cdot 10^{-2}$
10	$5,5 \cdot 10^{-5}$
100	$2,2 \cdot 10^{-7}$

Εκτός όμως από αυτούς τους δύο, έχει βρεθεί ότι και άλλοι παράγοντες, ειδικά όταν πρόκειται για εργαστηριακό περιβάλλον, συμμετέχουν στον συνολικό ρυθμό εναπόθεσης

των σωματιδίων. Έτσι, σε πειράματα που έγιναν σε θαλάμους προσομοίωσης για εναπόθεση σωματιδίων καπνού πάνω σε φίλτρα από Teflon, βρέθηκε ότι η τυρβώδης κίνηση και η διάχυση Brown ελέγχουν την εναπόθεση των σωματιδίων με διάμετρο $AED < 0,05\mu\text{m}$, ενώ για εκείνα με $AED > 1\mu\text{m}$ ο καθοριστικός παράγοντας είναι η βαρύτητα. Ωστόσο, για σωματίδια με διάμετρο $0,05-1\mu\text{m}$, η εναπόθεση ελέγχεται από ηλεκτροστατικά φαινόμενα. Το υλικό Teflon έχει την τάση να αποκτά ηλεκτροστατικό φορτίο, που έχει ως αποτέλεσμα τα φορτισμένα σωματίδια να εναποτίθενται γρήγορα, με ρυθμό σχεδόν μια τάξη μεγαλύτερο από ότι θα περιμέναμε εάν τα φαινόμενα της φόρτισης δεν λαμβάνονταν υπόψη στους υπολογισμούς. Θα πρέπει τέλος να σημειωθεί ότι σε πραγματικά ατμοσφαιρικά πεδία, η δύναμη που καθορίζει την κίνηση ενός σωματιδίου είναι η συνισταμένη πολλών δυνάμεων, πέρα από τις κύριες που αναφέρθηκαν. Έτσι η μελέτη της μεταφοράς των σωματιδίων καθίσταται ακόμη δυσκολότερη, ενώ μάλλον είναι ταχύτερη απ' ό,τι θεωρητικά υπολογίζεται.

2.1.7 Επίδραση στην ορατότητα

Έχει αναφερθεί και παραπάνω, ότι μια από τις πιο σημαντικές συνέπειες της ανθρωπογενούς αέριας ρύπανσης είναι η παραγωγή της λεγόμενης «αιθαλομίχλης» (haze), που προκαλεί μείωση στην ορατότητα, δηλαδή μείωση του οπτικού βάθους. Το οπτικό βάθος ή οπτικό βεληνεκές αντικειμένου ορίζεται ως η απόσταση στην οποία ένα μαύρο αντικείμενο μπορεί να διακριθεί όταν προβληθεί στον ορίζοντα. Δύο παράγοντες συμμετέχουν στον υπολογισμό του οπτικού βάθους, η οπτική οξύτητα και η αντιπαραβολή (contrast). Η αντιπαραβολή ορίζεται ως ο λόγος της φωτεινότητας του αντικειμένου B_0 προς εκείνη που έχει στον ορίζοντα B_H , μειωμένος κατά μία μονάδα, δηλαδή

$$C = (B_0/B_H) - 1$$

Έχει προταθεί η εξίσωση Koschmieder: $C/C_0 = e^{-Lb_{ext}}$, όπου C είναι η αντιπαραβολή του αντικειμένου σε απόσταση L από τον παρατηρητή. Η αντιπαραβολή C εξαρτάται από το συντελεστή απορρόφησης και σκέδασης και ως εκ τούτου, από τον ίδιο συντελεστή εξαρτάται και το οπτικό βάθος (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Το οπτικό βάθος κυμαίνεται συνήθως από εκατοντάδες μέτρα ή ορισμένα χιλιόμετρα για αστικές περιοχές, μέχρι κάποιες εκατοντάδες χιλιόμετρα σε απομακρυσμένες περιοχές. Όσον αφορά τις αστικές περιοχές, τα σωματίδια με διάμετρο στην περιοχή από $0,1$ μέχρι $1\mu\text{m}$ φαίνεται να συμμετέχουν πιο έντονα στη σκέδαση του φωτός (McMurry et al., 1996).

Ακόμα, τα ατμοσφαιρικά σωματίδια, τα οποία είναι υγροσκοπικά, με μεταβολή της υγρασίας μπορούν εύκολα να αποβάλλουν ή να προσλάβουν νερό. Επιπλέον, όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, αναλόγως του μεγέθους και της χημικής τους σύστασης, τα σωματίδια μπορούν να ενεργήσουν ως πυρήνες συμπύκνωσης σύννεφων, προσλαμβάνοντας μεγάλες ποσότητες νερού ώστε να σχηματιστούν σταγονίδια βροχής. Με δεδομένο ότι η πρόσληψη νερού επιφέρει αύξηση στο μέγεθος (τόσο στη μάζα, όσο και στον όγκο) των σωματιδίων και μείωση στον δείκτη διάθλασης, είναι λογικό να αναμένεται μεταβολή και στη σκέδαση του φωτός, η οποία είναι θετική.

Έχει βρεθεί ότι τα σωματίδια αστικής περιοχής έχουν μικρότερο συντελεστή υγροσκοπικής μεγέθυνσης από ότι τα σωματίδια που βρίσκονται σε απομακρυσμένες περιοχές. Αυτό εξηγείται, καθώς σε αστικό περιβάλλον, ήδη υπάρχουν μεγάλες συγκεντρώσεις σωματιδίων που προκαλούν σκέδαση, σε αντίθεση με απομακρυσμένες (π.χ. ωκεάνιες) περιοχές στις οποίες κυριαρχούν τα υπόμικρα και τα χονδρόκοκκα σωματίδια. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει μεγαλύτερη ευχέρεια από τα πολυπληθή υπόμικρα σωματίδια να προσλάβουν υγρασία και επομένως να εμφανίσουν υψηλότερο δείκτη υγροσκοπικής μεγέθυνσης. Εν τέλει, αν ληφθούν υπόψιν και οι αντιδράσεις ή αλληλεπιδράσεις που υφίστανται τα σωματίδια στην ατμόσφαιρα, πέρα από το μέγεθος τους ή την υγρασία τους, καταλαβαίνει κανείς την πολυπλοκότητα της εξέτασης του φαινομένου της σκέδασης του φωτός από τα ατμοσφαιρικά σωματίδια.

Όσον αφορά την απορρόφηση του φωτός από τα σωματίδια, αυτή κατά το μεγαλύτερο μέρος της συμβαίνει από τον μαύρο άνθρακα (black carbon) και πρακτικά ορίζεται ως το κλάσμα του αερολύματος το οποίο είναι αδιάλυτο σε οργανικούς διαλύτες και δεν οξειδώνεται σε θερμοκρασίες κάτω των 400°C (Penner and Novakov, 1996). Ωστόσο, στην ατμόσφαιρα ο μαύρος άνθρακας δεν υπάρχει καθαρός, αλλά συνυπάρχει στα σωματίδια με άλλες ενώσεις ή στοιχεία. Οι κύριες πηγές μαύρου άνθρακα στην ατμόσφαιρα είναι οι πυρκαγιές δασικών εκτάσεων και η λειτουργία πετρελαιομηχανών, με αποτέλεσμα σε περιοχές που η συνεισφορά τέτοιων πηγών είναι σημαντική, η απορρόφηση του φωτός να είναι έντονη. Η απορρόφηση του φωτός από τα σωματίδια αναμένεται να οδηγήσει σε θέρμανση της ατμόσφαιρας, ιδιαίτερα σε ρυπασμένες αστικές περιοχές (Seinfeld and Pandis, 1998).

2.1.8 Επίδραση στο κλίμα

Όπως φάνηκε και παραπάνω, μία από τις πιο σημαντικές ιδιότητες των σωματιδίων της ατμόσφαιρας είναι η ικανότητα τους να διασπείρουν το ηλιακό φως. Η διάμετρος των περισσότερων σωματιδίων είναι περίπου της τάξεως του μήκους κύματος του ορατού φωτός, με αποτέλεσμα να έχουμε σκέδαση Mie. Όσο η διάμετρος των σωματιδίων λαμβάνει μικρότερες τιμές, τόσο η διάχυση του φωτός προσεγγίζει την περίπτωση διάχυσης κατά Rayleigh. Η ένταση της σκέδασης κατά Mie είναι μια πολυμεταβλητή συνάρτηση που εξαρτάται από το μήκος κύματος του φωτός, το μέγεθος και τη σύσταση του σωματιδίου, καθώς και τη γωνία σκέδασης. Για σφαιρικού σχήματος σωματίδια, γνωστής σύστασης και μεγέθους, η θεωρία Mie είναι ικανή να προβλέψει το ποσό του εισερχομένου φωτός που σκεδάζεται προς διάφορες κατευθύνσεις. Έτσι, μπορεί να υπολογιστεί το ποσό του φωτός που επιστρέφει πίσω στο διάστημα, κάτι που είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας όσον αφορά τα άμεσα αποτελέσματα των αερολυμάτων στο παγκόσμιο κλίμα. Το αποτέλεσμα αυτό της ψύξης λόγω επιστροφής μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας προς το διάστημα αποκαλείται ως "whitehouse effect".

Το συνολικό αποτέλεσμα της σκέδασης εξαρτάται και από την επιφάνεια που προσπίπτει το εισερχόμενο φως. Έτσι εάν πρόκειται για «σκούρα» επιφάνεια, όπως είναι η επιφάνεια των ωκεανών για παράδειγμα, έχουμε ψύξη καθώς η σκέδαση που προκαλείται

από τα σωματίδια αυξάνει την ανακλαστικότητα της περιοχής. Ωστόσο, εάν η επιφάνεια έχει ήδη υψηλό δείκτη ανακλαστικότητας, μεγαλύτερο του 0,5, όπως συμβαίνει στην περίπτωση π.χ. μιας χιονισμένης επιφάνειας, τότε η σκέδαση από τα σωματίδια μπορεί να οδηγήσει στη μείωση του καθαρού ποσού ανάκλασης. Η αιτία του γεγονότος αυτού είναι ότι μέρος του φωτός που ανακλάται από την επιφάνεια, υπόκειται σε νέα ανάκλαση από τα σωματίδια της ατμόσφαιρας, με αποτέλεσμα να κινηθεί εκ νέου προς την γη με άμεση συνέπεια την απορρόφηση μέρος αυτού από τα σωματίδια (και τα αέρια) της ατμόσφαιρας. Αυτή η αυξημένη πιθανότητα απορρόφησης του φωτός εξαιτίας των αποτελεσμάτων της πολλαπλής σκέδασης συνεπάγεται μια μείωση στην ανακλαστικότητα και άρα έναν θετικό παράγοντα όσον αφορά το ισοζύγιο της ενεργειακής διαταραχής στην επιφάνεια της γης. Πέρα από τη σκέδαση, ενδέχεται σε ορισμένες περιπτώσεις τα αερολύματα της ατμόσφαιρας να απορροφούν την εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία. Σημαντικό ρόλο στο φαινόμενο αυτό φαίνεται να έχει η χημική σύσταση των σωματιδίων. Η ακτινοβολία που απορροφάται μετατρέπεται σε θερμική ενέργεια που συμμετέχει στη θέρμανση της τροπόσφαιρας, κάτι που επηρεάζει τη γενική κυκλοφορία στην ατμόσφαιρα.

Αν και τα θετικά αερολύματα δε φαίνεται να απορροφούν την ηλιακή ακτινοβολία, τα σωματίδια στοιχειακού (μαύρου-black) άνθρακα φαίνεται να την απορροφούν. Ωστόσο, επειδή είναι περιορισμένες ακόμα οι γνώσεις σχετικά με τη φύση και τη σύσταση των οργανικών αερολυμάτων και επειδή το ποσό της απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας είναι μικρό σε σχέση με αυτό που απορροφάται από τον στοιχειακό άνθρακα, συνήθως η ανάλυση εστιάζεται μονάχα στη συνεισφορά του στοιχειακού άνθρακα στην απορρόφηση της εισερχόμενης από το διάστημα ηλιακής ακτινοβολίας. Η παρουσία σύννεφων ενδέχεται να επηρεάσει το ποσό της απορροφούμενης ηλιακής ακτινοβολίας (Liao and Seinfeld, 1998).

Συνοψίζοντας, τα αερολύματα που περιέχουν χημικές ουσίες που είναι ικανές να απορροφήσουν την ηλιακή ακτινοβολία, όπως είναι ο στοιχειακός άνθρακας και ορισμένες οργανικές ενώσεις, επηρεάζουν άμεσα το ισοζύγιο της ενεργειακής διαταραχής στην ατμόσφαιρα. Η απορρόφηση αυτή γενικά έχει ως αποτέλεσμα μια θετική ενεργειακή διαταραχή. Το φαινόμενο της απορρόφησης συμβαίνει ταυτόχρονα με το φαινόμενο της σκέδασης, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα μια αρνητική ενεργειακή διαταραχή. Εν τέλει τα σωματίδια αυτά επηρεάζουν το ποσό της ηλιακής ακτινοβολίας που θα φτάσει στο κάτω μέρος της τροπόσφαιρας και το οποίο θα επηρεάσει και θα συμμετάσχει στη φωτοχημεία της ατμόσφαιρας της γης.

Τέλος, όσον αφορά την απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR) που εκπέμπεται από τη γη, αυτή μπορεί να συμβεί από σωματίδια σκόνης για παράδειγμα και οδηγεί σε μια θετική ενεργειακή διαταραχή. Βλέπουμε λοιπόν ότι συνολικά στην ατμόσφαιρα έχουμε τόσο θετικές όσο και αρνητικές ενεργειακές διαταραχές εξ αιτίας της σκέδασης και της απορρόφησης του φωτός. Μάλιστα με τη συνεχή βιομηχανοποίηση περιοχών, την αποψίλωση δασών, την αύξηση της αγροτικής παραγωγής και πλήθος άλλων ανθρώπινων δραστηριοτήτων έχουμε μια σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, γεγονός που οδηγεί στη σημαντική συνεισφορά των σωματιδίων στις κλιματικές αλλαγές. Ωστόσο υπάρχουν πολλές δυσκολίες ώστε αυτές οι ποιοτικές παρατηρήσεις να μπορούν αξιόπιστα και με ακρίβεια να ποσοτικοποιηθούν.

Πέρα από τα άμεσα αποτελέσματα στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας λόγω της διάχυσης και της απορρόφησης του φωτός, τα σωματίδια επιδρούν και έμμεσα. Πολλές φορές η έμμεση αυτή επίδραση προκαλεί μεγαλύτερες μεταβολές στην ατμόσφαιρα σε σχέση με την άμεση επίδραση. Τα έμμεσα αποτελέσματα βασίζονται στη δυνατότητα που έχουν ορισμένα αερολύματα να δρουν ως πυρήνες συμπύκνωσης σύννεφου. Αυτό συνεπάγεται μεταβολή της συγκέντρωσης του πλήθους των σταγονιδίων στο σύννεφο καθώς και της κατανομής του μεγέθους τους, στοιχεία που καθορίζουν σημαντικά το ρυθμό κατακρήμνισης τους. Επιπρόσθετα, τέτοιες μεταβολές στα χαρακτηριστικά του σύννεφου θεωρείται ότι μεταβάλλουν τον χρόνο ζωής και το μέγεθος του. Τα σύννεφα μειώνουν την εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία ανακλώντας ένα σημαντικό ποσό αυτής πίσω προς το διάστημα (κύριο αποτέλεσμα), αλλά σε μεγάλα ύψη μπορούν επίσης να οδηγήσουν σε θέρμανση της τροπόσφαιρας διαμέσου της αλληλεπίδρασης με την μεγάλου μήκους κύματος (υπέρυθρης) ηπειρωτικής θερμικής ακτινοβολίας που εκπέμπεται από τη γη προς το διάστημα.

Επιπλέον υπάρχουν ορισμένα δεδομένα που δείχνουν ότι τα σύννεφα στην πραγματικότητα απορροφούν μεγαλύτερο ποσό ηλιακής ακτινοβολίας από αυτό που θεωρητικά αναμένεται. Τότε, οι συνέπειες στη θέρμανση της ατμόσφαιρας και στις διαδικασίες της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας θα είναι μεγαλύτερες σε σχέση με ότι πιστεύεται μέχρι σήμερα, διότι οι ανθρωπογενείς εκπομπές μπορούν να επηρεάσουν τις ιδιότητες των σύννεφων, που σημαίνει ότι μπορούν έμμεσα να επηρεάσουν το κλίμα σε παγκόσμια κλίμακα. Οι ανθρωπογενείς εκπομπές, όπως το SO₂ και ένα πλήθος άλλων χημικών ειδών που συμμετέχουν στο σχηματισμό σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, ενδεχομένως να συνεισφέρουν στη δημιουργία πυρήνων συμπύκνωσης σύννεφου (CCN) και έτσι έμμεσα να μπορούν να επηρεάσουν το κλίμα. Η επίδραση των αερολυμάτων στην ετερογενή χημεία της ατμόσφαιρας είναι ιδιαίτερα σημαντική για τα θερμοκηπικά αέρια, αφού στις επιφάνειες των σωματιδίων είναι πολύ πιθανή η καταστροφή των σχετικά ευαίσθητων χημικά μορίων του όζοντος ή το σχηματισμό άλλων μορίων π.χ. N₂O (Wiesen et al., 1995).

2.2 Αιωρούμενα σωματίδια και υγεία

2.2.1 Άμεσες-έμμεσες δυσμενείς επιδράσεις στον άνθρωπο

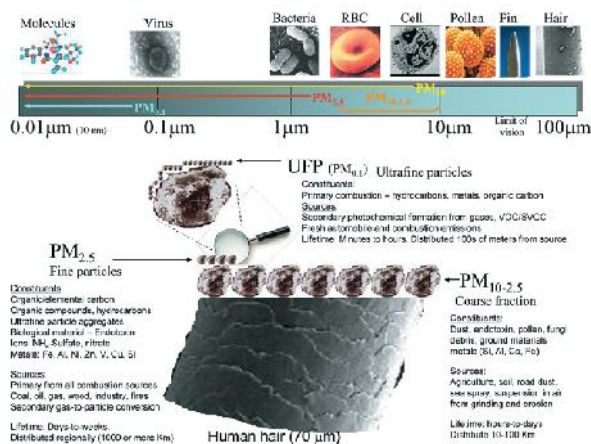
Τα αιωρούμενα σωματίδια είναι ένας σημαντικός ρυπαντής του ατμοσφαιρικού αέρα των πόλεων, ο οποίος είναι συνδεδεμένος με ποικίλες επιδράσεις στην υγεία του ανθρώπου. Η ιδιότητα που έχουν να διεισδύουν μέσω της αναπνευστικής οδού στο τραχειοβρογχικό δέντρο, τα βρογχίολια και τις πνευμονικές κυψελίδες, δημιουργεί σοβαρά αναπνευστικά προβλήματα και αυξημένους κινδύνους καρδιαγγειακών παθήσεων (Salma et al., 2002). Στον Πίνακα 3 φαίνεται η ικανότητα διείσδυσης των σωματιδίων στο αναπνευστικό σύστημα. Όσο μικρότερα είναι τα σωματίδια, τόσο βαθύτερα εισχωρούν στο αναπνευστικό σύστημα του ανθρώπου. Γενικά, σωματίδια με μέγεθος μεγαλύτερο από 10μm δεν εισχωρούν στο κατώτερο αναπνευστικό σύστημα, ενώ τα μικρότερα από 10μm σωματίδια μπορούν να

προκαλέσουν σοβαρές ασθένειες στο αναπνευστικό ή να επιδεινώσουν τα συμπτώματα ευαίσθητων ομάδων του πληθυσμού. Ομάδες υψηλού κινδύνου αποτελούν οι ηλικιωμένοι, τα παιδιά και τα άτομα που πάσχουν από άσθμα και άλλες καρδιαγγειακές παθήσεις.

Πίνακας 3. Ικανότητα αναπνευστικής διείσδυσης αιωρούμενων σωματιδίων, ανάλογα με το μέγεθος τους (πηγή: Wilson and Spengler, 1996).

Διάμετροι σωματιδίων	Ικανότητα αναπνευστικής διείσδυσης
>11 μm	Δεν διεισδύουν στο αναπνευστικό σύστημα
7-11 μm	Εισχωρούν στη ρινική κοιλότητα
4,7-7 μm	Εισχωρούν στο φάρυγγα
3,3-4,7 μm	Εισχωρούν στην τραχεία και την αρχή των βρόγχων
2,1-3,3 μm	Εισχωρούν στο μέσον των βρόγχων
1,1-2,1 μm	Εισχωρούν στα τελευταία τμήματα των βρόγχων
0,65-1,1 μm	Εισχωρούν στα βρογχίδια
0,43-0,65 μm	Εισχωρούν στις κυψέλες των πνευμόνων

Η ισχυρή συσχέτιση μεταξύ των λεπτών σωματιδίων και των δυσμενών επιδράσεων στην ανθρώπινη υγεία, οφείλεται στο ότι, πολλές από τις τοξικές ουσίες που προέρχονται από διαδικασίες καύσης περιέχονται στο κλάσμα μεγέθους τους και στην ικανότητα τους να φτάσουν τα περιφερειακά μέρη της αναπνευστικής οδού και να προκαλέσουν οξειδωτικό στρες και φλεγμονές (Σχ. 3).



Σχήμα 3. Μεγέθη σωματιδίων και συστατικά τους (πηγή: Brook et al., 2008).

Επιδημιολογικά δεδομένα που πραγματοποιήθηκαν από τις αρχές της δεκαετίας του '90 κατέδειξαν την αμεσότητα της σχέσης που υπάρχει ανάμεσα στη ρύπανση που δημιουργείται από αιωρούμενα σωματίδια και την ημερήσια θνησιμότητα, κατά τη διάρκεια επεισοδίων ατμοσφαιρικής ρύπανσης σε σχέση με το SO₂, τα NO_x, τα όξινα αερολύματα και άλλους ρυπαντές (Dockery and Pope, 1994). Εξάλλου, πολυάριθμες επιδημιολογικές και τοξικολογικές έρευνες που έγιναν τα τελευταία χρόνια, τεκμηριώνουν τις δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία από την εισπνοή αιωρούμενων σωματιδίων. Οι δυσμενείς επιδράσεις στην υγεία είναι μεγαλύτερες σε εργαζόμενα άτομα, τα οποία εισπνέουν επικίνδυνα σωματίδια στο εργασιακό περιβάλλον τους (Βαλαβανίδης, 1995).

Οι πληροφορίες της παγκόσμιας παραγωγής αιωρούμενων σωματιδίων ανθρωπογενούς προέλευσης παρουσιάζουν εξαιρετική σπουδαιότητα, γιατί πέραν των άμεσων επιπτώσεων που έχουν στον ανθρώπινο οργανισμό, επηρεάζουν σημαντικά το ισοζύγιο ακτινοβολίας στην ατμόσφαιρα, μεταβάλλοντας το ποσό της απορροφούμενης από τη γη ηλιακής ενέργειας, μειώνοντας την ορατότητα και επηρεάζοντας τις οπτικές ιδιότητες της ατμόσφαιρας, ιδιαίτερα σε συνθήκες αυξημένης υγρασίας.

Αυτό γίνεται αντιληπτό σε περιοχές με αυξημένα επίπεδα ρυπαντών. Εξάλλου, η ενεργός επιφάνεια των σωματιδίων είναι ένα ιδανικό υπόστρωμα, στο οποίο πραγματοποιούνται αντιδράσεις συμπύκνωσης αερίων, με αποτέλεσμα την αρνητική επίδραση στο κλίμα και την επιδείνωση των φαινομένων αέριας ρύπανσης. Αξιοσημείωτες επίσης είναι οι καταστροφές που προκαλούν στις επιφάνειες που επικάθονται (μνημεία, δάση).

Οι επιδράσεις των σωματιδιακών εκπομπών στις κλιματολογικές συνθήκες είναι επίσης πολύ σημαντικές, καθώς τα αιωρούμενα σωματίδια συνεισφέρουν στη δημιουργία νεφών ως πυρήνων συμπύκνωσης, αλλά και στην αλλαγή των ιδιοτήτων των νεφών και τη συχνότητα των βροχοπτώσεων. Εξάλλου, εκφράζονται φόβοι ότι η ρύπανση ανθρωπογενούς προέλευσης είναι δυνατόν να έχει σοβαρές συνέπειες στην διατάραξη της μέσης θερμοκρασίας της γης.

2.2.2 Επιδημιολογικές μελέτες

Οι επιδημιολογικές μελέτες εξετάζουν τη σχέση ανάμεσα στην έκθεση του ανθρώπινου οργανισμού σε ένα ρυπογόνο παράγοντα και τα αποτελέσματα που προκαλεί αυτή η έκθεση στην υγεία του. Δεδομένου ότι οι μελέτες αυτές πραγματοποιούνται απευθείας σε ανθρώπους που εκτίθενται σε πραγματικές εκπομπές ατμοσφαιρικών ρυπαντών, οι πληροφορίες που παρέχουν είναι ευρέως εφαρμόσιμες. Επιπλέον, μπορούν να εκτιμήσουν τις μη αντιστρεπτές επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία, όπως είναι οι δυσμενείς επιπτώσεις στην πνευμονική λειτουργία και η θνησιμότητα. Η άντληση των πληροφοριών αυτών, εξάλλου, είναι δυνατό να λαμβάνει χώρα από πιο ευαίσθητα άτομα, όπως οι ασθενείς με άσθμα ή άλλες χρόνιες αναπνευστικές παθήσεις (Bascom, 1996).

Ιδιαίτερα την τελευταία πεντηκονταετία, εντυπωσιακές αυξήσεις στη νοσηρότητα και τη θνησιμότητα κατά τη διάρκεια πολλών επεισοδίων ατμοσφαιρικής ρύπανσης, κατέδειξαν ότι οι ατμοσφαιρικοί ρυπαντές που προέρχονταν από τη βαριά βιομηχανία και τις καύσεις ενώσεων του άνθρακα σε αστικές περιοχές ήταν επιβλαβείς για τη δημόσια υγεία (Bribblecombe, 2001). Στις αρχές της δεκαετίας του '90, πολυάριθμες επιδημιολογικές μελέτες ανέφεραν ότι η αυξημένη θνησιμότητα και άλλες σοβαρές επιδράσεις στην υγεία, είχαν άμεση σχέση με μικρά σωματίδια που παράγονταν από καύσεις ορυκτών καυσίμων. Οι αναφερόμενες επιδράσεις στην υγεία οι οποίες σχετίζονται με τα αιωρούμενα σωματίδια είναι:

- ✓ Θνησιμότητα.
- ✓ Αυξημένη χρήση νοσοκομείων (εισαγωγές, επείγοντα περιστατικά).

- ✓ Αυξημένα συμπτώματα πνευμονίας και επιδείνωση χρόνιων πνευμονικών παθήσεων.
- ✓ Επιδείνωση του άσθματος (κρίσεις, εισαγωγές, επείγοντα περιστατικά).
- ✓ Αυξημένα αναπνευστικά συμπτώματα (βήχας, προβλήματα της ανώτερης και κατώτερης αναπνευστικής οδού).
- ✓ Μείωση της πνευμονικής λειτουργίας.

Τα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούν έναν από τους σημαντικότερους ρυπαντές της ατμόσφαιρας των κατοικημένων περιοχών, γι' αυτό οι επιδημιολογικές έρευνες της τελευταίας δεκαετίας στην Ευρώπη και τις Η.Π.Α. έχουν τεκμηριώσει την ύπαρξη βραχυχρόνιων συνεπειών στην υγεία (αυξημένη αναπνευστική και καρδιαγγειακή νοσηρότητα). Παράλληλα, οι προοπτικές μελετών που έχουν γίνει μέχρι τώρα, παρέχουν ενδείξεις ότι οι μακροχρόνιες επιδράσεις είναι σημαντικότερες με βράχυνση του προσδόκιμου επιβίωσης, καθώς και την πρόκληση πολλών πρόωρων θανάτων και ημερών με περιορισμένη δραστηριότητα ετησίως (Dockery and Pope, 1994).

2.2.3 Βραχυχρόνια θνησιμότητα

Μερικές από τις πιο χαρακτηριστικές μελέτες που αναφέρονται στις επιδράσεις που έχει στην ανθρώπινη υγεία η σωματιδιακή ρύπανση, είναι εκείνες που αναφέρονται στη βραχυχρόνια θνησιμότητα (short term mortality). Οι μελέτες αυτές καταγράφουν τις μεταβολές στον αριθμό των ημερησίων θανάτων που σχετίζονται με απότομες αλλαγές στη συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων (Πίν. 4).

Πίνακας 4. Επιλεγμένες μελέτες για τη βραχυχρόνια επίδραση της ρύπανσης από αιωρούμενα σωματίδια στη θνησιμότητα (πηγή: Valavanidis et al., 2008).

Αναφορά	Περιοχή μελέτης	Σύνοψη αποτελεσμάτων
Saldiva et al. (1995)	Sao Paolo Βραζιλία	Η θνησιμότητα των ηλικιωμένων ήταν σχετιζόμενη με τα PM_{10} , NO_x , SO_2 και CO . Μόνο η συσχέτιση όμως με τα PM_{10} ήταν ανεξάρτητη των άλλων ρυπαντών.
Wordley et al. (1997)	Birmingham United Kingdom	Με βάση τις εισαγωγές σε νοσοκομεία της περιοχής τη διετία 1992-1994, προέκυψε ότι αύξηση των PM_{10} κατά $10 \mu g/m^3$ αυξάνει την ολική θνησιμότητα από καρδιοαναπνευστικές παθήσεις κατά 1,1%.
Laden et al. (2000)	Έξι πόλεις στις ανατολικές ΗΠΑ	Αύξηση των $PM_{2.5}$ κατά $10 \mu g/m^3$: α)προερχόμενα από κινητές πηγές εκπομπής προκαλούν αύξηση της ημερήσιας θνησιμότητας κατά 3,4%. β)προερχόμενα από καύση γαιάνθρακα προκαλούν αύξηση της ημερήσιας θνησιμότητας κατά 1,1%.
Wong et al. (2002)	Hong Kong Κίνα	Σημαντική συσχέτιση υπήρξε ανάμεσα στην αύξηση της συγκέντρωσης των PM_{10} και την ημερήσια θνησιμότητα σε μελέτη το διάστημα 1995-1998. Για αύξηση των PM_{10} κατά $10 \mu g/m^3$ αέρα ο συντελεστής θνησιμότητας RR (Relative Risk) για τις παθήσεις του αναπνευστικού συστήματος είναι 1,008, ενώ για το χρόνια αναπνευστικό σύνδρομο 1,034.

Peng et al. (2005)	100 πόλεις των ΗΠΑ	Αύξηση της συγκέντρωσης των PM ₁₀ κατά 10 µg/m ³ σε 1 μέρα, συσχετίστηκε με αύξηση της ημερήσιας θνησιμότητας κατά 0,15% το χειμώνα, 0,14% το φθινόπωρο και την άνοιξη και κατά 0,36% το καλοκαίρι. Ο καπνός από το τσιγάρο αποτελεί τον σημαντικότερο παράγοντα ρύπανσης εσωτερικών χώρων, ειδικότερα σε καφέ και εστιατόρια, ενώ η έκθεση σε PM _{2,5} αποτελεί τον κύριο λόγο αύξησης του καρκίνου της τραχείας και καρδιοαγγειακών νοσημάτων.
Vardavas et al. (2010)	5 πόλεις στην Ελλάδα	

Λόγω των διαφορετικών μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν, η σύγκριση των αποτελεσμάτων είναι δύσκολη, ωστόσο από τις περισσότερες από αυτές προκύπτει ότι αύξηση των PM₁₀ κατά 10 µg/m³ συσχετίζεται με μια αύξηση στην ημερήσια θνησιμότητα κατά 0.5-1% και ότι η θερμοκρασία και η σχετική υγρασία μιας περιοχής δε μεταβάλλει τη θετική συσχέτιση που υπάρχει ανάμεσα στα αιωρούμενα σωματίδια και τη θνησιμότητα.

2.2.4 Μακροχρόνια θνησιμότητα

Τα αποτελέσματα της μακροχρόνιας θνησιμότητας (long term mortality) λόγω χρόνιας έκθεσης σε σωματιδιακή ρύπανση έχουν μελετηθεί, χρησιμοποιώντας δυο βασικά σχέδια μελέτης:

- ✓ Στο σύνολο του πληθυσμού. Αν και με αυτή τη μέθοδο μπορούν να εξαχθούν γενικά συμπεράσματα, δεν απεικονίζουν τα δημογραφικά και κοινωνικο-οικονομικά χαρακτηριστικά των ατόμων που μετέχουν σε αυτή, ούτε οι επιμέρους κίνδυνοι για την υγεία τους που προκαλούνται από καθημερινές τους συνήθειες.
- ✓ Σε ορισμένο αριθμό ατόμων, λαμβάνοντας υπόψη το φύλο, την ηλικία τους, το επάγγελμα τους και τις καθημερινές τους συνήθειες, κυριότερη από τις οποίες είναι το κάπνισμα (Πίν. 5) (Pope et al, 1999).

Πίνακας 5. Επιλεγμένες μελέτες για τη μακροχρόνια επίδραση της ρύπανσης από αιωρούμενα σωματίδια στη θνησιμότητα (πηγή: Valavanidis et al., 2008).

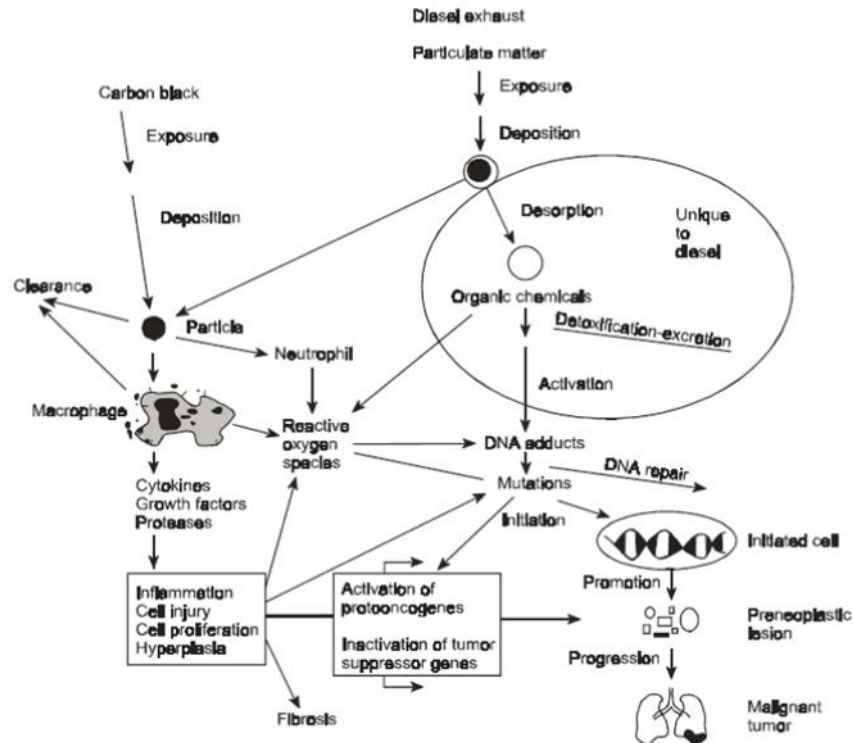
Αναφορές	Περιοχές μελέτης	Σύνοψη αποτελεσμάτων
Pope et al. (2002)	Αστικές περιοχές των ΗΠΑ	Για κάθε αύξηση 10 µg/m ³ PM _{2,5} , προκαλείται αύξηση 4% της ολικής θνησιμότητας, 6% των καρδιοπνευμονικών νοσημάτων, 8% του καρκίνου του πνεύμονα
Pope et al. (2004)	Μεγαλοπόλεις των ΗΠΑ	Μακροχρόνια έκθεση σε PM, συσχετίστηκε με θνησιμότητα σε ισχαιμικά καρδιακά επεισόδια και καρδιακή ανεπάρκεια. Αύξηση 10µg/m ³ στη συγκέντρωση των PM, προκάλεσε αύξηση 8-18% στον κίνδυνο θνησιμότητας. Τα PM _{2,5} ευθύνονται για το 3,5% των θανάτων από καρδιοαναπνευστικές παθήσεις, για το 5% από τον καρκίνο της τραχείας και των βρόγχων και το 1% από οξεία αναπνευστικά επεισόδια σε παιδιά κάτω των 5 ετών.
Cohen et al. (2005)	14 περιοχές παγκόσμια	Μείωση της συγκέντρωσης των PM _{2,5} κατά 10 µg/m ³ , μείωσε τον RR στην τιμή 0,73.
Laden et al. (2006)	Harvard ΗΠΑ	

Analitis et al. (2006)	29 πόλεις της Ευρώπης	Αύξηση της συγκέντρωσης των PM ₁₀ κατά 10 µg/m ³ , σχετίζεται με αύξηση της θνησιμότητας 0,76% από καρδιοαγγειακές παθήσεις και 0,58% από αναπνευστικές παθήσεις.
------------------------	-----------------------	---

Οι κίνδυνοι θνησιμότητας ήταν περίπου 15-25% υψηλότεροι σε πόλεις με υψηλότερα επίπεδα συγκέντρωσης λεπτόκοκκων σωματιδίων σε σχέση με άλλες πόλεις με χαμηλότερα επίπεδα. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι αύξηση των PM₁₀ κατά 10 µg/m³ συσχετίζεται με μια αύξηση στην ημερήσια θνησιμότητα κατά 3%. Οι μεγαλύτεροι συσχετισμοί έγιναν με θανάτους οφειλόμενους σε καρδιοπνευμονικές παθήσεις και σε καρκίνο του πνεύμονα ενώ μικρότεροι συσχετισμοί έγιναν με θανάτους προερχόμενους από άλλες αιτίες.

2.2.5 Μηχανισμοί καρκινογένεσης από αιωρούμενα σωματίδια καυσαερίων από οχήματα

Εξειδικευμένες μελέτες (in vitro και in vivo) έχουν γίνει με σωματίδια καυσαερίων, τα οποία προέρχονται από μηχανές εσωτερικής καύσης πετρελαίου, εξαιτίας της παραγωγής εξαιρετικά μικροσκοπικών σωματιδίων με ισχυρές μεταλλαξιογόνες ιδιότητες. Πολυάριθμα πειράματα, δείχνουν ότι η αιθάλη αυτή προκαλεί αλλεργικές αντιδράσεις (Ring et al., 2001), ορμονικές διαταραχές (μείωση της σπερματογένεσης, προβλήματα στα οστά), πνευμονικές βλάβες, κυτταρικές μεταβολές, καθώς και κακοήθη νεοπλάσματα (Watanabe and Oonuki, 1999). Επίσης έχουν τεκμηριωθεί πολλά προβλήματα υγείας στο αναπνευστικό σύστημα του ανθρώπου από έκθεση σε αιθάλη νηίζελ.



Source: Modified from McClellan, 1997.

Σχήμα 4. Διάγραμμα μηχανισμών καρκινογένεσης από αιωρούμενα σωματίδια, προερχόμενα από καυσαέρια αυτοκινήτων (πηγή: EPA, 2002).

Στο Σχήμα 4 παρουσιάζονται συνοπτικά, οι μηχανισμοί καρκινογόνου δράσης των σωματιδίων που προέρχονται από μηχανές εσωτερικής καύσης πετρελαιοκίνητων οχημάτων. Υπάρχουν δύο, γενικά, αποδεκτοί μηχανισμοί, οι οποίοι εξηγούν την ανάπτυξη καρκίνου του πνεύμονα και άλλων τύπων καρκίνου, από την επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων, ένας γονοτοξικός και ένας μη γονοτοξικός μηχανισμός.

Η επιστημονική κοινότητα γενικά συμφωνεί με το γεγονός ότι οι χημικές ουσίες που υπάρχουν στο πετρέλαιο και είναι μεταλλαξιογόνες, μπορούν να δράσουν άμεσα μέσω γονοτοξικών μηχανισμών. Ωστόσο, πειράματα που έγιναν σε ζώα κατέδειξαν ότι οι όγκοι στους πνεύμονες των ζώων, είναι αποτέλεσμα και μη γονοτοξικών μηχανισμών, που δημιουργούν φλεγμονές και ανεξέλεγκτο κυτταρικό πολλαπλασιασμό (Cohen, 1995). Αυτός ο εναλλακτικός μηχανισμός μπορεί να λάβει χώρα, όταν οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων είναι υψηλές, οπότε μπορούν να προκαλέσουν μείωση της κάθαρσης των πνευμόνων, η οποία συνοδεύεται από φλεγμονή και ίνωση.

Επιπλέον, πρόσφατες έρευνες πρότειναν κυτταροτοξικό μηχανισμό δράσης των σωματιδίων των καυσαερίων που εκπέμπονται από μηχανές Diesel (Diesel Engine Particles, DEP) στους πνεύμονες και ειδικότερα στα ενδοθηλιακά κύτταρα των πνευμονικών αρτηριών (Bay et al, 2001). Οι μηχανισμοί ελευθέρων ριζών αναπτύσσονται μετά την εκχύλιση των ΠΑΥ και μεταλλικών ιόντων από τα σωματίδια και μέσω διαφόρων ενζυματικών διεργασιών. Εκτός από τις HO[·], το NO[·] και το O=NOO⁻ λαμβάνουν μέρος στις κυτταροτοξικές αντιδράσεις, ενώ ορισμένα αντιοξειδωτικά ένζυμα (υπεροξειδική δισμουτάση SOD, καταλάση CAT) προσπαθούν να αντιμετωπίσουν τις βλάβες. Σημαντικός αποδεικνύεται ο ρόλος του NO, το οποίο περιέχεται στα DEP, για δύο λόγους:

- ✓ Το NO[·] μπορεί να αντιδράσει με το O₂⁻ παράγοντας O=NOO⁻, το οποίο είναι πολύ τοξικό και συνδέεται με την ανάπτυξη καρδιαγγειακών και άλλων παθήσεων (Ishida et al, 1996).
- ✓ Το NO[·] και το H₂O₂ είναι δυνατό να σχηματίσουν ισχυρά οξειδωτικά, όπως [·]OH, μέσω μιας διαδικασίας στην οποία μετέχουν και βαρέα μέταλλα (Cohen, 1995).

3. Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) στα αερολύματα

3.1 Εισαγωγή

Ως ΠΑΥ καλούνται οι οργανικές ενώσεις οι οποίες αποτελούνται από 2 ή περισσότερους συμπυκνωμένους βενζοϊκούς δακτυλίους (Finlayson Pitts and Pitts, 2000; McMurry, 1998). Το ιστορικό, χημικό και τοξικολογικό ενδιαφέρον προς τους ΠΑΥ ξεκίνησε 2 αιώνες πριν, όταν το 1775 ο Sir Percival Pott διαπίστωσε ότι ο υψηλός ρυθμός θνησιμότητας των καπνοδοκαθαριστών στο Λονδίνο, οφειλόταν στην παρουσία συγκεκριμένων χημικών ενώσεων στην καπνιά από τα τζάκια, στην οποία και εκτίθονταν. Παρόμοια φαινόμενα παρατηρήθηκαν αργότερα και στη Νέα Υόρκη, όπου αναφέρθηκε ότι οργανικά εκχυλίσματα της καπνιάς και των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας προκαλούν όγκους σε πειραματόζωα. Από τότε οι ΠΑΥ και τα ετεροατομικά παράγωγα τους (νιτρο-ΠΑΥ, οξυ-ΠΑΥ κτλ), έχουν γίνει αντικείμενο συνεχούς έρευνας. Πρόκειται για προϊόντα ατελούς καύσης, σχηματίζονται κατά την καύση ή πυρόλυση οργανικής ύλης και απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα σαν συστατικά πολύπλοκων μιγμάτων οργανικών ενώσεων.

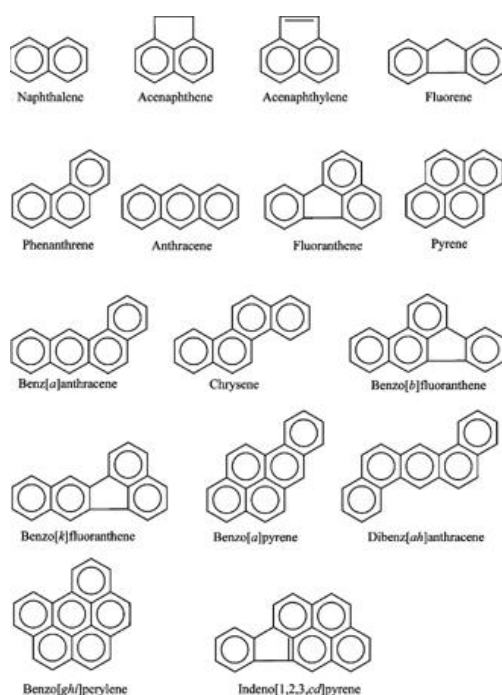
Οι ΠΑΥ συναντώνται στην ατμόσφαιρα:

- ✓ Στην αέρια φάση (υψηλής πτητικότητας με 2 δακτυλίους)
- ✓ Ως ημιπτητικές ενώσεις 3-4 δακτυλίων, κατανεμημένων μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης
- ✓ Ως στερεά προσροφημένοι ή απορροφημένοι στην επιφάνεια εισπνεύσιμων σωματιδίων (Finlayson Pitts and Pitts, 2000).

Οι ΠΑΥ βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις σε σχέση με τους λεγόμενους συμβατικούς ρυπαντές στα αστικά κέντρα, δηλαδή τον καπνό και τα ολικά αιωρούμενα σωματίδια, το διοξείδιο του θείου, τα οξειδία του αζώτου, το μονοξείδιο του άνθρακα, τους υδρογονάνθρακες σε αέρια μορφή, το όζον και το σωματιδιακό μόλυβδο, όμως οι δυσμενείς επιδράσεις που δύνανται να προκαλέσουν στην ανθρώπινη υγεία, είναι σημαντικές.

Δεκαέξι ΠΑΥ έχουν χαρακτηριστεί ως ρυπαντές άμεσης προτεραιότητας (priority pollutants) από την Υπηρεσία Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών και παρουσιάζονται στο Σχήμα 5. Αυτά τα μέλη ΠΑΥ έχουν επιλεγεί να συμπεριλαμβάνονται στη λίστα διότι:

- ✓ Περισσότερες λεπτομέρειες είναι διαθέσιμες για τα συγκεκριμένα μέλη.
- ✓ Είναι περισσότερο ύποπτα και επιζήμια από άλλα μέλη και παρουσιάζουν βλαβερές επιδράσεις που είναι αντιπροσωπευτικές εν γένει των μελών ΠΑΥ.
- ✓ Υπάρχει μεγαλύτερη πιθανότητα έκθεσης σ' αυτά τα μέλη σε σχέση με άλλα.
- ✓ Από αναλύσεις όλων των μελών ΠΑΥ, τα συγκεκριμένα μέλη παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.



Σχήμα 5. Συντακτικός τύπος και ονομασία των 16 μελών ΠΑΥ άμεσης προτεραιότητας (πηγή: Lee, 2005).

Στον Πίνακα 6 παρουσιάζονται οι ενώσεις αυτές, καθώς και οι πιθανές πηγές εκπομπής τους και η κατανομή τους στις διάφορες φάσεις.

Πίνακας 6. Μέλη ΠΑΥ που συμπεριλαμβάνονται στη λίστα προτεραιότητας της ATSDR/EPA και η κατανομή τους στις διάφορες φάσεις (πηγή: ATSDR, 1995).

ΠΑΥ	Αέρια/σωματιδιακή κατανομή
Acenaphthene (Ace)	Αέρια
Acenaphthylene (Acy)	Αέρια
Anthracene (An)	Σωματιδιακή/Αέρια
Phenanthrene (Phe)	Σωματιδιακή/Αέρια
Pyrene (Py)	Σωματιδιακή/Αέρια
Benz[a]anthracene (BaA)	Σωματιδιακή
Chrysene (Chr)	Σωματιδιακή
Benzo[b]fluoranthene (BbF)	Σωματιδιακή
Benzo[k]fluoranthene (BkF)	Σωματιδιακή
Benzo[a]pyrene (BaP)	Σωματιδιακή
Benzo[e]pyrene (BeP)	Σωματιδιακή
Fluoranthene (Fluo)	Σωματιδιακή/Αέρια
Fluorene (Flu)	Αέρια
Dibenzo[a,h]anthracene (DBA)	Σωματιδιακή
Benzo[ghi]perylene (BghiP)	Σωματιδιακή
Indeno[1,2,3-c,d]pyrene (IP)	Σωματιδιακή

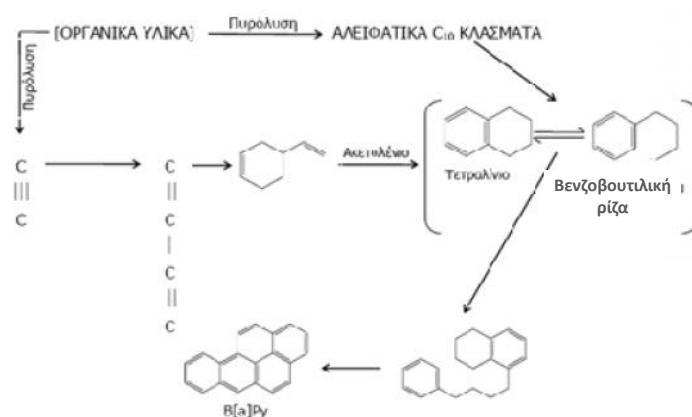
Οι ΠΑΥ και τα πιο πολικά-υδατοδιαλυτά ετεροατομικά παράγωγα τους υπάρχουν επίσης σε δείγματα σκόνης από δρόμους αστικών περιοχών αλλά και στο υδάτινο περιβάλλον σε ολόκληρο τον κόσμο εξαιτίας της υγρής και ξηρής εναπόθεσης τους.

3.2 Σχηματισμός ΠΑΥ

Οι ΠΑΥ σχηματίζονται κάθε φορά που ενώσεις με άνθρακα και υδρογόνο θερμαίνονται σε θερμοκρασίες πάνω από 700°C, όπως συμβαίνει κατά τις διαδικασίες πυρόλυσης ή

ατελούς καύσης. Η συγκεκριμένη κάθε φορά θερμοκρασία επηρεάζει το μίγμα των ΠΑΥ που θα σχηματιστεί (Wild and Jones, 1995).

Ο μηχανισμός (ή οι μηχανισμοί) σχηματισμού των ΠΑΥ κατά την ατελή καύση οργανικών υλών δεν έχει πλήρως ερμηνευθεί. Γενικά, πιστεύεται ότι πρόκειται για συνδυασμό δύο αντιδράσεων; πυρόλυσης και πυροσύνθεσης. Σε υψηλές θερμοκρασίες, οι οργανικές ενώσεις διασπώνται, μερικά, σε μικρότερα ασταθή προϊόντα (πυρόλυση). Αυτά τα προϊόντα, κυρίως δραστικές ρίζες με μικρό χρόνο ζωής, επανασυνδέονται, για να σχηματίσουν μεγαλύτερους και σχετικό σταθερότερους αρωματικούς υδρογονάνθρακες (πυροσύνθεση) (Lee et al., 1981; Mastral and Callen, 2000). Έτσι, για το σχηματισμό του BaP έχει προταθεί μηχανισμός που παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.

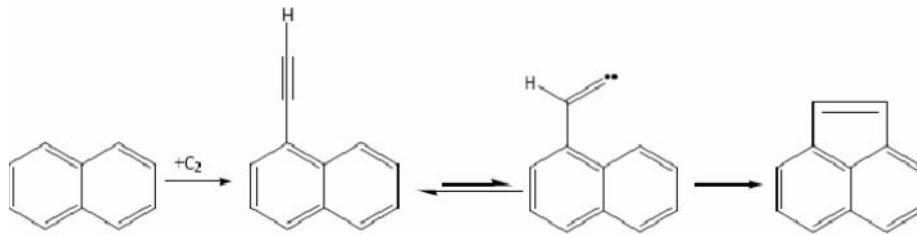


Σχήμα 6. Σχηματισμός BaP από οργανικά υλικά

Είναι φανερό ότι, για το σχηματισμό του BaP, δεν είναι αναγκαία η διάσπαση του αρχικού υλικού σε ρίζες δύο ατόμων άνθρακα. Οποιοδήποτε προϊόν της αντίδρασης που μπορεί να δώσει προϊόντα πυρόλυσης με δομή που απαιτείται για το σχηματισμό του, συμβάλλει στην αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης σε BaP. Ενώσεις με αρκετούς δακτυλίους μπορούν να υποστούν μικρή διάσπαση, ακολουθούμενη από αφυδρογόνωση των αρχικών ριζών. Ο σχηματισμός ΠΑΥ αποδίδεται σε αντιδράσεις Diels-Alder των αλκενίων ώστε να σχηματιστούν κυκλικά αλκένια από τα οποία, με αφυδρογόνωση, σχηματίζονται αρωματικοί δακτύλιοι. Στη συνέχεια, οι δακτύλιοι αυτοί αντιδρούν και σχηματίζουν ΠΑΥ.

Πρέπει, επίσης, να σημειωθεί ότι, παρ' όλο που οι ΠΑΥ μπορούν να σχηματισθούν και από μεθάνιο, ο σχηματισμός τους διευκολύνεται από την παρουσία ενώσεων μεγάλης σχετικής μοριακής μάζας στο καύσιμο. Οι αρχικά σχηματιζόμενοι ΠΑΥ μπορούν να πυρολυθούν και να δώσουν νέα πολυκυκλικά προϊόντα μέσω διαμοριακών αντιδράσεων συμπύκνωσης και κυκλοποίησης (cyclization). Η πυρόλυση των ΠΑΥ, που δεν έχουν υποκατάστατες, οδηγεί στο σχηματισμό πολυφαινυλίων, τα οποία με ενδιάμεσο σχηματισμό βενζολικών δακτυλίων δίνουν πολυπυρηνικά προϊόντα. Για παράδειγμα, κατά την πυρόλυση του Nap σχηματίζονται διναφθυλίνια, τα οποία, με κυκλο-αφυδρογόνωση, οδηγούν στο σχηματισμό Per και BF_s (Mastral and Callen, 2000). Οι Visser et al. (1998) προτείνουν ένα μηχανισμό για το σχηματισμό των μεγαλύτερων ΠΑΥ μέσω επαναδιάταξης και εσωτερικής

μετατροπής (interconversion) των μορίων. Σημαντικό ρόλο στο μηχανισμό αυτό παίζουν οι ΠΑΥ με πενταμελείς δακτυλίους. Το αρχικό στάδιο του μηχανισμού αυτού είναι η προσθήκη ομάδων C_2 στο Nap (Σχ. 7).



Σχήμα 7. Σχηματισμός ΠΑΥ μέσω επαναδιάταξης και εσωτερικής μετατροπής (πηγή: Visser et al., 1998).

Η καταλληλότερη περιοχή θερμοκρασιών για το σχηματισμό των ΠΑΥ είναι μεταξύ 660 και 740°C. Ειδικότερα, για το BaP, η καταλληλότερη θερμοκρασία είναι 710 °C. Γενικά, χαμηλές θερμοκρασίες οδηγούν στο σχηματισμό μη υποκατεστημένων ΠΑΥ. Καθώς οι διαδικασίες ατελούς καύσης ή πυρόλυσης είναι πολύ διαδεδομένες τόσο σε ανθρωπογενείς, όσο και σε φυσικές δραστηριότητες, οι ΠΑΥ ανιχνεύονται σε όλα τα περιβαλλοντικά συστήματα (ατμόσφαιρα, νερά, ιζήματα, έδαφος, βλάστηση, ζώντες οργανισμοί).

3.3 Πηγές των ΠΑΥ

Οι ΠΑΥ είναι πιο σταθερές ενώσεις από τους υδρογονάνθρακες, έχοντας χαμηλή τιμή λόγου H/C και συνήθως απαντώνται περισσότερο σε πολύπλοκα δείγματα, απ' ό,τι σαν απλές ενώσεις. Αυτοί οι ρυπαντές σχηματίζονται κυρίως κατά τη διάρκεια ατελών καύσεων και πυρόλυσης ορυκτών καυσίμων ή ξύλου και από την απελευθέρωση προϊόντων πετρελαίου (Manahan, 1994). Άλλες πηγές περιλαμβάνουν προϊόντα έκχυσης πετρελαιοειδών, διαρροές λιπαντικών λαδιών και διαγένεση οργανικού υλικού σε ανοξικά ιζήματα. Επίσης, ΠΑΥ μπορεί κανείς να βρει στην πίσσα ασφάλτωσης, σε ακατέργαστο λάδι, σε κρεόζοτο, στην πίσσα μόνωσης οροφών, ενώ μερικά μέλη χρησιμοποιούνται στη φαρμακευτική ή στην κατασκευή βαφών, πλαστικών και παρασιτοκτόνων για κοινή χρήση, συμπεριλαμβανομένου του Nap, Flu, An, Phe, Fluo και Py (Franck and Stadelhofer, 1987). Αυτά τα καθαρά μέλη ΠΑΥ συνήθως απελευθερώνονται σαν άχρωμα, λευκά ή ανοικτά κιτρινοπράσινα στερεά. Εν γένει, υπάρχουν πέντε κύριες πηγές εκπομπής των ΠΑΥ:

- ✓ Οικιακές
- ✓ Κινητές
- ✓ Βιομηχανικές
- ✓ Αγροτογεωργικές
- ✓ Φυσικές

Επιπροσθέτως, μερικές κοσμικές πηγές (cosmic sources) έχουν προταθεί (Wing and Bada, 1992; Beegle et al, 2001).

Πίνακας 6. Εκτιμώμενος ρυθμός εκπομπής ΠΑΥ από ποικίλες πηγές (πηγή: Ravindra et al, 2007).

Πηγές ΠΑΥ	Ρυθμός εκπομπής	Παρατηρήσεις	Αναφορά
Οικιακές			
Φυσικό αέριο	1-2000 pg/Kg	Pg/Kg καύσης φυσικού αερίου	Rogge et al. (1993c)
Ξύλο/γαιάνθρακας/μπριγκέτες/κάρβουνο	25-100 mg/Kg	BaP	Oahn et al. (1999)
Ξύλο	2-3,2 mg/Kg	Τύπος Ξύλου (<i>Acacia Nilotica</i>)	Venkataraman et al. (2002)
Καύσεις εντός σπιτιού	~100 mg/Kg	Ελεγχόμενα πειράματα καύσης για θέρμανση	Lee et al. (2005)
Κινητές			
Βενζινοκίνητες μηχανές	350 ή 26 μg/Km	Μηχανές εξοπλισμένες με καταλυτικό μετατροπέα	Rogge et al. (1993a)
Βενζινοκίνητες μηχανές	72,5 μg/Kg	Μηχανές μικρού κυβισμού (Light-duty)	Miguel et al. (1998)
Πετρελαιοκίνητες μηχανές βαρέων οχημάτων (heavy-duty)	~1000 μg/Kg		Gambino et al. (2000)
Πετρελαιοκίνητες μηχανές	14,3 μg/Kg	Τράκτορες βαρέων οχημάτων	Miguel et al. (1998)
Μηχανές δύο ταχυτήτων (με ή χωρίς μετατροπέα)	21 μg/Kg	6 ΠΑΥ	Gambino et al. (2000)
Αεροπλάνα	1,24 mg	Για κάθε κύκλο προσγείωσης, BaP	EPAQS (1998)
Ελικόπτερα	63,4 mg/L Fuel	22 ΠΑΥ	Chen et al. (2006)
Πλοία	500 μg/Kg	Πετρελαιομηχανή, 25 ΠΑΥ	Westerholm and Li (1994)
Πλοία	401-2300 μg/KWh	23 ΠΑΥ	Cooper (2001)
Σκόνη φρένων	16 mg/Kg	Εκπεμπόμενοι από το υδραυλικό σύστημα φρένων	Rogge et al. (1993d)
Βιομηχανικές			
Καμινάδες	77-3970 μg/Kg	9 διαφορετικές καμινάδες	Yank et al. (1998)
Βραστήρες	13.300 μg/Kg	ΠΑΥ χαμηλού μοριακού βάρους	Li et al. (1999)
Βαρύ πετρέλαιο	2900 μg/Kg	Κυρίαρχο στα καυσαέρια των καμινάδων	Li et al. (1999)
Πετρέλαιο	2880 μg/Kg		Li et al. (1999)
Βραστήρες σωληνώσεων νερού	85-320 μg/Kg	Μόνο 3 μέλη ΠΑΥ ανιχνεύτηκαν	Pisupati et al. (2000)
Υψικάμινι χαρτοβιομηχανιών	71 mg/Kg	21 ΠΑΥ	Yank et al. (2005)
Αγροτογεωργικές			
Πυρκαγιές	240-571 mg/Kg	Εξομοίωση καλλιεργητικών υπολειμμάτων	Kakareka and Kukharchyk (2003)
Πυρκαγιές	5-683 mg/Kg	Εξομοίωση αγροτικών και δασικών πυρκαγιών	Jenkins et al. (1996)

Οι εκπομπές των ΠΑΥ από ποικίλες ανθρωπογενείς πηγές καύσης έχουν αναφερθεί εκτενώς (Marchand et al., 2004; Ravindra et al., 2001; Schauer et al., 2002; Lee et al., 2005; Oahn et al., 2005). Οι ρυθμοί εκπομπών των ΠΑΥ από ποικίλες πηγές παρουσιάζονται στον Πίνακα 6 και οι λεπτομέρειες συζητούνται παρακάτω, σύμφωνα με τις κύριες κατηγορίες. Οι παράγοντες εκπομπής είναι χρήσιμοι για την εκτίμηση της ποσότητας των αέριων ρυπαντών (για παράδειγμα των ΠΑΥ) που απελευθερώνονται και την περαιτέρω θέσπιση εθνικών και διεθνών περιβαλλοντικών πολιτικών, όσον αφορά στρατηγικές προστασίας και ελέγχου.

Οι παράγοντες εκπομπής βασίζονται σε πρόσφατα και περισσότερο ακριβή δεδομένα από ποικίλες πηγές.

3.3.1 Ανθρωπογενείς πηγές

Οικιακές εκπομπές

Οι οικιακές εκπομπές σχετίζονται κυρίως με καύσεις γαιάνθρακα, πετρελαίου, γκαζιού, σκουπιδιών ή άλλων οργανικών ουσιών, όπως καπνός ή ψητό κρέας από ψησταριές. Επιπλέον, το ξύλο και υπολείμματα φυτικών και αγροτικών διεργασιών, χρησιμοποιούνται εκτενώς για το μαγείρεμα στις αναπτυσσόμενες χώρες, σύμφωνα με αναφορές από τον WHO (2002). Επίσης, ο συγκεκριμένος οργανισμός εκτιμά ότι πάνω από το 75% των ανθρώπων στην Κίνα, Ινδία και τη νοτιοανατολική Ασία και το 50-75% των κατοίκων σε μέρη της νότιας Αμερικής και Αφρικής, χρησιμοποιούν τα συγκεκριμένα υλικά για το καθημερινό μαγείρεμα.

Τα επίπεδα του BaP που μετρήθηκαν κατά τη διάρκεια καύσεων ξύλου κυμαίνονταν από 1,3 έως 9,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, σε μέσο όρο περιόδων δειγματοληψίας 15-30 min (Aggarwal et al., 1982). Η συγκέντρωση 16 μελών ΠΑΥ, ορισμένων κατά προτεραιότητα από την US EPA, που αφορά μαγειρική περίοδο 45-60 min ήταν 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ξύλο), 3,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ξύλο/κόπρανα) και 3,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (κόπρανα) για αντίστοιχες δραστηριότητες καύσης (Raiyanni et al., 1993). Η καύση βιοκαυσίμων σε χαμηλή θερμοκρασία έχει πιθανότητα υψηλότερων εκπομπών ΠΑΥ, σε σχέση με αντίστοιχες καύσεις που αφορούν βιομηχανικές πηγές σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Οι συντελεστές εκπομπής ΠΑΥ από καύση ξύλου, σε μικρής κλίμακας σόμπες κεντρικής θέρμανσης, ξεπέρασαν αυτούς από καύσεις λεβητών πετρελαίου περίπου 100 φορές, βάσει της ισοδύναμης ενέργειας (Smith, 1987). Οι Venkataraman et al. (2002) επίσης αναφέρουν αντίστοιχες συγκεντρώσεις ΠΑΥ που αφορούν καύσεις ξύλου και μπριγκέτας. Επίσης μελετήθηκαν οι συντελεστές εκπομπής ΠΑΥ από καύση βιομάζας και κυμαίνονταν από 5 έως 683 mg/Kg, ενώ οι κυρίαρχοι ΠΑΥ στον καπνό προερχόμενοι από καύση βιομάζας είναι χαμηλού μοριακού βάρους και περισσότερο πτητικοί, με περισσότερο από 86% του συνόλου τους να βρίσκονται στην αέρια φάση. Όσον αφορά τον γαιάνθρακα, οι ΠΑΥ βρίσκονται μόνο στη σωματιδιακή φάση με μικρότερο ρυθμό εκπομπής (2 mg/Kg).

Ο Rogge et al (1993) ποσοτικοποίησε τις εκπομπές ΠΑΥ από οικιακές συσκευές φυσικού αερίου και βρήκε ότι μπορούν να συνεισφέρουν περίπου το μισό της συνολικής εκλούσιμης οργανικής μάζας, με ρυθμούς εκπομπής μέχρι 2000 rg/KJ καμένου φυσικού αερίου. Οι συνολικοί συντελεστές εκπομπής 18 μελών ΠΑΥ στη σωματιδιακή και αέρια

φάση βρέθηκαν να είναι υψηλότεροι για το ξύλο, ακολουθούμενοι από τις μπριγκέτες και το κάρβουνο.

Η μερική καύση γαιάνθρακα, ο οποίος έχει λόγο H/C <1, αποτελεί κύρια πηγή ΠΑΥ. Οι οικιακές καύσεις στερεών καυσίμων συμβάλλουν σημαντικά στο σύνολο των εκπομπών ΠΑΥ. Στη Σουηδία, η καύση του ξύλου εκτιμήθηκε ότι συνεισφέρει περίπου 430 Kg BaP το 1994, ενώ τα βενζινοκίνητα και πετρελαιοκίνητα οχήματα μαζί, εκτιμήθηκε ότι συνεισφέρουν πάνω από 320 Kg BaP (Boström et al., 1999). Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρονται και για την πόλη του Los Angeles, ειδικότερα κατά τη διάρκεια του χειμώνα, με υψηλό λόγο ΠΑΥ προς οργανικό άνθρακα, περισσότερο εξαιτίας της καύσης ξύλου, απ' ότι των εκπομπών από οχήματα (Schauer and Cass, 2000).

Σε αστικές περιοχές όπου η καύση γαιάνθρακα, ξύλου και τύρφης είναι κυρίαρχη, υψηλό ποσοστό συγκέντρωσης ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα σχετίζεται με αυτές τις πηγές (Li and Kamens, 1993). Η καύση ξύλου, γαιάνθρακα και τύρφης σε τζάκια συχνά διεξάγεται για διακοσμητικούς λόγους, εκτός της παροχής θέρμανσης. Τα συστήματα αυτά συνήθως έχουν χαμηλή θερμική απόδοση και ενδέχεται να προκύψουν δυνητικά υψηλές εκπομπές ΠΑΥ και σχετίζονται κυρίως με το εύρος μεγέθους των σωματιδίων <2 μm (Boström et al., 1999). Ο ρυθμός εκπομπής στην οικιακή θέρμανση επηρεάζεται πολύ από τη φύση του καυσίμου (τύπος ξύλου, παρουσία φυλλώματος) και τις συνθήκες καύσης, όπως η θερμοκρασία, υγρασία και η διαθεσιμότητα οξυγόνου (Standley and Simoneit, 1987). Επιπροσθέτως, έχει αναφερθεί ότι στην επιβραδυνόμενη καύση εκπέμπεται 4-5 φορές μεγαλύτερη ποσότητα ΠΑΥ.

Παρόλα αυτά, πρέπει να αναφερθεί ότι υπάρχουν μεγάλες γεωγραφικές μεταβλητότητες στις οικιακές εκπομπές των ΠΑΥ, εξαιτίας των κλιματικών διαφορών και των διαφορετικών συστημάτων θέρμανσης, όμως οι εκπομπές από αυτές τις πηγές μπορεί να είναι μείζονος ανησυχίας για την ανθρώπινη υγεία, εξαιτίας της εξάπλωσης τους στα εσωτερικά περιβάλλοντα.

Κινητές πηγές

Οι κινητές πηγές περιλαμβάνουν εκπομπές από οχήματα, αεροσκάφη, πλοία, τρένα και λοιπού μηχανολογικού εξοπλισμού. Οι εκπομπές των ΠΑΥ από αυτές τις πηγές εξαρτώνται από τον τύπο της μηχανής, την ηλικία και το είδος λειτουργίας τους, τον τύπο του καυσίμου και την ποιότητα του (π.χ. αρωματικότητα), τη συσσώρευση των ΠΑΥ στα λιπαντικά, την καύση των λιπαντικών και τον τύπο της οδήγησης, συμπεριλαμβανομένης της ψυχρής εκκίνησης τους και τον έλεγχο των εκπομπών τους. Οι Paturel et al. (1996) βρήκαν ότι οι συνθήκες εκκίνησης των μηχανών (ψυχρές ή θερμές μηχανές) έχουν μικρή επίδραση στην κατανομή μάζας των ΠΑΥ στην αέρια και σωματιδιακή φάση. Επιπλέον, παρατήρησε ότι υπάρχουν υψηλές εκπομπές ΠΑΥ κάτω από συνθήκες ψυχρής εκκίνησης, ειδικά των βενζινοκίνητων οχημάτων χαμηλού κυβισμού. Οι Devos et al. (2006) βρήκαν ότι αυτού του είδους οι εκπομπές είναι περίπου 10 φορές υψηλότερες όσον αφορά τα βενζινοκίνητα, σε σχέση με τα πετρελαιοκίνητα οχήματα. Οι περισσότερες των μελετών δείχνουν ότι οι εκπομπές από τις εξατμίσεις (πετρελαίου, αμόλυβδης ή μη βενζίνης) έχουν τη μεγαλύτερη συνεισφορά στα επίπεδα των ΠΑΥ στις αστικές περιοχές (Khalili et al., 1995;

Marchand et al., 1994; Marr et al., 2006). Τα πετρελαιοκίνητα οχήματα έχουν περισσότερες εκπομπές σωματιδιακών ΠΑΥ, απ' ότι των βενζινοκίνητων οχημάτων χωρίς τη χρήση καταλύτη και βρίσκονται στο εκχυλίσμο κλάσμα του διαλύτη.

Ισχυρή συσχέτιση μεταξύ της χημικής σύστασης και του ρυθμού εκπομπής των ΠΑΥ όσον αφορά βενζινοκίνητα οχήματα ελαφριού τύπου αναφέρθηκε από τους Marr et al. (1999). Επιπλέον, η μελέτη κατέδειξε τη σημασία του άκαυτου καυσίμου σαν σημαντική πηγή ΠΑΥ. Οι Schauer et al. (2002) βρήκαν ότι η σύσταση του καυσίμου επηρεάζει επίσης τις εκπομπές των ΠΑΥ και στα πετρελαιοκίνητα οχήματα, στα οποία μια επιπρόσθετη πηγή ΠΑΥ είναι και η περιεκτικότητα των ΠΑΥ στο καύσιμο αυτό καθ' αυτό (Ravindra et al., 2006). Η παραγωγή των ΠΑΥ από τα βενζινοκίνητα οχήματα εξαρτάται από τον λόγο αέρα/καύσιμο και έχει βρεθεί ότι η ποσότητα τους μειώνεται με πιο λιτό μείγμα. Για παράδειγμα, οι Jones et al. (2004) βρήκαν ότι όσο αυξάνεται ο λόγος αέρας/καύσιμο, οι υψηλού μοριακού βάρους ΠΑΥ (>202 amu) μειώνονται τάχιστα. Η χρήση καταλυτικών μετατροπών δείχνουν να έχουν αξιοσημείωτη συνεισφορά στη μείωση των συγκεντρώσεων των ΠΑΥ στα αέρια των εξατμίσεων. Μια μελέτη από τους Rogge et al. (1993) έδειξε ότι ο συνολικός ρυθμός εκπομπής των ΠΑΥ ήταν 25 φορές χαμηλότερος στα οχήματα που είναι εξοπλισμένα με καταλυτικό μετατροπέα. Οι Duran et al. (2001) εξομοίωσαν εκπομπές των ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα από πετρελαιοκίνητα οχήματα και κατέδειξε ότι τα κυβικά της μηχανής, κατά συνέπεια και η ταχύτητα του οχήματος, αποτελούν σημαντικότερο παράγοντα εκπομπής ΠΑΥ από αυτόν της στροφορμής. Επιπλέον, αύξηση στο αρωματικό περιεχόμενο κάτω από 25 wt%, προκαλεί σημαντική αύξηση στις εκπομπές ΠΑΥ στις μηχανές υψηλού κυβισμού. Όλες οι μηχανές εσωτερικής καύσης έχουν ποικιλία χαρακτηριστικών εκπομπών ΠΑΥ, που εξαρτώνται από τη θερμοκρασία της μηχανής (ειδικότερα ψυχρής), τον τύπο και την ποιότητα του καυσίμου και την ταχύτητα. Σε αστικές περιοχές με έντονη κυκλοφοριακή συμφόρηση, με οχήματα που διανύουν σύντομες διαδρομές, παρατηρούνται αυξημένες εκπομπές ΠΑΥ. Επίσης, οι επιδεινωμένοι κινητήρες, με υψηλό χιλιομετρικό δυναμικό, συμβάλλουν στην αύξηση των εκπομπών αυτών.

Οι μηχανές δύο ταχυτήτων είναι επικρατέστερες στα μοτοποδήλατα και στις μηχανές χαμηλού κυβισμού, είναι μικρές, και το καύσιμο που χρησιμοποιούν είναι μείγμα βενζίνης και λιπαντικού λαδιού. και συνήθως δεν είναι εξοπλισμένες με πρόσθετα συστήματα ελέγχου εκπομπών. Πρόσφατες μελέτες κατέδειξαν ότι, χρησιμοποιώντας καταλυτικό μετατροπέα στην ουρά της εξάτμισης αυτών των μηχανών, μειώνονται οι εκπομπές ΠΑΥ και στο σύνολο τους, αλλά και των καρκινογενών μελών. Οι Wingfors et al. (2001) μελέτησαν τη συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης των ΠΑΥ και της σύστασης της κυκλοφορίας των οχημάτων και βρέθηκε αξιοσημείωτη συσχέτιση μεταξύ 3κυκλικών ΠΑΥ και Nap με τα βαρέα οχήματα και βαριών ΠΑΥ με τα επιβατικά οχήματα και μοτοποδήλατα. Παρόλα αυτά, η συνολική ποσότητα των ΠΑΥ που σχετίζεται με τα σωματίδια, δεν αυξήθηκε όσο αυξανόταν το ποσοστό των βαρέων οχημάτων.

Τρένα, αεροπλάνα και πλοία επίσης, συνεισφέρουν σημαντικά στις κινητές πηγές των ΠΑΥ. Η κύρια πηγή εκπομπών ΠΑΥ στις μεταφορές με τρένο είναι η χρήση των πετρελαίου και των πετρελαιο-ηλεκτρικών ατμομηχανών. Επίσης, ατμομηχανές με χρήση γαιάνθρακα που συνήθως χρησιμοποιούνται στις αναπτυσσόμενες χώρες, ενδέχεται να συνεισφέρουν στις εκπομπές, αλλά ελάχιστα δεδομένα είναι διαθέσιμα μέχρι στιγμής.

Επιπλέον, οι Kohler and Kunziger (2003) εκτίμησαν ότι περίπου 139 τόνοι US EPA ΠΑΥ εκπέμπονται από τους κρεοζωτικούς δεσμούς του Ελβετικού Σιδηροδρομικού Δικτύου κάθε χρόνο. Οι εκπομπές ΠΑΥ από τις εξατμίσεις των αεροσκαφών ενδέχεται να είναι σημαντικές, αφού περίπου 227 δισεκατομμύρια λίτρα καυσίμου καταναλώνονται παγκοσμίως καθ' έτος (Chen et al., 2006). Οι εκπομπές των ΠΑΥ από τα αεροσκάφη εξαρτώνται από την σύσταση των καυσίμων (πτητικότητα) και από τις ρυθμίσεις ισχύος του κινητήρα και τείνουν να μειώνονται όσο αυξάνεται η ισχύς. Το αποτύπωμα των ΠΑΥ από τις εξατμίσεις των αεροσκαφών είναι συγκρίσιμο με αυτό των πετρελαιοκίνητων μηχανών. Πρόσφατα, οι Chen et al. (2006) χαρακτήρισαν τις εκπομπές των ΠΑΥ από μηχανή ελικοπτερου και βρήκε μέση τιμή συγκέντρωσης ΠΑΥ $843 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Οι ΠΑΥ 2-3 δακτυλίων κυριαρχούν στις συνολικές εκπομπές (98%) των ΠΑΥ και τα συνολικά επίπεδα εκπομπών του BaP κατά τη διάρκεια ενός κύκλου, βρέθηκαν να είναι υψηλότερα από το όριο που έχει θεσπίσει η Ευρωπαϊκή Κοινότητα ($1,24 \text{ mg}/\text{κύκλος}$).

Υπάρχει γενικά περιορισμένος αριθμός δημοσιεύσεων όσον αφορά εκπομπές ΠΑΥ από πλοία (Cooper, 2001; 2003). Οι Westerholm and Li (1994) μέτρησαν εκπομπές ΠΑΥ από μια πετρελαιομηχανή πλοίου με περιεχόμενο σε θείο 1,9% (w/w), πάνω στο κατάστρωμα και βρέθηκε ποσότητα ΠΑΥ $500 \mu\text{g}/\text{Kg}$ καυσίμου (επί συνόλου 25 ΠΑΥ), BaP $<2,2 \mu\text{g}/\text{Kg}$ καυσίμου και θειούχων ΠΑΥ $93 \mu\text{g}/\text{Kg}$ καυσίμου. Σύμφωνα με το πρόγραμμα Lloyds Marine Exhaust Emissions Research (Lloyds, 1995), μετρήθηκε κάθε μέλος ΠΑΥ από διάφορα πλοία, χρησιμοποιώντας θαλάσσια αποστάγματα και καυσιμαποθήκες και αναφέρθηκαν εκπομπές ΠΑΥ (από Phe έως 6-δακτυλίων ΠΑΥ) με εύρος $21\text{-}244 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και για το BaP $0,02\text{-}0,65 \mu\text{g}/\text{m}^3$, αντίστοιχα. Επιπροσθέτως, το γονοτοξικό DBA αναφέρθηκε ότι υπάρχει στις εξατμίσεις, με συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από $<0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ μέχρι πάνω από $3,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Επιπλέον, υψηλότερα επίπεδα ΠΑΥ μετρήθηκαν σε βοηθητικές μηχανές που λειτουργούν σε χαμηλές στροφές του κυρίως κινητήρα του πλοίου, κατά τη διάρκεια αποβιβάσεων σε λιμάνια και βρίσκονται σε συμφωνία με τον Cooper (2001), ενώ αναμένεται ότι οι εκπομπές των ΠΑΥ από μεγαλύτερα πλοία ενδέχεται να συνεισφέρουν σημαντικά στις συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα και εξαρτώνται επιπλέον από τις γεωγραφικές συνθήκες των τοπικών λιμανιών και τις διαδρομές των πλοίων. Παρόλα αυτά, θα ήταν χρήσιμες περαιτέρω μελέτες.

Εκτός από τις εκπομπές καύσεων που σχετίζονται με τις μεταφορές, υπάρχουν πρόσθετες εκπομπές ΠΑΥ, εξαιτίας της τριβής των ελαστικών, από την επιφάνεια του οδοστρώματος και των επενδύσεων των φρένων (Boulter, 2005), που το μέγεθος τους είναι πολύ δύσκολο να προσδιοριστεί. Παρόλα αυτά, υψηλές εκπομπές ΠΑΥ έχουν αναφερθεί από αυτές τις πηγές (Ahlbom and Duus, 1994), αλλά έχουν αμφισβητηθεί (Baumann and Ismeier, 1997). Εκτιμάται ότι πάνω από 2,5 εκατομμύρια τόνοι ελαστικών παράγονται κάθε χρόνο στην Ευρωπαϊκή Ένωση και παρόμοια αποτύπωση υπάρχει και για τις ΗΠΑ. Κυρίαρχοι ΠΑΥ στα πέλματα των ελαστικών είναι το Fluo, Py, BghiP και Cor, ενώ η περιεκτικότητά τους σε ΠΑΥ εξαρτάται από τον κατασκευαστή και το έτος κατασκευής τους.

Βιομηχανικές εκπομπές

Οι κυριότερες βιομηχανικές πηγές των ΠΑΥ περιλαμβάνουν την πρωτογενή παραγωγή αλουμινίου (εν προκειμένω εργοστάσια που χρησιμοποιούν τη μέθοδο Soderberg), την παραγωγή οπτάνθρακα (π.χ. σαν μέρος της παραγωγής σίδηρου ή χάλυβα), τη διατήρηση κρεοζώτου και ξύλου, την αποτέφρωση των απορριμμάτων, την κατασκευή τσιμέντου, πετροχημικών και συναφών βιομηχανιών, την κατασκευή βιτουμενίων και ασφάλτου, την κατασκευή ελαστικών και των εργοστασίων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (PAHs position paper, 2001).

Οι Pisupati et al. (2000) μελέτησαν την εκπομπή ΠΑΥ από βραστήρες νερού σε μικρές βιομηχανίες και ανίχνευσε μόνο Ace, Fluo και Nap. Ειδικότερα, καμία αξιοσημείωτη διαφορά δε βρέθηκε στις εκπομπές για διαφορετικούς τύπους/φόρμες καυσίμου και διαδικασίες καύσης. Οι εκπομπές καύσης έδειξαν αύξηση, όταν μειωνόταν ο ρυθμός καύσης. Οι Li et al. (1999) ερεύνησαν τις εκπομπές ΠΑΥ από 25 βιομηχανικούς βραστήρες και οι συντελεστές εκπομπής του συνόλου των ΠΑΥ ήταν 13.300, 2900, 2800 και 208 μg/Kg καυσίμου που αφορά αργό πετρέλαιο, πετρέλαιο, συνδυασμό καύσης αργού πετρελαίου/φυσικού αερίου και λέβητα φυσικού αερίου και οπτάνθρακα, αντίστοιχα. Τα είδη των ΠΑΥ που κυριαρχούν είναι αυτά με χαμηλό μοριακό βάρος και ειδικότερα το Nap. Οι εκπομπές από πολλαπλές στοιβάδες εισροών καυσίμου, συμπεριλαμβανομένου ενός βιομηχανικού αποτεφρωτήρα αποβλήτων, μελετήθηκαν από τους Yank et al. (1998) και ο συντελεστής εκπομπής BaP κυμάνθηκε μεταξύ 2 και 16 μg/Kg πρώτης ύλης. Εκτός των παραπάνω πηγών, εργοστάσια που χρησιμοποιούν αργό πετρέλαιο έχουν τους υψηλότερους ρυθμούς εκπομπής ΠΑΥ και ειδικότερα BaP. Τα ενδεικτικά μέλη ΠΑΥ που αφορούν εργοστάσια παραγωγής τσιμέντου, ήταν το Ace, Acy, An (ΠΑΥ 3 δακτυλίων), ενώ όσον αφορά τον βιομηχανικό αποτεφρωτή αποβλήτων, ανιχνεύτηκαν IP και Chr. Εκτιμώντας τα ακόλουθα, ΠΑΥ 4 και 5 δακτυλίων (BaP, BaA, Per, BeP, DBA) ανιχνεύτηκαν σε οκτώ είδη βιομηχανικών μονάδων, ενώ οι συντελεστές εκπομπής τους επηρεάζονται από το εισερχόμενο καύσιμο, την κατασκευαστική διαδικασία και τις συσκευές ελέγχου αέριας ρύπανσης.

Οι εκπομπές ΠΑΥ από υφικάμινους που καίνε ανακυκλωμένο χαρτί υπολογίστηκαν (Yank et al., 2005) και οι εκπομπές κάθε μέλους ΠΑΥ κυμαίνονταν από <1mg/Kg καυσίμου έως μερικές δεκάδες mg/Kg καυσίμου. Αυτά τα αποτελέσματα καταδεικνύουν την σημασία της βελτίωσης των τεχνολογιών απομάκρυνσης των ΠΑΥ από τις διάφορες διαδικασίες πυρόλυσης.

Αγροτογεωργικές πηγές

Η καύση βιομάζας αποτελεί κοινή καλλιεργητική μέθοδο για την απόρριψη υπολειμμάτων και την προετοιμασία της γης, παρόλα αυτά είναι γνωστό ότι αποτελεί πηγή ατμοσφαιρικών ΠΑΥ. Οι αγροτικές πηγές περιλαμβάνουν καύση αποκαλαμίδων, ευρεία

καύση της βλάστησης σε βαλτώδη εδάφη με σκοπό την αναγέννηση του εδάφους και την ευρεία καύση φρύγανων και αγρωστωδών. Όλες αυτές οι διεργασίες συμμετέχουν στην καύση οργανικών υλικών κάτω από υποβέλτιστες συνθήκες καύσης, οπότε αναμένεται ότι παράγεται σημαντική ποσότητα ΠΑΥ (Freeman and Catell, 1990). Σχετικά πρόσφατα, οι Godoi et al. (2004) μελέτησαν τις εκπομπές σωματιδιακών ΠΑΥ κατά τη διάρκεια της περιόδου καύσης ζαχαροκάλαμων και τα επίπεδα βρέθηκαν να είναι συγκρίσιμα με αυτά αστικών περιοχών. Παρόμοια αποτελέσματα βρέθηκαν και από τους Fang et al. (1999) στην Ινδονησία και κυμάνθηκαν μεταξύ 7 και 46 ng/m³. Περίπου 1,26 εκατομμύρια εκτάρια γης κάηκαν στο Ηνωμένο Βασίλειο κατά τη διάρκεια του 1884, με αποτέλεσμα την εκπομπή περίπου 18.000 τόνων μαύρου καπνού.

Ο Jenkins et al (1996) μελέτησε τους συντελεστές εκπομπής για 19 μέλη ΠΑΥ κάτω από εξομοιωμένες συνθήκες ευρείας καύσης αγροτικής και δασικής βιομάζας και τα επίπεδα κυμαίνονταν από 5 έως 683 mg/Kg, κυρίως εξαρτώμενα από τις συνθήκες καύσης και σε μικρότερο βαθμό από το είδος καύσης. Εκτός από το Nap και το 2-Me-Nap, οι συνολικοί συντελεστές εκπομπής ΠΑΥ κυμαίνονταν από 1,4 έως 100 mg/Kg για όλους τους τύπους καύσης. Ο συνολικός ρυθμός εκπομπής ΠΑΥ αυξάνεται με την αύξηση του ρυθμού εκπομπής σωματιδιακού υλικού και τη μείωση της απόδοσης της καύσης. Υψηλότερες εκπομπές βρέθηκαν κάτω από συνθήκες υψηλής ταχύτητας ανέμου, χαμηλότερου ρυθμού καύσης και χαμηλού ρυθμού καύσης του ξύλου, με αξιοσημείωτη περιεκτικότητα σε Phe. Πρόσφατα, οι Hays et al. (2005) εξομοίωσαν αγροτικές φωτιές σε εκτάσεις ρυζιού και σιταριού και βρήκε ότι κ-αλκάνια και ΠΑΥ κυριαρχούν στο κλάσμα του οργανικού άνθρακα των σωματιδίων PM_{2.5} και το αερόλυμα ήταν εμπλουτισμένο από υψηλού μοριακού βάρους ΠΑΥ (>178 amu). Επίσης, οι Kumata et al. (2006) εκτίμησαν ότι η καύση βιομάζας συνεισφέρει 17-45% περίπου στην ποσότητα των ΠΑΥ στο κλάσμα των λεπτόκοκκων σωματιδίων στο Τόκιο, ενώ συνεισφέρει και στην αύξηση των ποσοτήτων ΠΑΥ το χειμώνα περίπου 27%, όσον αφορά ΠΑΥ 3-4 δακτυλίων και 22% όσον αφορά ΠΑΥ 5-6 δακτυλίων.

Σε πολλές χώρες έχουν θεσπιστεί νόμοι ελέγχου αυτών των διεργασιών, αλλά όχι στις αναπτυσσόμενες, όπου η καύση βιομάζας φαίνεται να είναι κυρίαρχη. Εξαιτίας της αβεβαιότητας των παραγόντων καύσης και της φύσης αυτών των διεργασιών, οι εκπομπές των ΠΑΥ είναι πολύ δύσκολο να ποσοτικοποιηθούν. Παρόλα αυτά, συμβάλουν σημαντικά στα επίπεδα των ΠΑΥ σε διάφορες περιοχές και υπόκεινται σε διεργασίες παρατεταμένης μεταφοράς τους μέσω των αερίων μαζών.

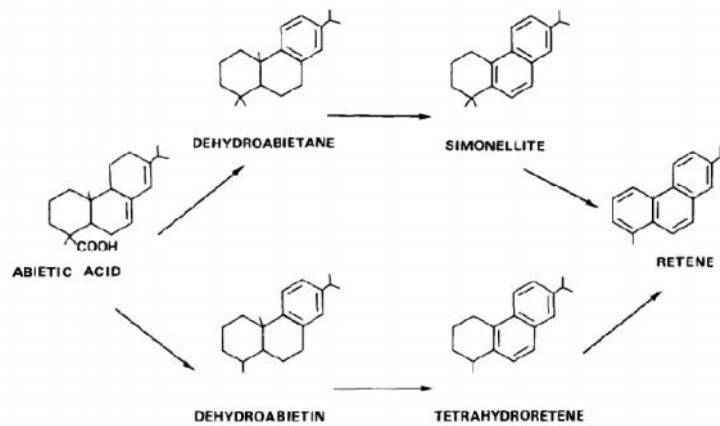
3.3.2 Φυσικές πηγές

Επίγειες πηγές

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

ενδέχεται να είναι ασήμαντες. Στη φύση, οι ΠΑΥ μπορούν να σχηματίζονται με τρεις τρόπους:

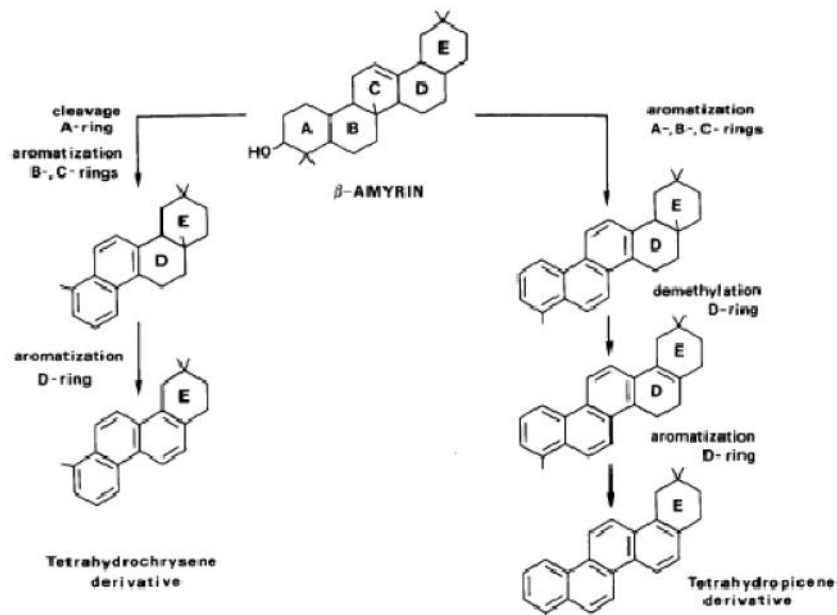
- ✓ Πυρόλυση οργανικού υλικού κάτω από υψηλή θερμοκρασία
- ✓ Διαγένεση ιζηματογενούς οργανικού υλικού κάτω από χαμηλά η μέτρια επίπεδα θερμοκρασιών, προς το σχηματισμό ορυκτών καυσίμων
- ✓ Άμεση βιοσύνθεση από μικρόβια και φυτά.



Σχήμα 8. Διαγενετικός μετασχηματισμός του αβιετικού οξέος (Abietic acid) σε ρετένιο (Ret) (πηγή: Bouloubassi and Saliot, 1993).

Ποσότητα ΠΑΥ δημιουργείται από βιογενή πρόδρομα, τα οποία είναι κοινά συστατικά των ανώτερων φυτών, μέσω διαγενετικής διαδικασίας (Σχ. 8) (Bouloubassi and Saliot, 1993). Μερικοί μελετητές προτείνουν ότι οι ΠΑΥ μπορούν να συντεθούν από μονοκύτταρα άλγη, ανώτερα φυτά (Σχ. 9) ή βακτήρια, αλλά την ίδια στιγμή μερικοί μελετητές συμπεραίνουν ότι οι οργανισμοί συσσωρεύουν ΠΑΥ περισσότερο απ' ό τι τους συνθέτουν. Είναι κοινά αποδεκτό ότι διάφορα αρπακτικά συσσωρεύουν μη μεταβολίσιμους ρυπαντές και έτσι έχουν υψηλότερα επίπεδα απ' ό τι τα εφόδια τροφής τους.

Οι μετεωρολογικές συνθήκες (άνεμος, θερμοκρασία, υγρασία) και ο τύπος του καυσίμου (περιεκτικότητα σε νερό, πράσινο ή πεπαλαιωμένο ξύλο) ενδέχεται να παίξει σημαντικό ρόλο στο βαθμό παραγωγής ΠΑΥ από φυσικές πηγές. Δεν υπάρχει μέχρι στιγμής κάποια αναφορά των εκπομπών ΠΑΥ από φυσικές πηγές και φαίνεται να υπάρχει κενό στη γνώση όσον αφορά τα επίπεδα των εκπομπών αυτών.



Σχήμα 9. Διαγενετικός μετασχηματισμός του β-amyrin σε Χρυσένιο (Chr) ή σε παράγωγα του πικενίου (Picene) (πηγή: Bouloubassi and Saliot, 1993).

Κοσμική προέλευση

Μεταξύ των κοσμικών πηγών των ΠΑΥ είναι οι ανθρακώδεις χονδρίτες, που η προέλευση τους είναι η κύρια ζώνη των αστεροειδών και δεν συσχετίζονται με τη ζωή (Halasinski et al, 2005). Οι ΠΑΥ στους χονδρίτες φαίνεται να είναι προϊόντα υψηλής θερμοκρασιακής σύνθεσης, ή θερμικής μετατροπής των προϋπάρχοντων αλειφατικών ενώσεων, που απαιτεί την παρουσία μεταλλικών φάσεων σε χαμηλή θερμοκρασία, όπως μαγνητίτη και ενυδατωμένα πυριτικά άλατα σε συστάδες, για τον σχηματισμό τους.

3.4 Φυσικοχημικές ιδιότητες των ΠΑΥ

3.4.1 Διαλυτότητα

Όλοι οι ΠΑΥ, με εξαίρεση κάποια υδρογονωμένα παράγωγα, είναι στερεά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (Πίν. 7). Τα σημεία τήξεως και βρασμού είναι πολύ υψηλότερα από τα αντίστοιχα των n-αλκανίων με τον ίδιο αριθμό άνθρακα. Λόγω της απουσίας πολικού υποκαταστάτη στο μόριο, οι ΠΑΥ παρουσιάζουν πολύ μικρή διαλυτότητα στο νερό. Η διαλυτότητά τους εξαρτάται από τον αριθμό ατόμων άνθρακα, τον όγκο και το μήκος του μορίου. Η μείωση της διαλυτότητας είναι σημαντική με την αύξηση των δακτυλίων και πηγαίνοντας από μόρια με 2- και 3- δακτυλίους (πχ. το Nap με διαλυτότητα 31 mg/L στους 25 0C) στα μόρια με 3- και 4- (πχ. το Fluo με διαλυτότητα 0.26 mg/L). Τα μόρια με μεγαλύτερο αριθμό βενζολικών δακτυλίων έχουν πολύ μικρή διαλυτότητα (πχ. το BaP με διαλυτότητα 0.0038 mg/L).

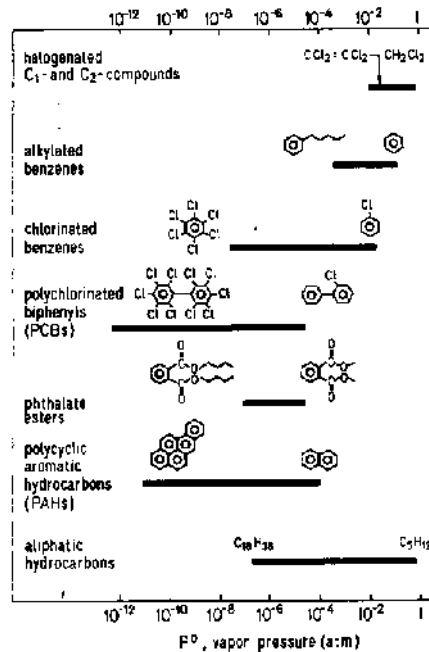
Πίνακας 7. Εμπειρική ονομασία, συντομογραφία, μοριακό βάρος, σημείο τήξης και βρασμού των κυριότερων μελών (πηγή: Finlayson Pitts and Pitts, 2000).

Ονομασία	Συντομογραφία	Μοριακό Βάρος	Σημ. Τήξης (°C)	Σημ. Βρασμού (°C)
Φλουορένιο	Fl	166,23	116	295
Φαινανθρένιο	Phe	178,2	101	339
Ανθρακένιο	An	178,2	216,2	340
Πυρένιο	Py	202,3	156	360
Φλουορανθένιο	Fluo	202,3	111	375
Βενζο(α)ανθρακένιο	BaA	228,3	160	435
Χρυσένιο	Chr	228,3	255	448
Βενζο(β)φλουορανθένιο	BbF	252,33	168	481
Βενζο(κ)φλουορανθένιο	BkF	252,32	217	481
Βενζο(α)πυρένιο	BaP	252,3	175	495
Βενζο(ε)πυρένιο	BeP	252,31	178,7	493
Ίνδενο(1,2,3-cd)πυρένιο	IP	276,34	163	-
Βενζο(ghi)περυλένιο	BghiP	276,34	277	525
Διβενζο(α,η)ανθρακένιο	DBA	278,35	267	524
Κορωνένιο	Cor	300,36	439	590

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

3.4.2 Τάση ατμών

Η τάση ατμών είναι η ιδιότητα εκείνη η οποία καθορίζει σε μεγάλο βαθμό το γίνεσθαι των οργανικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα. Η κατανομή μιας ένωσης μεταξύ της αέριας και της σωματιδιακής φάσης είναι σε συνάρτηση με την τάση ατμών της. Οι ΠΑΥ ανήκουν στην κατηγορία των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων (SOCs) και η τάση ατμών τους είναι αντιστρόφως ανάλογη με τον αριθμό των αρωματικών δακτυλίων που απαρτίζουν το μόριο τους. Το εύρος τιμών τους είναι παρόμοιο με των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (PCBs), ενώ παρουσιάζουν μικρότερες τιμές σε σχέση με τους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες με τον ίδιο αριθμό άνθρακα (Σχ. 10). Η τάση ατμών του NaP και του Cor είναι 10.4 και 2.0×10^{-10} Pa αντίστοιχα.



Σχήμα 10. Φάσμα τιμών στους 25 °C της τάσης ατμών (P^0) για τις σημαντικότερες κατηγορίες οργανικών ρυπαντών (πηγή: Schwarzenbach et al., 1993).

Λόγω της μικρής τους πτητικότητας, οι τάσεις ατμών των ΠΑΥ είναι γενικά δύσκολο να προσδιοριστούν πειραματικά. Οι τεχνικές, οι οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί, είναι ο κορεσμός της αέριας φάσης και η τεχνική ισορροπίας ατμών. Όμως, η απόκλιση των αποτελεσμάτων μεταξύ των τεχνικών και μεταξύ των εργαστηρίων ήταν ιδιαίτερα σημαντική (Schwarzenbach et al., 1993).

Η εισαγωγή της αέριας χρωματογραφίας στη αναλυτική χημεία επέτρεψε τον ακριβή προσδιορισμό της τάσης ατμών των ΠΑΥ και γενικά όλων των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, καθώς, τα μόρια είναι διαλυμένα στη σταθερή φάση της κολόνας χρωματογραφίας, η τεχνική της αέριας χρωματογραφίας υπολογίζει την τάση ατμών των οργανικών ενώσεων σε υπόκρυα κατάσταση (p^0). Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό, καθώς τα περισσότερα μοντέλα περιγραφής της αέριας/σωματιδιακής κατανομής χρησιμοποιούν την p_L ως καθοριστικό παράγοντα ελέγχου της διεργασίας αυτής.

Η τάση ατμών των οργανικών ενώσεων εξαρτάται σημαντικά από τη θερμοκρασία και, καθώς οι περισσότερες εργασίες έχουν υπολογίσει την τάση ατμών σε μία συγκεκριμένη θερμοκρασία (20 ή 25°C), θα πρέπει οι τιμές αυτές να διορθώνονται σύμφωνα με τη θερμοκρασία περιβάλλοντος (Schwarzenbach et al., 1993). Οι τιμές p_L^0 για τα σημαντικότερα ΠΑΥ (Πίν. 1) προσδιορίστηκαν πειραματικά από τους Yamasaki et al. (1984) και προσδιορίστηκε η εξάρτησή τους από τη θερμοκρασία σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\text{Log } p_L^0 (\text{torr}) = c/T + d$$

όπου c , d είναι σταθερές χαρακτηριστικές για κάθε ένωση (Πίν. 8).

Πίνακας 8. Τάσεις ατμών σε υπόκρουα κατάσταση (p^0_L) στους 20 °C για τα σημαντικότερα ΠΑΥ και οι σταθερές c,d (πηγή: Τσαπάκης, 2003).

ΠΑΥ	$\text{Log } p^0_L (20 \text{ }^\circ\text{C}) (\text{torr})$	c	d
Flu	-2.72	-3632	9.68
Phe	-3.50	-3982	10.09
An	-3.53	-4004	10.14
Fluo	-4.54	-4464	10.7
Py	-4.73	-4529	10.73
BaF	-5.24	-4792	11.11
BbF	-5.22	-4814	11.21
BaA	-6.02	-5179	11.66
Chr	-6.06	-5200	11.69
Tr	-6.06	-5208	11.71
BbF	-7.12	-5711	12.37
BkF	-7.13	-5711	12.36
BaP	-7.33	-5777	12.39
BeP	-7.37	-5799	12.42

3.4.3 Σταθερά Henry

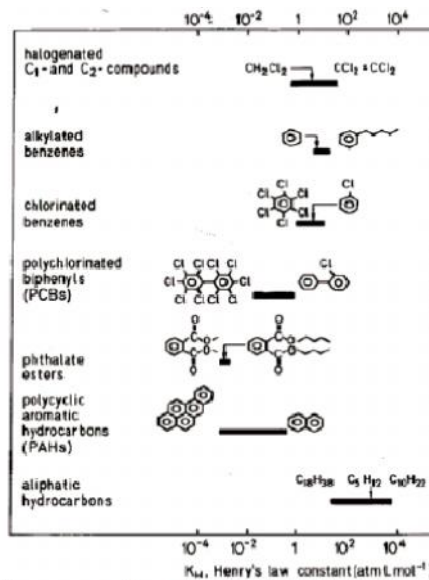
Η μεταφορά των οργανικών ενώσεων μεταξύ της ατμόσφαιρας και της μάζας του νερού είναι μία από τις σημαντικότερες διεργασίες ελέγχου της τύχης τους στο περιβάλλον. Η διάλυση των ΠΑΥ στις σταγόνες της βροχής και η εναπόθεσή τους στην επιφάνεια της γης καθώς και η απορρόφηση (ή εξάτμιση) από τις υδάτινες μάζες (ποτάμια, λίμνες και θάλασσες) είναι κύριες διεργασίες μεταφοράς. Σε ένα σύστημα αέρα/νερού που βρίσκεται σε ισορροπία, η σταθερά Henry (H) ισούται με τη συγκέντρωση της ουσίας στην αέρια φάση προς τη συγκέντρωσή της στην υδατική φάση,

$$H = P_i / C_w \text{ (atm L/mol)}$$

όπου: H είναι η σταθερά του Henry, P_i είναι η μερική πίεση της ένωσης και C_w είναι η διαλυτότητά της στο νερό. Εάν η συγκέντρωση της ένωσης στον αέρα (C_a) εκφραστεί σε mole ανά L αέρα, τότε έχουμε την αδιάστατη έκφραση της σταθεράς Henry (dimensionless H). Χρησιμοποιώντας το νόμο των ιδανικών αερίων οι δύο εκφράσεις συνδέονται με το ακόλουθο τύπο:

$$H' = H/RT$$

Η αέρια απογύμνωση (gas stripping technique) είναι η πιο διαδεδομένη τεχνική μέτρησης της σταθεράς Henry των ενώσεων με μικρή τάση ατμών. Η τεχνική αυτή μελετάει τη ταχύτητα διαφυγής των ενώσεων από τη διαλυτή φάση κατά τη διέλευση κάποιου αδρανούς αερίου (πχ. αζώτου) μέσα από αυτό. Το πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι ότι μετράει τη συγκέντρωση των ενώσεων μόνο στη διαλυτή φάση (Schwarzenbach et al., 1993).



Σχήμα 11. Εύρος τιμών K_H για διάφορες ομάδες οργανικών ρυπαντών στους 25°C (πηγή: Schwarzenbach et al., 1993).

Οι ΠΑΥ παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές H με τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs) ενώ είναι πολύ μικρότερες από τις τιμές H των αλειφατικών υδρογονανθράκων με αντίστοιχο μοριακό βάρος (Σχ. 11). Σε γενικές γραμμές η σταθερά Henry των ΠΑΥ μειώνεται σημαντικά με την αύξηση του μοριακού βάρους. Η σταθερά H για το Nap και το BaP είναι $0.42 \text{ atm L mol}^{-1}$ και $0.00074 \text{ atm L mol}^{-1}$, αντίστοιχα.

Όλες οι παράμετροι που επηρεάζουν τη διαλυτότητα και την τάση ατμών των ενώσεων αυτών, επηρεάζουν και τη σταθερά Henry. Η σταθερά H των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων είναι πολύ ευαίσθητη στη μεταβολή της θερμοκρασίας και αυξάνει περίπου 10 φορές στη θερμοκρασιακή μεταβολή 25 °C (Tataya et al., 1988).

Σε γενικές γραμμές θα μπορούσαμε να πούμε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την H , η αύξηση της αλατότητας προκαλεί μείωση ενώ η παρουσία άλλων οργανικών ενώσεων επιφέρει αύξηση. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι η σταθερά Henry προϋποθέτει το σύστημα αέρα-νερού να βρίσκεται σε ισορροπία και σε καμιά περίπτωση δε μπορεί να χαρακτηρίσει και την κινητική της διαδικασίας μεταφοράς που λαμβάνει χώρα. Η κατανομή μεταξύ αέρα-νερού εξαρτάται τόσο από τις θερμοδυναμικές και φυσικοχημικές ιδιότητες της ένωσης όσο και από τις φυσικές ιδιότητες του νερού όπως βάθος, ταχύτητα ροής, παρουσία κυμάτων κτλ. Επίσης σημαντικό ρόλο παίζουν και οι ατμοσφαιρικές συνθήκες όπως σταθερότητα και ταχύτητα ανέμου.

3.5 Ατμοσφαιρικές διεργασίες

3.5.1 Αέρια/σωματιδιακή κατανομή των ΠΑΥ

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, η τάση ατμών των ΠΑΥ διαφέρει σημαντικά μεταξύ των διαφορετικών μελών με αποτέλεσμα να διαφέρει και η κινητικότητα τους στο περιβάλλον. Μέσω διεργασιών απόθεσης σε διάφορες επιφάνειες και εξάτμισης

από διάφορες επιφάνειες κατανέμονται ανάμεσα στην ατμόσφαιρα, στο έδαφος και στα νερά. Οι ΠΑΥ που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα υπόκεινται σε μεταφορά μικρής ή μεγάλης κλίμακας και μεταφέρονται μέσω της υγρής και της ξηρής απόθεσης στο έδαφος, στα νερά και στη βλάστηση. Η μεταφορά τους σε μακρινές αποστάσεις συχνά αποτελεί διασυνοριακό πρόβλημα. Οι Wania and Mackay (1996) ταξινόμησαν τους Παραμένοντες Οργανικούς Ρυπαντές (Persistent Organic Pollutants, POPs), συμπεριλαμβανομένων των ΠΑΥ, ως προς τη μεταναστευτική τους συμπεριφορά στο παγκόσμιο περιβάλλον. Σύμφωνα με τους ερευνητές αυτούς, οι ΠΑΥ με δύο δακτυλίους διασπείρονται σε όλο τον πλανήτη, οι ΠΑΥ με τρεις δακτυλίους χαρακτηρίζονται από σχετικά μεγάλη κινητικότητα, έτσι αποτίθενται και συσσωρεύονται σε πολικά γεωγραφικά πλάτη, οι ΠΑΥ με τέσσερις δακτυλίους συμπυκνώνονται σε θερμοκρασίες πάνω από το μηδέν και χαρακτηρίζονται από περιορισμένη κινητικότητα επομένως συσσωρεύονται σε μεσαία γεωγραφικά πλάτη, και τέλος, οι ΠΑΥ με πάνω από τέσσερις δακτυλίους αποτίθενται κοντά στις πηγές εκπομπής τους.

Στην ατμόσφαιρα, οι ΠΑΥ κατανέμονται ανάμεσα στην αέρια και στη σωματιδιακή φάση, κατανομή η οποία παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον, τόσο στις αστικές, όσο και στις αγροτικές και απομακρυσμένες περιοχές. Γενικά οι ΠΑΥ με δύο ή τρεις δακτυλίους βρίσκονται κυρίως στην αέρια φάση, οι ΠΑΥ με τέσσερις δακτυλίους μπορεί να βρίσκονται τόσο σε αέρια όσο και σε σωματιδιακή φάση, και οι ΠΑΥ με πέντε δακτυλίους και πάνω συναντώνται κυρίως στα αιωρούμενα σωματίδια. Η κατανομή των ΠΑΥ μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης παίζει σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση τους από την ατμόσφαιρα μέσω υγρής και ξηρής απόθεσης, καθώς και στη μεταφορά τους σε μεγάλες αποστάσεις. Ταυτόχρονα, επηρεάζει τη δραστηριότητα τους σε αντιδράσεις με φωτοχημικούς ρυπαντές και ακτινοβολίες, καθορίζοντας έτσι την καταστροφή τους και την παραγωγή δευτερογενών ρυπαντών. Οι ΠΑΥ αέριας φάσης υπόκεινται ευκολότερα σε αποικοδόμηση σε σύγκριση με το κλάσμα που είναι προσροφημένο σε σωματίδια.

Επιπλέον, καθορίζει σε σημαντικό βαθμό τις επιπτώσεις των ΠΑΥ στην υγεία, αφού ο κίνδυνος της εισπνοής καρκινογόνων ΠΑΥ εξαρτάται εν μέρει από το αν οι ενώσεις αυτές εισέρχονται στους πνεύμονες στην αέρια φάση ή αν εισπνέονται στα σωματίδια που αποτίθενται στους πνεύμονες και εκδηλώνουν την καρκινογόνο δράση τους για μεγαλύτερες χρονικές περιόδους. Οι ΠΑΥ μπορεί να δεσμευτούν στα σωματίδια, είτε μέσω φυσικής προσρόφησης στην ανόργανη φάση των σωματιδίων (ορυκτά συστατικά) ή μέσω απορρόφησης στην υγρή οργανική στιβάδα που περιβάλλει πολλούς τύπους σωματιδίων. Για να μελετηθεί η μεταφορά των ΠΑΥ μέσω της ατμόσφαιρας, καθώς και οι χρόνοι παραμονής τους σε αυτή, θα πρέπει να είναι γνωστή η κατανομή τους μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης. Η κατανομή των ΠΑΥ μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης επηρεάζεται από την τάση ατμών των ενώσεων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, την ποσότητα των σωματιδίων (διαθέσιμη επιφάνεια), τη συγγένεια των ενώσεων με την οργανική ύλη των σωματιδίων, τη φυσική κατάσταση των ενώσεων κατά την εκπομπή (ατμοί, ενώσεις περιεχόμενες σε σωματίδια, προσροφημένες σε σωματίδια) και τη δραστηριότητα και τη σταθερότητα των ενώσεων.

3.5.2 Κατά μέγεθος κατανομή των ΠΑΥ

Η τύχη των ΠΑΥ στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον καθορίζεται από την κατανομή τους στα διάφορα κλάσματα των αιωρούμενων σωματιδίων, καθώς η κατανομή αυτή επηρεάζει τους ρυθμούς απομάκρυνσης τους από την ατμόσφαιρα, μέσω της υγρής και ξηρής εναπόθεσης. Εν γένει, οι ΠΑΥ βρίσκονται κυρίως σε μικρά σωματίδια, ενώ παρατηρείται μείωση των συγκεντρώσεων τους με την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων, ωστόσο, παρατηρείται διαφοροποίηση της κατανομής τους με βάση τη σχετική μοριακή τους μάζα. Έτσι, οι μεγάλοι μοριακού βάρους ΠΑΥ (>228) βρίσκονται κυρίως σε μικρού μεγέθους σωματίδια, ενώ οι ΠΑΥ με μικρότερο μοριακό βάρος κατανέμονται σε σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους (Bi et al., 2005). Η κατά μέγεθος κατανομή των μεγάλου μοριακού βάρους ΠΑΥ αντανακλά τη μετάβαση τους από την αέρια στη σωματιδιακή φάση αμέσως μετά την εκπομπή τους, με μηχανισμούς πυρήνωσης, ενώ η κατανομή των ΠΑΥ μικρού μοριακού βάρους μπορεί να είναι αποτέλεσμα εξαερίωσης και προσρόφησης σε ήδη υπάρχοντα σωματίδια (Allen et al., 1996; Bi et al., 2005).

Η χημική συγγένεια των ΠΑΥ με τα διάφορα μεγέθη των αεροζόλ μπορεί, επίσης, να επηρεάζει την κατανομή τους. Αν τα χονδρά σωματίδια περιέχουν μεγαλύτερο κλάσμα νερού, τότε οι πιο υδρόφοβοι, μεγάλοι μοριακού βάρους ΠΑΥ έχουν την τάση να κατανέμονται σε λεπτότερα σωματίδια (Allen et al., 1996, Bi et al., 2005). Με βάση το γεγονός ότι τα σωματίδια έχουν διαφορετική προέλευση, τα προφίλ των ΠΑΥ (το ποσοστό κάθε ένωσης επί του συνόλου των ΠΑΥ) σε κάθε κλάσμα μπορεί να είναι ενδεικτικά των διαφορετικών πηγών. Για παράδειγμα, η επιφάνεια του εδάφους αντιπροσωπεύει σημαντική πηγή μεγάλων σωματιδίων λόγω επαναιώρησης. Οι ΠΑΥ εμφανίζουν ισχυρότερη τάση να κατανέμονται σε σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους τη θερμή περίοδο, καθώς η μεταφορά τους από τα μικρά στα μεγάλα σωματίδια, μέσω εξαερίωσης και συμπύκνωσης, είναι ταχύτερη (Allen et al., 1996).

Τέλος, έχει παρατηρηθεί ότι με την αύξηση της απόστασης από τις πηγές εκπομπής αυξάνει και το κλάσμα των ΠΑΥ στα μεγάλα σωματίδια. Αντίθετα, οι πρόσφατα εκπεμφθέντες ΠΑΥ βρίσκονται κυρίως σε μικρά σωματίδια ή στην αέρια φάση (Bi et al., 2005).

3.5.3 Ξηρή εναπόθεση των σωματιδιακών ΠΑΥ

Η διαδικασία αυτή λαμβάνει χώρα με τρεις κυρίως μηχανισμούς: το μηχανισμό της διάχυσης, της πρόσκρουσης και το μηχανισμό της ιζηματοπόθεσης. Για τους πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες που βρίσκονται στη σωματιδιακή φάση, η ξηρή εναπόθεση είναι συνάρτηση του μεγέθους, του σχήματος και της πυκνότητας των σωματιδίων, της ταχύτητας του ανέμου, της ταχύτητας προστριβής και της κατάστασης στροβιλισμού της ατμόσφαιρας, ιδιαίτερα μάλιστα κοντά στη διεπιφάνεια γης-ατμόσφαιρας.

Η ταχύτητα με την οποία οι ρυπαντές μεταφέρονται από την ατμόσφαιρα στη επιφάνεια της γης εξαρτάται από ένα πλήθος χημικών, φυσικών και βιολογικών παραμέτρων. Η σημαντικότητα των παραμέτρων αυτών εξαρτάται από τη φύση και την

κατάσταση της εκτεθειμένης επιφάνειας, τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του ρυπαντή, και τις μικρομετεωρολογικές συνθήκες του ατμοσφαιρικού περιβάλλοντος. Πιο συγκεκριμένα η ταχύτητα της ξηρής εναπόθεσης αερίων και σωματιδίων εξαρτάται από το αν η επιφάνεια του αποδέκτη είναι υγρή ή ξηρή, ξεστή ή κρύα, λεία ή τραχεία (Hoff et al., 1996)

Η διαδικασία της ξηρής εναπόθεσης των αερίων και των σωματιδίων παρουσιάζεται σε τρία στάδια:

- ✓ Την αεροδυναμική προς τα κάτω μεταφορά του αερίου ή του σωματιδίου διαμέσου της ατμόσφαιρας μέχρι το πολύ λεπτό και σταθερό στρώμα της κοντά στην επιφάνεια της γης
- ✓ Τη μοριακή (για τα αέρια) ή Brownian (για τα σωματίδια) μεταφορά στη επιφάνεια διαμέσου του λεπτού στρώματος και
- ✓ Την πρόσληψη από την επιφάνεια

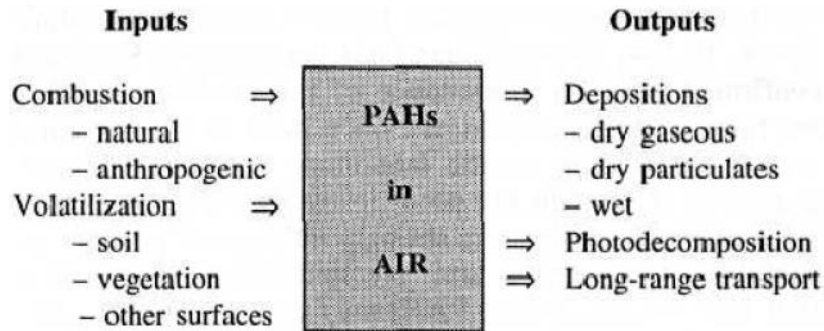
Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι το είδος του αποδέκτη καθορίζει και σε μεγάλο βαθμό την ταχύτητα της ξηρής εναπόθεσης. Η υψηλή υγρασία πολύ κοντά στην επιφάνεια της θάλασσας και των λιμνών μεγαλώνει τον όγκο πολλών υδρόφιλων σωματιδίων με αποτέλεσμα να αυξάνει η ταχύτητα εναπόθεσης. Οι επιδράσεις αυτές είναι μάλλον μεγαλύτερες πάνω από επιφάνειες γλυκών νερών επειδή και η υγρασία είναι μεγαλύτερη από ότι πάνω από θάλασσες, οφειλόμενη στο νόμο του Raoult. Επίσης, η διαφορά στη θερμοκρασία μεταξύ νερού και ατμόσφαιρας δημιουργεί ασταθείς συνθήκες και αυξάνει τη στροβιλότητα της ατμόσφαιρας, με τελική συνέπεια την αύξηση της εναπόθεσης. Τέλος, σημαντικό ρόλο στη ταχύτητα εναπόθεσης έχει η ύπαρξη κυμάτων και η οριζόντια κίνηση της επιφάνειας του νερού (Seinfeld and Pandis, 1998).

3.6 Μεταφορά στην ατμόσφαιρα, χρόνος παραμονής και αντιδράσεις

Οι ΠΑΥ αποτελούν διαδοσμένες και επιβλαβείς ενώσεις που δημιουργούνται από διαφορετικές πηγές, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ενώ διάφορες ανησυχίες όσον αφορά τις καρκινογόνες και μεταλλαξιογόνες ιδιότητες τους έχουν οδηγήσει σε προσπάθειες για την κατανόηση των σχηματισμών τους και της χημείας τους στην ατμόσφαιρα (Bjorseth and Ramdahl, 1985; Yassaa et al., 2001). Οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα μπορεί να κυμαίνονται από ίχνη έως αξιοσημείωτα επίπεδα (Ravindra et al., 2001).

Η μεταφορά, η εναπόθεση και οι χημικοί μετασχηματισμοί των ενώσεων αυτών εξαρτώνται από την αέρια/σωματιδιακή κατανομή τους, η οποία με τη σειρά της, όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, εξαρτάται από το μοριακό βάρος των ενώσεων, τη θερμοκρασία, την υγρασία και την κατακρήμνιση τους (Σχ. 12). Οι Baek et al. (1991) παρατήρησαν επίσης ότι: α) η τάση ατμών των ΠΑΥ, β) η θερμοκρασία στην ατμόσφαιρα, γ) η συγκέντρωση/ποσότητα των ΠΑΥ και δ) ο τύπος των λεπτόκοκκων σωματιδίων που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα, μπορούν να επηρεάσουν την κατανομή τους. Οι ΠΑΥ με αριθμό δακτυλίων >5 χαρακτηρίζονται από σχετικά υψηλές θερμοκρασίες συμπύκνωσης και προσροφώνται στα αιωρούμενα σωματίδια. Αυτού του είδους οι ΠΑΥ, κατατάσσονται στην κατηγορία χαμηλής κινητικότητας των ενώσεων αυτών και εναποτίθενται γρήγορα κοντά στις πηγές

σχηματισμού τους. Οι χαμηλότερου μοριακού βάρους ΠΑΥ (2-3 βενζοϊκών δακτυλίων) είναι περισσότερο άφθονοι στην αέρια φάση και μπορούν να υποβληθούν σε διασπορά σε παγκόσμιο επίπεδο και επιλεκτική συσσώρευση σε πολικές περιοχές (Wania and Mackay, 1996).



Σχήμα 12. Διάγραμμα του μονοπατιού των ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα (πηγή: Marr et al., 2006).

Κατά τον έλεγχο των επιπέδων και των εποχιακών τάσεων των σωματιδιακών ΠΑΥ σε μερικές κύριες πόλεις ανά τον κόσμο, πολλές μελέτες αναφέρουν συγκριτικά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια των χειμερινών εποχών, εξαιτίας:

- ✓ Της μειωμένης κάθετης διασποράς που οφείλεται στην αναστροφή
- ✓ Του χαμηλότερου στρώματος ανάμειξης
- ✓ Των λιγότερο εντατικών αντιδράσεων στην ατμόσφαιρα
- ✓ Της αυξημένης προσρόφησης στα σωματίδια σε χαμηλές θερμοκρασίες, σαν αποτέλεσμα της μειωμένης τάσης ατμών ή/και της μεταπήδησης από την αέρια/σωματιδιακή φάση που προκαλείται από τις μεταβολές της θερμοκρασίας στην ατμόσφαιρα (Subramanyam et al., 1994)
- ✓ Τις αυξημένες εκπομπές από την κεντρική θέρμανση και τα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας κατά τη διάρκεια του χειμώνα με χαμηλές θερμοκρασίες (Lee et al., 2005; Ravindra et al., 2006).

Οι οργανικές ουσίες που μεταφέρονται στην ατμόσφαιρα μέσω της εξάτμισης από την επιφάνεια του εδάφους ή από τις εκπομπές από ανθρώπινες δραστηριότητες, μπορούν να μεταφέρονται ακολούθως σε μεγάλες αποστάσεις από τις αέριες μάζες. Το νερό στα σύννεφα κορεννύεται με αυτές τις ενώσεις και οι κατακρημνίσεις μολύνουν τα επιφανειακά εδάφη και ύδατα, μερικές φορές αρκετά μακριά από τις πηγές εκπομπής (Rogge et al., 1993). Η απομάκρυνση των ΠΑΥ από την ατμόσφαιρα μπορεί να επιτευχθεί είτε με ξηρή είτε με υγρή εναπόθεση των σωματιδίων και των ατμών, που αποτελεί την επικρατούσα διεργασία στην απομάκρυνση των σωματιδιακών ενώσεων και εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες τους (διαλυτότητα στο νερό, σταθερά του Henry, τάση ατμών), την αέρια/σωματιδιακή κατανομή και τις μετεωρολογικές παραμέτρους (ύψος βροχής και ένταση, θερμοκρασία). Εν γένει, οι ΠΑΥ που υπάρχουν στην αέρια φάση διαλύονται μέσα στα σύννεφα και στα σταγονίδια της βροχής (Offenberg and Baker, 2002), λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι οι ΠΑΥ που δεσμεύονται στα σωματίδια ξεπλένονται από την ατμόσφαιρα, μέσω των κατακρημνίσεων (Ravindra et al, 2003). Οι Baek et al. (1991) κατέδειξαν ότι η ξηρή εναπόθεση είναι αποτέλεσμα της άμεσης κατάπτωσης των ΠΑΥ που είναι προσροφημένοι στα σωματίδια και αυτός ο μηχανισμός είναι αρκετά εξαρτώμενος του μεγέθους αυτών των

σωματιδίων. Για παράδειγμα, το BaP, το οποίο κυρίως δεσμεύεται στα λεπτά σωματίδια, αναμένεται να απομακρύνεται κυρίως μέσω της σωματιδιακής έκπλυσης του και την ξηρή σωματιδιακή εναπόθεση του, ενώ το Nap, που βρίσκεται κυρίως στην αέρια φάση, απομακρύνεται από την εξατμισιακή έκπλυση ή/και την ξηρή εναπόθεση (Rogge et al., 1993).

Έχει βρεθεί ότι η ξηρή εναπόθεση κυριαρχεί στην περίπτωση των ΠΑΥ, οι οποίοι είναι υδροφοβικές ενώσεις και μπορούν εύκολα να δεσμευτούν σε σωματίδια που αιωρούνται στον αέρα (Golomb et al., 1997). Πάνω από το 70% του BaP κατά τη διάρκεια της υγρής κατακρήμνισης βρέθηκε προσροφημένο σε αιωρούμενα σωματίδια μεγέθους <0,3μm, ενώ το Nap, εξαιτίας της διαλυτότητας του στο νερό (31,7 mg/L) βρίσκεται κατά τη διάρκεια της κατακρήμνισης σε διαλυμένη ουσία. Παρόλο που οι περισσότεροι πυρογενείς ΠΑΥ εναποτίθενται κοντά στην πηγή εκπομπής τους, η ατμοσφαιρική μεταφορά μπορεί να φέρει σημαντικές ποσότητες αυτών των ενώσεων σε απομακρυσμένες περιοχές και επίσης μπορεί να βρεθούν σε ιζήματα λιμνών σε μεγάλα υψόμετρα, σε βαθιά θαλάσσια ιζήματα και σε αρκτικό πάγο και χιόνι.

Οι ΠΑΥ που σχετίζονται με καύσεις, τείνουν να συσχετίζονται με εκπομπές οχημάτων και οι συγκεντρώσεις τους μπορεί να κυμαίνονται ανάλογα με τις μετεωρολογικές συνθήκες, αλλά οι υψηλές συγκεντρώσεις τους, σε συνδυασμό με υψηλές θερμοκρασίες και υψηλή ηλιακή ένταση, θεωρείται ότι ευνοούνται από τη φωτοχημική ή/και τη χημική αντίδραση τους στην ατμόσφαιρα (Harrison et al., 1996). Οι φωτοχημικοί μετασχηματισμοί θεωρούνται σημαντικές διεργασίες για την απομάκρυνση των ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα. Διάφορες μελέτες προτείνουν ότι οι ΠΑΥ στην αέρια φάση, είναι πιο επιρρεπείς σε τέτοιες αντιδράσεις απ' ό,τι αυτών στη σωματιδιακή φάση (Finlayson Pitts and Pitts, 2000). Σε συνθήκες απουσίας φωτός, μερικοί ΠΑΥ μπορούν να αντιδράσουν με μοριακό οξυγόνο, αλλά αυτές οι αντιδράσεις εμφανίζονται να είναι πολύ αργές και είναι πιθανό να είναι ασήμαντες σε μηχανισμοί απομάκρυνσης. Ο Πίνακας 9 καταδεικνύει το χρόνο ημίσειας ζωής επιλεγμένων ΠΑΥ σε εργαστηριακά πειράματα. Επιπλέον, υπάρχουν πολλές πρόσφατες εργαστηριακές μελέτες που καταδεικνύουν τη φωτοοξειδωση των ΠΑΥ (Perraudin et al., 2007; Esteve et al., 2006), αλλά για την καλύτερη κατανόηση αυτών των διεργασιών, υπάρχει ακόμα ανάγκη περαιτέρω εξέτασης τους σε πειράματα πεδίου.

Οι ελαφροί ΠΑΥ με 2-3 βενζοϊκούς δακτυλίους βρίσκονται κυρίως στην αέρια φάση, ενώ οι αντίστοιχοι βαριοί σχετίζονται κυρίως με αιωρούμενα σωματίδια. Οι πλειονότητα των ΠΑΥ (70-90%) προσροφώνται στα σωματίδια σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, κυρίως στα μικρά και εισπνεύσιμα σωματίδια πολύ μικρής διαμέτρου (Nikolaou et al., 1984), που μπορούν να εναποτίθενται στο αναπνευστικό σύστημα, με αποτέλεσμα πιθανές επιπτώσεις στην υγεία. Επίσης, αναφέρεται ότι υδατοδιαλυτά ιόντα (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{-2}) που αποτελούν μέρη των αιωρούμενων σωματιδίων, μπορούν να αυξήσουν τη διαλυτότητα τοξικών οργανικών ουσιών, όπως τα κ-αλκάνια και οι ΠΑΥ, ενεργώντας ως τασιενεργά συστατικά (Jacobson et al., 2000).

Πίνακας 9. Χρόνος ημίσειας ζωής επιλεγμένων ΠΑΥ κάτω από ατμοσφαιρικές συνθήκες προσομοίωσης (πηγή: Perraudin et al., 2007).

ΠΑΥ	Χρόνος ημίσειας ζωής (h)		
	Προσομοίωση ηλιοφάνειας	Προσομοίωση ηλιοφάνειας και όζον (0,2 ppm)	Αντίδραση με όζον στο σκοτάδι (0,2 ppm)
An	0,20	0,15	1,23
BaA	4,20	1,35	2,88
DBA	9,60	4,80	2,71
Py	4,20	2,75	15,72
BaP	5,30	0,58	0,62
BeP	21,10	5,38	7,60
BbF	8,70	4,20	52,70
BkF	14,10	3,90	34,90

Οι ΠΑΥ στον αέρα εμφανίζουν επίσης θερμική οξειδωση και μπορούν να αντιδράσουν με έναν αριθμό ατμοσφαιρικών χημικών, προς την παραγωγή παραγώγων. Οι Sasaki et al. (1997) ανέφεραν ότι οι μετασχηματισμοί των ΠΑΥ στα σωματίδια έχουν τη δυνατότητα να επηρεάσουν την τοξικότητα των σωματιδίων, μέσω του σχηματισμού περισσότερο τοξικών ειδών από τις πρόδρομες ενώσεις, για παράδειγμα οι νίτρο-ΠΑΥ. Άλλοι ΠΑΥ δεν είναι ούτε πολύ πτητικοί, ούτε πολλοί διαλυτοί και θα απορροφώνται σχεδόν σε κάθε στερεή επιφάνεια με ισχυρή έλξη για οργανικό υλικό.

Ετερογενείς αντιδράσεις σωματιδιακών ΠΑΥ μπορεί να χρησιμεύουν ως υποκατάστατα της ετερογενούς χημείας πολλών τύπων οργανικών και μπορούν να αλλάξουν την υδροφιλία των σωματιδίων και επομένως τη δυνατότητα να δρουν σαν πυρήνες συμπύκνωσης νεφών (Cloud Condensation Nuclei, CCN) (Jones et al., 2004). Ένας δεύτερος μηχανισμός μετασχηματισμού είναι η επικάλυψη των πρόσφατα εκπεμπόμενων σωματιδίων, μέσω συμπύκνωσης των συστατικών που αποτελούν το δευτερογενές αερόλυμα, το οποίο σχηματίζεται από αντιδράσεις στην αέρια φάση. Μέσω αυτού του τύπου σχηματισμού, οι ΠΑΥ που αρχικά υπάρχουν στην επιφάνεια των σωματιδίων μπορούν να γίνουν λιγότερο προσβάσιμοι για ετερογενείς αντιδράσεις και λιγότερο βιοδιαθέσιμοι. Οι ΠΑΥ σχετίζονται με τον μαύρο άνθρακα και η επικάλυψη αυτού του είδους των σωματιδίων έχει σημαντικές επιπτώσεις στην ένταση της ακτινοβολίας και την κλιματική αλλαγή (Marr et al., 2006; Ramanathan et al., 2007).

3.7 Μηχανισμοί επαγωγής καρκίνου

Ο ακριβής μηχανισμός με τον οποίο οι ΠΑΥ προκαλούν καρκινογένεση δεν είναι πλήρως γνωστός. Επιστημονικές έρευνες έχουν δείξει ότι οι ΠΑΥ είναι δυνατόν να συνδεθούν τόσο με το DNA και το RNA, όσο και με διάφορες πρωτεΐνες, αλλά παραμένει αδιευκρίνιστο ποιες είναι εκείνες οι βιοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα και είναι υπεύθυνες για τη δημιουργία και την ανάπτυξη όγκων. Προκειμένου να γίνουν κατανοητές

οι διεργασίες της χημικής καρκινογένεσης έχει γίνει εκτεταμένη έρευνα ώστε να ερευνηθούν οι μηχανισμοί με τους οποίους μόρια με σχετικά απλή δομή προκαλούν όγκους σε ζωντανούς ιστούς. Είναι σήμερα αποδεκτό ότι, για να αρχίσει η διαδικασία της καρκινογένεσης, οι ΠΑΥ χρειάζεται να ενεργοποιηθούν μεταβολικά σε ενεργά ενδιάμεσα προϊόντα. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η οξείδωση από συγκεκριμένα ένζυμα είναι το αρχικό βήμα για την ενεργοποίηση των ΠΑΥ, οπότε προκύπτουν πολικά, βιοχημικά δραστικά, ηλεκτρονιόφιλα είδη ικανά να αλληλεπιδράσουν με κυτταρικά μακρομόρια και συγκεκριμένα με νουκλεϊκά οξέα και πρωτεΐνες (Pufulete et al., 2004).

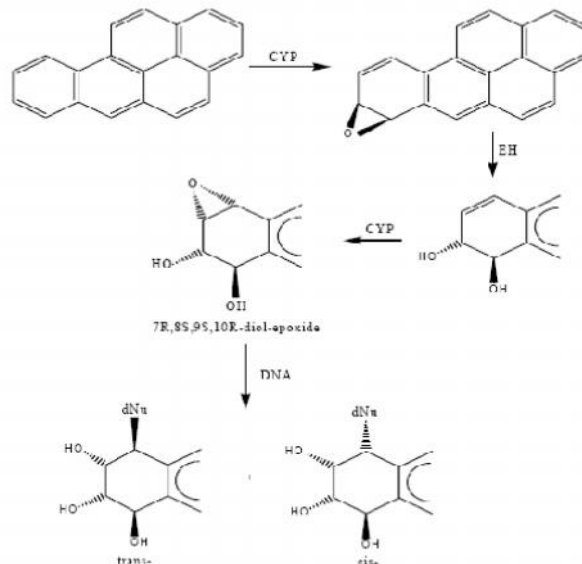
Τρεις είναι οι κύριες μεταβολικές οδοί που έχουν προταθεί για τους ΠΑΥ:

- ✓ Ο σχηματισμός διυδροξυ-εποξειδίων περιοχής κόλπου (bay region dihydrodiol epoxide), που θεωρούνταν μέχρι πριν λίγα χρόνια ο κύριος μηχανισμός επαγωγής καρκίνου από τους ΠΑΥ.
- ✓ Ο σχηματισμός κατιονικών ριζών των ΠΑΥ μέσω οξείδωσης που καταλύεται από P450 υπεροξειδάση.
- ✓ Ο σχηματισμός ο-κινόνης που καταλύεται από διυδρο-διολ-δευδρογονάσες (dihydro-diol dehydrogenases, DDs) (Xue and Warshawsky, 2005).

3.7.1 Σχηματισμός διυδροξυ-εποξειδίων

Ο μηχανισμός αυτός περιλαμβάνει τρεις αντιδράσεις που καταλύονται από ένζυμα. Αρχικά, λαμβάνει χώρα οξείδωση ενός διπλού δεσμού που καταλύεται από ένζυμα P450 (CYPs) σε ασταθή οξειδία αρενίων, στη συνέχεια τα οξειδία υδρολύονται από υδρολάσες των εποξειδίων (EH) σε trans υδροδιόλες και τέλος, γίνεται μια δεύτερη, καταλυόμενη από CYPs, οξείδωση σε ένα διπλό δεσμό που βρίσκεται δίπλα στην ομάδα της διόλης, ώστε να σχηματιστεί εποξείδιο της διόλης. Ο μηχανισμός αυτός οδηγεί στο σχηματισμό ηλεκτρονιόφιλων εποξειδίων, που δεσμεύονται με το DNA. Παρά το γεγονός ότι και άλλα εποξειδία διαφορετικών δομών μπορεί να παράγονται κατά τη μεταβολική μετατροπή των ΠΑΥ, μόνον οι μεταβολίτες στους οποίους τα εποξειδία είναι μέρος της περιοχής κόλπου παρουσιάζουν μεγάλη δραστηριότητα ως προς την καρκινογένεση. Έτσι, για τη μεταβολική ενεργοποίηση του BaP έχει προταθεί η αντίδραση, που φαίνεται στο Σχήμα 13. Το BaP, Chr, Phe και BaA μεταβολίζονται μέσω αυτού του μηχανισμού.

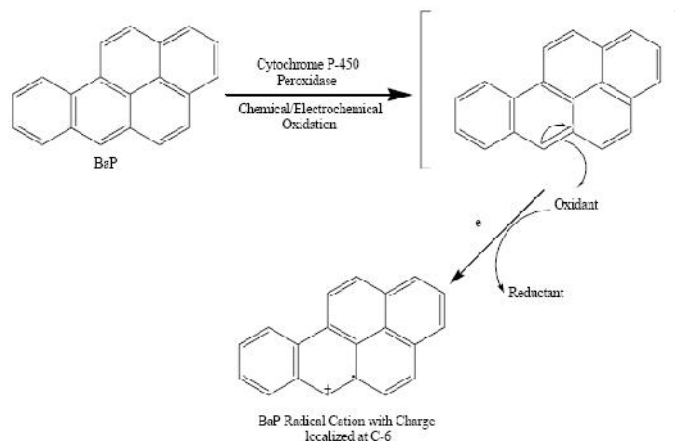
Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει τη βιολογική δραστηριότητα των ενώσεων αυτών, είναι η στερεοϊσομερής δομή τους. Ο σχηματισμός των μεταβολιτών αυτών από CYPs και EH λαμβάνει χώρα μέσω στερεο-εκλεκτικών αντιδράσεων, και μόνο ορισμένα στερεοϊσομερή εποξειδία είναι καρκινογόνα. Έτσι, από τα τέσσερα οπτικά ισομερή του 7,8-διυδροξυ-9,10-εποξυ-7,8,9,10-τετραυδρο-βενζο(α)πυρενίου, μόνο το (+)αντι-ισομερές 7β,8α-διυδροξυ-9α,10α-εποξυ-7,8,9,10-τετραυδρο-βενζο(α)πυρένιο επάγει τη διαδικασία της καρκινογένεσης (Cosman et al., 1992).



Σχήμα 13. Σχηματισμός διυδροξυεποξιδίων από το BaP (πηγή: Pufulete et al., 2004).

3.7.2 Σχηματισμός κατιονικής ρίζας

Ο σχηματισμός της κατιονικής ρίζας γίνεται μέσω απομάκρυνσης ενός ηλεκτρονίου από το ηλεκτρονικό σύστημα του μορίου μέσω οξειδωσης, η οποία καταλύεται από ένζυμα P450 (Σχ. 14). Οι κατιονικές ρίζες είναι ηλεκτρονιόφιλες και αντιδρούν με πυρηνόφιλα κέντρα των κυτταρικών μακρομορίων. Η τιμή του δυναμικού ιονισμού των ΠΑΥ φαίνεται να επηρεάζει το μηχανισμό αυτό. Εκτός από το σχετικά χαμηλό δυναμικό ιονισμού των μορίων, η κατάλληλη θέση του φορτίου της κατιονικής ρίζας καθώς και η βέλτιστη γεωμετρική διαμόρφωση, διευκολύνουν την αντίδραση διπλού δεσμού με πυρηνόφιλα κέντρα. Υπάρχουν κάποιες παρατηρήσεις, σύμφωνα με τις οποίες η ελικοειδής δομή του DNA είναι απαραίτητη για το σχηματισμό των παραγώγων μέσω αυτού του μηχανισμού, κάτι που δεν έχει παρατηρηθεί για το μηχανισμό των εποξειδίων (Chen et al., 1996).

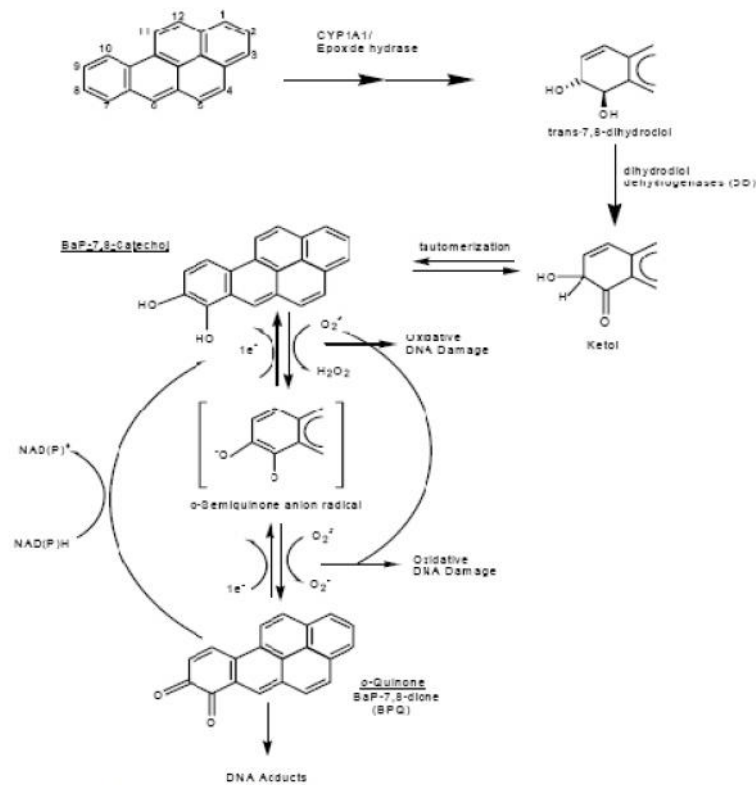


Σχήμα 14. Μηχανισμός σχηματισμού κατιονικής ρίζας BaP (πηγή: Chen et al., 1996).

3.7.3 Σχηματισμός ο-κινόνης

Ο μηχανισμός αυτής της, εξαρτώμενης από NADP^+ , οξειδωσης περιλαμβάνει τον αρχικό σχηματισμό μιας κετόλης, η οποία αμέσως μετατρέπεται σε κατεχόλη, που στη συνέχεια οξειδώνεται σε ο-κινόνη. Η ΠΑΥ-ο-κινόνη μπορεί να αναχθεί και να σχηματίσει κατεχόλη ή ανιονική ρίζα ημικινόνης. Κατά τη μεταβολική αυτή διεργασία σχηματίζονται δραστικές οξυγονούχες ενώσεις οι οποίες είναι τοξικές. Επιπλέον, οι ΠΑΥ-οκινόνες είναι δραστικοί αποδέκτες της 1,4-προσθήκης Michael και έχουν τη δυνατότητα να σχηματίσουν παράγωγα DNA (DNA-adducts). Ο μηχανισμός αυτός είναι ανταγωνιστικός με το μηχανισμό των εποξειδίων, καθώς χρησιμοποιούν το ίδιο υπόστρωμα (Σχ. 15).

Είναι πιθανό όλοι οι παραπάνω μηχανισμοί να συμμετέχουν στην καρκινογόνο δραστηριότητα των ΠΑΥ. Η σχετική συνεισφορά κάθε μηχανισμού εξαρτάται από τα βιολογικά ή και τα χημικά χαρακτηριστικά κάθε ένωσης, το είδος του οργανισμού και το ποσοστό των ενζύμων ενεργοποίησης. Περισσότερες έρευνες είναι απαραίτητες, ώστε να προσδιοριστούν και να χαρακτηριστούν όλοι οι μεταβολίτες και η καταστροφή του DNA (Burczynski et al., 1998).



Σχήμα 15. Σχηματισμός BaP-ο-κινόνης (πηγή: Burczynski et al., 1998)

4. Στόχος της παρούσας εργασίας

Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν το 2009 στην αστική περιοχή του Ηρακλείου Κρήτης και χωρίστηκαν σε δύο φάσεις, τις αστικές δειγματοληψίες και τις συμπληρωματικές δειγματοληψίες. Οι αστικές δειγματοληψίες περιελάμβαναν δέκα σημεία, κατηγοριοποιημένα ανάλογα με τον τύπο χαρακτηρισμού τους με βάση αντικειμενικά κριτήρια σε δύο κατηγορίες, υψηλότερης κυκλοφορίας και χαμηλότερης κυκλοφορίας και χωρίστηκαν σε δύο περιόδους, την περίοδο 1 και την περίοδο 2, όπου η καθεμία περιελάμβανε 5 σημεία, διαφορετικού τύπου χαρακτηρισμού. Συνολικά, κάθε περίοδος δειγματοληψίας περιείχε δείγματα που συλλέχθηκαν τρεις διαφορετικές εποχές, την άνοιξη, το καλοκαίρι και το φθινόπωρο της ίδιας χρονιάς. Κάθε δείγμα είναι 14 ημερών, χρησιμοποιώντας δειγματολήπτη τύπου Harvard, που συνέλεγε σωματίδια που ανήκαν στο κλάσμα των σωματιδίων $PM_{2.5}$ και αντλία χαμηλού όγκου (περίπου 9,5 L/min), η οποία λειτουργούσε για 15 min κάθε 2h το 24ωρο.

Οι συμπληρωματικές δειγματοληψίες περιελάμβαναν ένα σημείο αγροτικού υπόβαθρου (σταθμός παρακολούθησης Φινοκαλιάς, ΕΠΕΧΗΔΙ) και ένα σημείο ημιαγροτικού υπόβαθρου (οροφή τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης). Σε κάθε σημείο λήφθηκε ένα δείγμα, χρησιμοποιώντας αντλία υψηλού όγκου συνεχούς ροής, που συνέλεγε $PM_{2.1}$ σωματίδια.

Το αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη των επιπέδων των σωματιδίων $PM_{2.5}$ στην ατμόσφαιρα της υπό εξέταση αστικής περιοχής και η σύγκριση τους με τα επίπεδα των σωματιδίων PM_{10} , η ανάλυση των επιπέδων των ΠΑΥ που εντοπίζονται στο κλάσμα των $PM_{2.5}$ μέσω μιας εναλλακτικής αναλυτικής μεθόδου με ικανοποιητικά αποτελέσματα, η σχέση τους με όλο το φάσμα των αιωρούμενων σωματιδίων, η εποχιακή διακύμανση των επιπέδων τους, καθώς και η συσχέτιση τους με διάφορες μετεωρολογικές παραμέτρους (θερμοκρασία, σχετική υγρασία, ταχύτητα ανέμου, ατμοσφαιρική πίεση), όπως επίσης και με άλλους αέριους ρυπαντές που προσδιορίστηκαν την αντίστοιχη περίοδο (NO_2 , NO_x) στην ίδια αστική περιοχή.

Επιπλέον, λόγω της μεγάλης χημικής και φωτοχημικής δραστηριότητας τους, επιχειρήθηκε η μελέτη της σημειακής εξέλιξης τους στο αστικό περιβάλλον και η συσχέτιση τους με την αντίστοιχη εξέλιξη άλλων αέριων ρυπαντών. Επίσης, εξαιτίας της αποδεδειγμένης μεταλλαξιογόνου και καρκινογόνου δράσης ορισμένων μελών ΠΑΥ και της φύσης που έχουν, ως ένα από τα σημαντικότερα μέλη του οργανικού κλάσματος των αιωρούμενων σωματιδίων, ειδικότερα των λεπτόκοκκων, μελετήθηκαν τα επίπεδα αυτών των ενώσεων στην ατμόσφαιρα καθώς και η συσχέτιση τους με άλλες αστικές περιοχές.

Τέλος έγινε μια προσπάθεια μελέτης προσδιορισμού των πιθανών πηγών εκπομπής τους και της φύσης αυτών των πηγών (τοπικών ή μη) χρησιμοποιώντας μοριακούς λόγους, αλλά και διάφορες στατιστικές μεθόδους και άλλα θεωρητικά εργαλεία.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1 Δειγματοληψίες

5.1.1 Γενικά

Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν στην ευρύτερη περιοχή του Ηρακλείου, σε διάφορα δημόσια κτήρια και έγιναν στα πλαίσια εφαρμογής του προγράμματος ESCAPE (European Study of Cohorts for Air Pollution Effects). Συνολικά τα σημεία δειγματοληψίας ήταν 12 και η επιλογή τους έγινε με βάση συγκεκριμένα κριτήρια, τα οποία αναφέρονται διεξοδικά παρακάτω.

Τα σημεία αυτά επιλέχθηκαν να είναι αντιπροσωπευτικά της προσδοκώμενης χωρικής μεταβολής της αέριας ρύπανσης της ευρύτερης περιοχής της μελετηθείσας αστικής περιοχής. Με βάση λοιπόν το παραπάνω, ένα σημαντικό κριτήριο επιλογής είναι η κατανομή των σημείων ανά την πόλη και ο καθοριστικός παράγοντας για τα όρια της μελέτης είναι η πληθυσμιακή κάλυψη.

Πίνακας 10. Επισκόπηση μερικών αξιοσημείωτων μεταβλήτων πρόγνωσης διαφόρων μελετών (πηγή: Brunekreef, 2008).

Αναφορά	Κυκλοφορία ^α	Πληθυσμός ^β	Χρήση Γης	Φυσική Γεωγραφία
Hochadel et al. (2006)	Ένταση	Κατοικημένος		
Ross et al. (2006)	Ένταση, μήκος δρόμου			Απόσταση από θάλασσα
Sahsunaroglu et al. (2006)	Ένταση, απόσταση		Βιομηχανική, ανοικτού χώρου	Απόσταση από λίμνες
Beelen et al. (2007)	Ένταση	Πληθυσμιακή κατανομή	Αστική	Περιοχή / Χώρα
Morgenstern et al. (2007)	Μήκος δρόμου	Κατοικημένος	Συνδυσασμένη	
Rosenlund et al. (2007)	Απόσταση	Κατοικημένος	Ζώνη γύρω από πόλη	Υψόμετρο
Madsen et al. (2007)	Μήκος δρόμου			Υψόμετρο
Jerrett et al., (2007)	Μήκος δρόμου, απόσταση, ένταση	Κατοικημένος	Βιομηχανική	Γεωγραφικές Συντεταγμένες
Henderson et al. (2007)	Μήκος δρόμου	Πληθυσμιακή κατανομή	Εμπορική	Γεωγραφικές Συντεταγμένες, υψόμετρο
Aguilera et al. (2008)	Μήκος δρόμου		Συνδυσασμένη	Υψόμετρο
Moore et al. (2007)	Ένταση		Βιομηχανική	
Ross et al. (2007)	Ένταση	Πληθυσμιακή κατανομή	Βιομηχανική	
Ryan et al. (2007)	Ένταση, μήκος δρόμου			Υψόμετρο
Briggs et al. (2007)	Ένταση		Συνδυσασμένη	
Wheeler et al. (2008)	Απόσταση, μήκος δρόμου			

^α Απόσταση από κύριους δρόμους / αυτοκινητόδρομους, κυκλοφοριακή ένταση ή μήκος διάφορων τύπων δρόμων χωρίς δεδομένα κυκλοφοριακής έντασης

^β Από την ένταση των κατοικιών

Οι μακροπρόθεσμες περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις ρύπανσης είναι ένας παράγοντας για την επιλογή συγκεκριμένων σημείων, επιπλέον εκπομπές ρυπαντών από άλλες αστικές πηγές, αλλά και ρύπανση από εξαιρετικά τοπικές πηγές (όπως είναι η κυκλοφοριακή συμφόρηση στους περιβάλλοντες δρόμους των σημείων). Επιπροσθέτως,

εκπομπές ρυπαντών από βιομηχανίες, το αεροδρόμιο ή το λιμάνι, μπορούν να συνεισφέρουν σ' αυτές τις μακροπρόθεσμες μέσες συγκεντρώσεις, αφού για μερικά σημεία δειγματοληψίας, τα τοπικά περιβάλλοντα είναι περισσότερο σημαντικά όταν αυτά εκτίθενται σε μεγάλες και ανοικτές περιοχές. Στον Πίνακα 10 μπορεί κανείς να δει τις μεταβλητές εκείνες που έχουν χρησιμοποιηθεί σε προηγούμενες μελέτες ως μεταβλητές πρόγνωσης.

5.1.2 Διαχωρισμός των σημείων δειγματοληψίας

Τα σημεία δειγματοληψίας επιλέχθηκαν με τη βοήθεια διαθέσιμων τοπικών τοπογραφικών χαρτών και δορυφορικών δεδομένων και διαχωρίστηκαν μεταξύ αρκετά καλά επιλεγμένων περιοχών αστικού υποβάθρου και σημείων ανάλογα με τον τύπο των δρόμων (τύποι έντασης κυκλοφορίας). Τα τελευταία αυτά σημεία είναι αντιπροσωπευτικά, καθόσον αναμένονται να είναι κατατοπιστικά όσον αφορά την επικύρωση αποτελεσμάτων διαφόρων μοντέλων διασποράς. Για αυτό το λόγο, πραγματοποιήθηκε εκτίμηση της καθημερινής κυκλοφοριακής έντασης ενός δρόμου, μετρώντας την ένταση της για 15 λεπτά μεταξύ 09:00 και 15:00 μια καθημερινή (όχι σαββατοκύριακα). Αυτές οι 15λεπτες μετρήσεις κυκλοφορίας μετατράπησαν σε εντάσεις κυκλοφορίας κατά τη διάρκεια της ημέρας (07:00-19:00), πολλαπλασιάζοντας τον αριθμό των οχημάτων το 15λεπτο με το 48 ($=4 \times 12$). Είναι γνωστό ότι το ποσοστό του συνολικού αριθμού των οχημάτων που κυκλοφορούν κατά τη διάρκεια της ημέρας στους κύριους δρόμους φτάνει το 78% (Hoek et al., 2008), άρα οι κυκλοφοριακές αυτές εντάσεις ως εκ τούτου πολλαπλασιάζονται με το 1,29 ($1/0,78$), ούτως ώστε να υπολογιστούν οι κυκλοφοριακές εντάσεις ανά 24ωρο (Van Roosbroeck et al., 2007). Επιγραμματικά, ο υπολογισμός της ημερήσιας κυκλοφοριακής έντασης παρουσιάζεται στον παρακάτω τύπο:

$$\beta = \frac{a \times 4 \times 12}{0.78}$$

όπου β: ο συνολικός αριθμός οχημάτων που διέρχονται από ένα δρόμο ανά 24ωρο και α: ο αριθμός των οχημάτων που διέρχονται από τον δρόμο αυτό για ένα 15λεπτο μεταξύ των ωρών 09:00 και 15:00 μιας καθημερινής.

Για να επιτύχει κανείς αξιοσημείωτη μεταβλητότητα στους παράγοντες αυτούς, τα σημεία δειγματοληψίας κατανεμήθηκαν έτσι, ούτως ώστε μερικά σημεία να βρίσκονται στο κέντρο αστικής περιοχής και μερικά στα προάστια της.

Ως αστικό σημείο με υψηλότερη κυκλοφορία (Υ.Κ.) ορίζεται το σημείο που αντιπροσωπεύει την έκθεση στην κυκλοφοριακή ρύπανση. Εάν θέλει κανείς να το οριοθετήσει κάπως αυθαίρετα, κυκλοφοριακή ένταση της τάξης των 10.000 οχημάτων ανά ημέρα, μπορεί να θεωρηθεί σαν την κρίσιμη εκείνη τιμή που στοιχειοθετεί ένα σημείο υψηλότερης κυκλοφορίας. Για να επιτευχθεί αξιοσημείωτη μεταβλητότητα των σημείων, έχουν επιλεγθεί δρόμοι που καλύπτουν ολόκληρο το εύρος της κυκλοφοριακής έντασης. Δεν επιλέχθηκαν μόνο σημεία με τη μεγαλύτερη δυνατή ένταση κίνησης, αλλά και ενδιάμεσης έντασης. Σημαντικό είναι ότι η επιλογή χαρακτηριζόταν από την άρτια κάλυψη σημείων με ποικίλες συγκεντρώσεις αέριας ρύπανσης, κυκλοφοριακής έντασης και χρήσεις

γης. Τα συγκεκριμένα σημεία τοποθετήθηκαν στη μεριά του δρόμου και στο έδαφος ή στον 1^ο όροφο (έως 4 m πάνω από το έδαφος). Επίσης σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι δεν έγινε επιλογή σημείων μεταξύ ακραίας κυκλοφοριακής έντασης, αλλά έγινε προσπάθεια για την κάλυψη όλου του εύρους της. Το ίδιο ισχύει και για την πληθυσμιακή κάλυψη. Ακόμα, λήφθηκε υπ' όψιν η κατανομή των σπιτιών κατά μήκος της περιοχής μελέτης (% κάλυψη σε αγροτική περιοχή, % κάλυψη σε περιοχές κοντά σε κύριους δρόμους). Τέλος, τα σημεία αυτά βρίσκονταν σε απόσταση τουλάχιστον 2 m από την άκρη του δρόμου (όχι απαραίτητα έντονης κυκλοφοριακής κίνησης) και η επιλογή να βρίσκονται σε δημόσια κτήρια έγινε με γνώμονα την ευελιξία.

Ως αστικό σημείο με χαμηλότερη κυκλοφορία (Χ.Κ.) ορίστηκε το σημείο που δεν πληρεί τα αντικειμενικά κριτήρια χαρακτηρισμού των αστικών σημείων με υψηλότερη κυκλοφορία (έως 4 m από τη επιφάνεια του εδάφους, πάνω από 10.000 οχήματα/ημέρα) και θεωρητικά, δεν επηρεάζεται από πηγές ρύπανσης στην άμεση γειτνίαση του. Σ' αυτήν την κατηγορία εμπίπτουν, είτε σημεία με χαμηλότερο κυκλοφοριακό φόρτο σε σχέση με τα σημεία Υ.Κ. (όπως για παράδειγμα τα σημεία ΗΕ6 και ΗΜ8), είτε σημεία με παρόμοιο κυκλοφοριακό φόρτο με τα αντίστοιχα Υ.Κ., μη πληρώντας όμως τα υπόλοιπα κριτήρια, όπως το κριτήριο της απόστασης από τις πηγές εκπομπής τους (για παράδειγμα τα σημεία ΗΛ7, ΗΚ9 και ΗΗ10). Τα διάφορα χαρακτηριστικά των επιλεγμένων αστικών σημείων που αφορούν την παρούσα εργασία, αναφέρονται διεξοδικά σε επόμενη παράγραφο.

5.1.3 Μικροπεριβαλλοντικά κριτήρια επιλογής των σημείων

Παρακάτω παρουσιάζονται διάφορα επιμέρους κριτήρια που αφορούν περιβαλλοντικές παραμέτρους επηρεαζόμενες από το μικροκλίμα κάθε περιοχής μελέτης που επιλέχθηκε να αποτελεί σημείο δειγματοληψίας.

- ✓ Απεριόριστη ροή αέρα γύρω από τον δειγματολήπτη: η είσοδος του δειγματολήπτη τοποθετήθηκε τουλάχιστον 20 cm από οποιοδήποτε κάθετη επιφάνεια (τοιχος) και όπου ήταν δυνατόν, τουλάχιστον η διπλάσια απόσταση από το ύψος του πιθανού εμποδίου, καθόσον έχει αναφερθεί ότι ενδέχεται να παρουσιαστούν προβλήματα, λόγω διαφόρων αλληλεπιδράσεων μεταξύ τοίχων ή άλλων κάθετων επιφανειών και τύρβης πίσω από κτήρια που οδηγούν σε μη αναμενόμενες συγκεντρώσεις ρυπαντών.
- ✓ Η είσοδος του δειγματολήπτη είχε απόσταση τουλάχιστον 50 cm από οποιοδήποτε άλλο δειγματολήπτη και 3 m από την έξοδο του δειγματολήπτη. Αυτό το κριτήριο καλύπτει την περίπτωση άντλησης φιλτραρισμένου αέρα από κάποιον άλλον δειγματολήπτη.
- ✓ Η είσοδος του δειγματολήπτη δεν βρισκόταν κοντά σε καμινάδες ή εξόδους σπιτιών ή άλλων κτηρίων ή εξόδους κλιματιστικών (5 m μακριά τουλάχιστον).
- ✓ Το ύψος της εισόδου του δειγματολήπτη ήταν περίπου 1,5 m από την επιφάνεια που βρισκόταν ο δειγματολήπτης και όχι κάτω από την αλυσίδα αποστράγγισης κάποιου δέντρου. Το παραπάνω έγινε με γνώμονα την ανθρώπινη έκθεση στην ατμοσφαιρική ρύπανση και πιο συγκεκριμένα με βάση το ύψος ανθρώπινης

αναπνοής, το οποίο ορίστηκε ως έτσι. Ακόμα, όσον αφορά τα δέντρα, αυτά συμπεριφέρονται σαν εμπόδια και ενδέχεται να απορροφήσουν ρυπαντές.

- ✓ Τα σημεία δειγματοληψίας απείχαν απόσταση τουλάχιστον 25 m από διασταύρωση ή φανάρια ελέγχου κυκλοφορίας.
- ✓ Δεν προτιμήθηκαν σημεία όπου υπήρχε κίνδυνος πρόσβασης καπνιζόντων ατόμων (μπαλκόνια, είσοδοι εστιατορίων, νοσοκομείων), λόγω της πιθανής συγκέντρωσης τέτοιων ατόμων στις εισόδους των κτηρίων.

5.2 Αστικές δειγματοληψίες

Ορίστηκαν τρεις εποχές δειγματοληψίας, την άνοιξη (Μάρτιος-Μάιος), το καλοκαίρι (Ιούλιος-Αύγουστος) και το φθινόπωρο (Σεπτέμβριος-Οκτώβριος) και κάθε σημείο παρακολουθούνταν 3 φορές και κάθε φορά για 14 μέρες, μια φορά την άνοιξη, μια το καλοκαίρι και μια το φθινόπωρο.

Τα δείγματα ήταν δέκα για κάθε εποχή δειγματοληψίας και κάθε εποχή χωρίστηκε σε δύο περιόδους (περίοδος 1 και 2), λόγω του περιορισμού του εξοπλισμού.

Για να περιοριστεί η επίδραση πιθανής εποχιακής διακύμανσης (μετεωρολογικές συνθήκες ρύπανσης, όπως επεισόδια ή κυκλοφοριακή συμφόρηση), έγινε διασπορά των θέσεων των μετρήσεων ρύπανσης σε κάθε περίοδο δειγματοληψίας, όσο το δυνατόν περισσότερο, με αποτέλεσμα την ενιαία κατανομή σε όλη την περιοχή μελέτης. Τέλος, τα σημεία ποίκιλαν ανάλογα με τον τύπο χαρακτηρισμού τους, έγινε προσπάθεια δηλαδή ισορροπίας στο σύνολο των πέντε θέσεων μέτρησης ρύπανσης και για τους δυο τύπους χαρακτηρισμού τους.

5.2.1 Χαρακτηρισμός των αστικών σημείων

Με βάση τα παραπάνω λοιπόν, τα αστικά σημεία χωρίστηκαν σε δύο τύπους χαρακτηρισμού, της υψηλότερης κυκλοφορίας (Υ.Κ.) και της χαμηλότερης κυκλοφορίας (Χ.Κ.), με βάση τα κριτήρια των Van Roosbroeck et al. (2007) και Brunekreef (2008). Αξίζει σε αυτό το σημείο να αναφερθεί ότι τα σημεία Υ.Κ. είναι αριθμημένα από το 1 έως το 5, ενώ τα αντίστοιχα σημεία Χ.Κ. είναι από το 6 έως το 10. Στον Πίνακα 11 μπορεί κανείς να διακρίνει την κατηγοριοποίηση των αστικών σημείων της παρούσας μελέτης καθώς και σημαντικές μετρήσεις από το κάθε πεδίο.

Πίνακας 11. Κατηγοριοποίηση των θέσεων δειγματοληψίας με βάση τον τύπο χαρακτηρισμού τους.

Σημείο Δειγματοληψίας	ΚΥΡΙΟΣ ΔΡΟΜΟΣ			ΔΡΟΜΟΣ ΠΙΘΑΝΗΣ ΕΠΙΡΡΟΗΣ		Τύπος Χαρακτηρισμού
	Απόσταση (m)	Απόσταση από το επίπεδο (m)	Αριθμός οχημάτων ανά 15λεπτο ¹	Απόσταση (m)	Αριθμός οχημάτων ανά 15λεπτο ¹	
HΘ1	2	1,5	96	63	301	Υψηλότερης Κυκλοφορίας (Υ.Κ.)
HM-X2	14	3,5	105	30	254	Υψηλότερης Κυκλοφορίας (Υ.Κ.)
HΔ3	10	5	101	35	307	Υψηλότερης Κυκλοφορίας (Υ.Κ.)
HΓ4	14	4	153	94	208	Υψηλότερης Κυκλοφορίας (Υ.Κ.)
HP5	29	8,5	114	43	339	Υψηλότερης Κυκλοφορίας (Υ.Κ.)
HE6	15	7	53	111	114	Χαμηλότερης Κυκλοφορίας (Χ.Κ.)
HA7	2	4	11 ²	109	274	Χαμηλότερης Κυκλοφορίας (Χ.Κ.)
HM8	28	7,5	26	29	46	Χαμηλότερης Κυκλοφορίας (Χ.Κ.)
HK9	14	11	207	55	647	Χαμηλότερης Κυκλοφορίας (Χ.Κ.)
HH10	2,5	14	138	46	342	Χαμηλότερης Κυκλοφορίας (Χ.Κ.)

¹αφορά μ.ο. μετρήσεων δυο χρονικών περιόδων (20-22/01/2010 και 13-15/09/2010) της έντασης της κυκλοφορίας

²αφορά πεζόδρομο και ο αριθμός του οχήματος αναφέρεται σε δίτροχα

5.3 Συμπληρωματικές δειγματοληψίες

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν δύο συμπληρωματικές δειγματοληψίες, μία στο σταθμό της Φινοκαλιάς και μία στην οροφή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης. Ο σταθμός της Φινοκαλιάς (Νομός Λασιθίου Κρήτης, 35° 20'N, 25° 40'E) βρίσκεται στη βόρεια πλευρά της Κρήτης, όπου το κοντινότερο μεγάλο αστικό κέντρο είναι αυτό του Ηρακλείου και βρίσκεται 70 Km δυτικά του χωριού Φινοκαλιά, στην κορυφή ενός λοφώδους υψώματος, βλέποντας τη θάλασσα. Το κοντινότερο χωριό (με 10 κατοίκους) βρίσκεται 3 Km νότια του σταθμού και σε ακτίνα 15 Km δεν παρουσιάζεται καμία αξιόλογη ανθρώπινη δραστηριότητα. Το σημείο αυτό δειγματοληψίας χαρακτηρίστηκε ως σημείο αγροτικού υπόβαθρου στην παρούσα εργασία.

Το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης βρίσκεται περίπου 8 Km μακριά από το κέντρο του Ηρακλείου, απέχει περίπου 150 m από τον κύριο οδικό δίκτυο που συνδέει την πόλη του Ηρακλείου από το χωριό Βούτες και το σημείο όπου βρισκόταν ο

δειγματολήπτης απείχε περίπου 60 m από χώρο στάθμευσης αυτοκινήτων. Το σημείο αυτό χαρακτηρίστηκε σαν σημείο ημιαγροτικού υπόβαθρου.

5.4 Χρονική περίοδος δειγματοληψιών

Τα χρονικά διαστήματα που διήρκησαν όλες οι δειγματοληψίες, φαίνονται στους Πίνακες 12 και 13.

Πίνακας 12. Χρονικές περίοδοι των αστικών δειγματοληψιών.

Εποχή δειγματοληψίας	Περίοδος δειγματοληψίας	Ημερομηνία δειγματοληψίας
Άνοιξη	1	23/03-07/04/2009
	2	27/04-11/05/2009
Καλοκαίρι	1	30/06-14/07/2009
	2	16/07-30/07/2009
Φθινόπωρο	1	10/09-24/09/2009
	2	30/09-14/10/2009

Πίνακας 13. Χρονικές περίοδοι των συμπληρωματικών δειγματοληψιών.

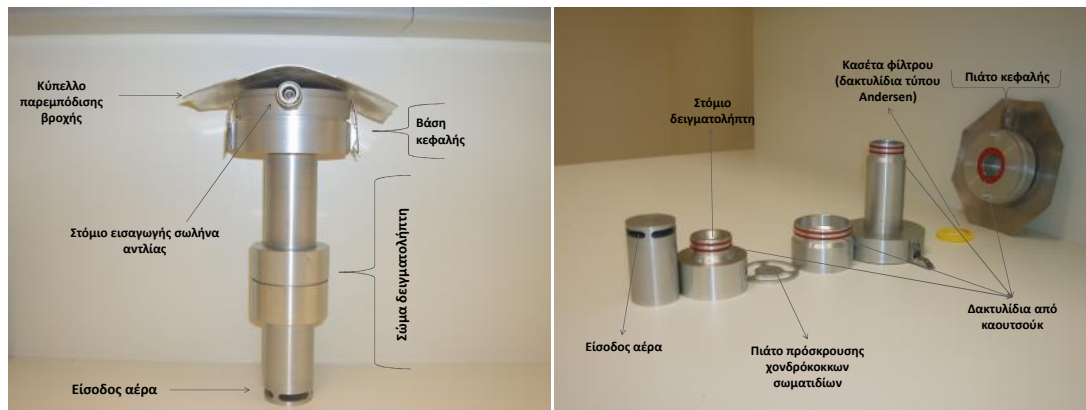
Σημείο δειγματοληψίας	Ημερομηνία δειγματοληψίας
ΦΝ	12/10/2010-15/10/2010
TAP	01/11/2010-04/11/2010

5.5 Οργανολογία δειγματοληψιών

5.5.1 Αστικές δειγματοληψίες

Οι δειγματολήπτες (Harvard Honeycomb PM_{2.5} samplers) προμηθεύτηκαν από την εταιρία Air Diagnostics and Engineering, Inc. (Naples, Maine, USA) και συνίστανται σε βάση, σώμα, ένα λάστιχο από καουτσούκ για την αποτροπή ενδεχόμενων διαρροών, το ακροφύσιο του δειγματολήπτη που παρέχει το προκαθορισμένο μέγεθος των σωματιδίων που ανιχνεύονται, ένα πιάτο που προσφύεται στην κεφαλή του δειγματολήπτη και μαζεύει τα χοντρά σωματίδια και τέλος η είσοδος του δειγματολήπτη. Στο Σχήμα 16 φαίνεται ο δειγματολήπτης και τα μέρη που αποτελείται.

Μεταξύ της βάσης και του σώματος του δειγματολήπτη εισέρχεται η κασσέτα του φίλτρου, η οποία αποτελείται από δυο δακτυλίδια τύπου Andersen (Andersen plastic filter holder rings, 37 mm) τα οποία συγκρατούν το φίλτρο. Το φίλτρο από τεφλόν (PTFE Membrane, PMP ring, 37 mm, 2 µm pore size, PALL Life Sciences) τοποθετείται πάνω από το δισκίο απορροής (37 mm, PE drain disk filter supports, Costar Europe) που εξυπηρετεί την στήριξη του.



Σχήμα 16. Δειγματολήπτης Harvard Honeycomb $PM_{2.5}$ και τα εσωτερικά του μέρη.

Οι αντλίες παρήχθησαν από την τεχνική υπηρεσία του Πανεπιστημίου του Wageningen και καθεμία μονάδα αποτελούνταν από μια αντλία ικανή για άντληση περίπου 100 L/min, τέσσερις ρυθμιστές ροής, δυο χρονομετρητές (έναν εβδομαδιαίο και έναν ημερήσιο) και έναν μετρητή του χρόνου λειτουργίας της αντλίας. Η συνεχής ροή των 10 L/min διατηρήθηκε με τη βοήθεια κρίσιμων στομιών στα σωληνάρια της αντλίας που μεταφέρεται ο αέρας, ενώ εξαρτήματα γρήγορης πρόσφυσης χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνδεση της κεφαλής δειγματοληψίας με το σωλήνα της αντλίας. Η έξοδος της αντλίας έχει εξοπλιστεί με ένα φίλτρο καθαρισμού αέρα (HEPA) και ο σωλήνας παροχής της είναι περίπου 3 m για την αποφυγή επιμόλυνσης του σημείου δειγματοληψίας από την εξάτμιση της αντλίας.

Πριν τη χρησιμοποίηση των αντλιών, διαπιστωνόταν ότι η ροή του όγκου αέρα είναι η επιθυμητή ($10 \text{ L/min} \pm 0.5\text{L}$) και συγκρίνονταν οι χρόνοι απόκρισης του μετρητή με τον πραγματικό. Για να αποφευχθεί υπερφόρτωση του φίλτρου δειγματοληψίας, οι χρονοδιακόπτες χρησιμοποιήθηκαν για να ανοίγουν την αντλία για 15 λεπτά κατά τη διάρκεια κάθε δυο ωρών. Με αυτόν τον τρόπο έγινε προσπάθεια να παρθούν όσο το δυνατόν πιο αντιπροσωπευτικά δείγματα αέρα. Στη διάρκεια των 14 ημερών της κάθε δειγματοληψίας, το αποτέλεσμα ήταν η λήψη δειγμάτων περίπου 42 h (ή περίπου 2.500 min). Στον Πίνακα 14 διακρίνονται διάφορες λεπτομέρειες των συγκεκριμένων δειγματοληψιών.

Οι αριθμοί των δειγμάτων αναφέρονται στην εποχή και την περίοδο δειγματοληψίας αντίστοιχα, για παράδειγμα το δείγμα «ΗΓ4_1-2» αναφέρεται στο δείγμα που έγινε στο σημείο ΗΓ4, την 1η εποχή (άνοιξη), τη 2η περίοδο (27/04/2009-11/05/2009).

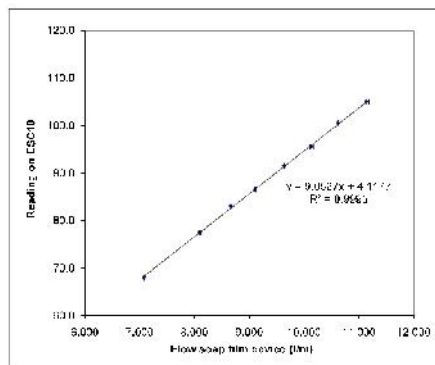
Η ροή κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας παρέμεινε σταθερή, που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η πιθανή πτώση πίεσης πάνω στο φίλτρο εξαιτίας των σωματιδίων που έχουν συλλεχθεί σ' αυτό και της υγρασίας στο περιβάλλον δεν είναι τόσο μεγάλη. Το γεγονός της σταθερότητας της ροής είναι σημαντικό για δύο κύριους λόγους, κατ' αρχήν η μετρούμενη ροή πριν και μετά τη δειγματοληψία χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του όγκου του δείγματος που συλλέχθηκε και τέλος σωματίδια μεγαλύτερα από 2,5 μm θα συλλεγόντουσαν εάν ο ρυθμός ροής του αέρα παρουσίαζε αισθητή πτώση. Για την μέτρηση της ροής χρησιμοποιήθηκε ροόμετρο (Brooks Instruments, Inc.). Το γράφημα και οι προδιαγραφές βαθμονόμησης του ροομέτρου παρουσιάζονται στο Σχήμα 17.

Πίνακας 14. Διάφορα στοιχεία των αστικών δειγματοληψιών.

Δείγμα_Εποχή-Περίοδος	Χρόνος δειγματοληψίας (min)	Όγκος αέρα που συλλέχθηκε (L/min)	Όγκος δείγματος (m ³)
HK9_1-1	2530,1	9,70	24,56
HE6_1-1	2566,2	9,59	24,62
HL7_1-1	2670,2	9,81	26,21
HM-X2_1-1	2337,5	9,54	22,30
HΔ3_1-1	2611,7	9,76	25,49
HΓ4_1-2	2717,5	9,76	26,53
HP5_1-2	2363,7	9,70	22,94
HM8_1-2	2521,3	9,92	25,03
HΘ1_1-2	2584,6	9,81	25,37
HH10_1-2	2178,5	9,76	21,26
HΔ3_2-1	2527,5	9,81	24,81
HE6_2-1	3196,2	9,59	30,67
HK9_2-1	2315,5	9,76	22,60
HL7_2-1	2484,5	9,76	24,25
HM-X2_2-1	2073	9,70	20,12
HM8_2-2	2311,7	9,76	22,56
HP5_2-2	2479,2	9,76	24,20
HΓ4_2-2	2241,2	9,65	21,63
HΘ12-2	3252,7	9,81	31,93
HH10_2-2	1748,4	9,70	16,96
HΔ3_3-1	2481,9	9,70	24,09
HL7_3-1	2224,5	9,65	21,47
HM-X2_3-1	2093,6	9,76	20,44
HE6_3-1	2678	9,81	26,29
HK9_3-1	3007	10,81	32,51
HM8_3-2	2209,5	9,54	21,08
HP5_3-2	2419,8	9,76	23,62
HΘ1_3-2	2509,2	9,65	24,22
HH10_3-2	2598,9	9,70	25,22
HΓ4_3-2	2850	10,81	30,81

INDIVIDUAL CALIBRATION OF 'ESC10' FLOW METER

For the "ESC10" flow meter:	
• A flow of 10.0 l/min corresponds with a reading of:	99.0
• A flow of 10.0 l/min corresponds with a reading of:	94.0
• A flow of 9.0 l/min corresponds with a reading of:	90.0
• A flow of 9.0 l/min corresponds with a reading of:	86.0
• A flow of 8.0 l/min corresponds with a reading of:	76.5



Σχήμα 17. Το γράφημα και οι προδιαγραφές βαθμονόμησης του ροόμετρου που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις ροής.

5.5.2 Συμπληρωματικές Δειγματοληψίες

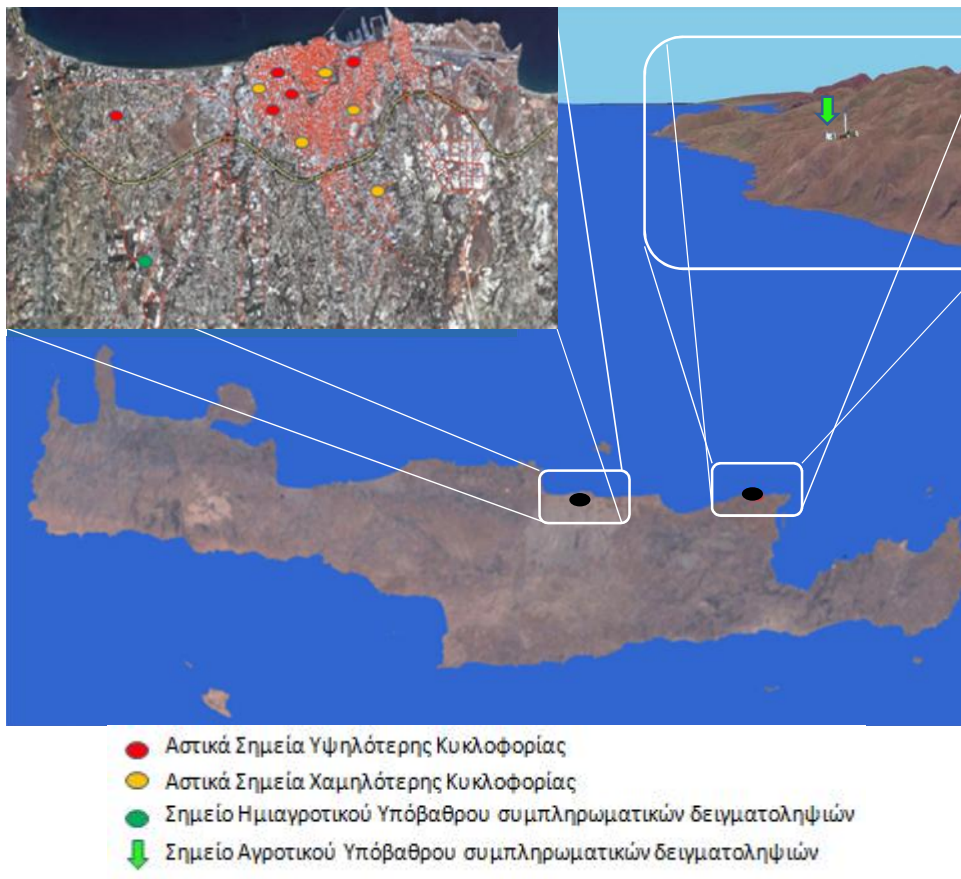
Για τις συμπληρωματικές δειγματοληψίες αγροτικού και ημιαγροτικού υπόβαθρου, χρησιμοποιήθηκαν υψηλού όγκου αέρα δειγματολήπτες (Hi-Volume Captors) της General Metal Works (GMWL-2000H). Ο δειγματολήπτης αυτός περιλαμβάνει ένα δικτυωτό μεταλλικό πλαίσιο, πάνω στο οποίο τοποθετούνταν το φίλτρο ιών υάλου (Pall Life Sciences, Type A/E, Glass Fiber Filter, 20,3cm x 25,4cm, P/N 61638, Qty 1), με το οποίο έγινε η συλλογή των σωματιδίων. Οι συγκεκριμένες αντλίες προσφέρουν συνεχή ροή αέρα, όγκου 28.000-30.000 L/h, δηλαδή 460-500 L/min. Η διάρκεια της κάθε δειγματοληψίας με τις παραπάνω αντλίες ήταν περίπου 68 ώρες (περίπου 4.100 min). Στον Πίνακα 15 μπορεί κανείς να διακρίνει τα στοιχεία των συγκεκριμένων δειγματοληψιών.

Πίνακας 15. Διάφορα στοιχεία των συμπληρωματικών δειγματοληψιών.

Δείγματα	Χρόνος δειγματοληψίας (min)	Όγκος δείγματος (m ³)
ΦΝ	4.188	1.954,40
TAP	4.088,4	1.976,06

5.6 Θέσεις σημείων δειγματοληψίας

Στο Σχήμα 18 μπορεί κανείς να διακρίνει όλα τα σημεία δειγματοληψίας, τα οποία επισημαίνονται, το καθένα ανάλογα με τον τύπο χαρακτηρισμού τους, με διαφορετικό χρώμα. Συγκεκριμένα, για τα αστικά σημεία, με κόκκινο συμβολίζονται τα σημεία υψηλότερης κυκλοφορίας, ενώ με βαθύ κιτρινο συμβολίζονται τα σημεία χαμηλότερης κυκλοφορίας. Με βαθύ πράσινο συμβολίζεται το αντίστοιχο σημείο ημιαγροτικού υπόβαθρου, ενώ με πράσινο βέλος συμβολίζεται το σημείο με αγροτικό υπόβαθρο.



Σχήμα 18. Χάρτης θέσεων όλων των σημείων δειγματοληψίας.

5.7 Μεταχείριση των φίλτρων κατά τη δειγματοληψία

5.7.1 Φίλτρα Teflon

Τα φίλτρα Teflon (PTFE), πριν τη χρήση τους, τινάζοντουσαν έντονα (blow up) πολλές φορές, πριν προζυγιστούν σε ζυγαριά ακριβείας και στη συνέχεια τοποθετούνταν το καθένα στη δική του κασέτα φίλτρου, καλύπτονταν με αλουμινόχαρτο και φυλάσσονταν σε πλαστική σακούλα κλεισμένη ερμητικά μέχρι την ημέρα χρήσης τους. Την ημέρα των δειγματοληψιών, τα καλυμμένα και φυλαγμένα στη σακούλα φίλτρα, δεν έβγαιναν μέχρι την επί του πεδίου τοποθέτησή τους στην κεφαλή του δειγματολήπτη. Όσον αφορά τα τυφλά δείγματα, σε αυτά ακολουθούνταν η ίδια διαδικασία με τα κανονικά, ενώ στο πεδίο τοποθετούνταν και αυτά στην κεφαλή δειγματοληψίας και στη συνέχεια άμεσα εξερχόντουσαν από αυτήν και τοποθετούνταν, όπως και τα κανονικά φίλτρα, σε αλουμινόχαρτο μέχρι τη μεταφορά τους στο εργαστήριο.

Στο εργαστήριο, γινόταν προσεκτική εξαγωγή τους από τα δακτυλίδια της κασέτας τους με χρήση καθαρής λαβίδας και τοποθέτησή τους σε επαγωγό εστία LAMINAR, για περίπου 30 λεπτά. Στην συνέχεια, αφού ζυγίζονταν σε ζυγό ακριβείας, τυλίγονταν σε αλουμινόχαρτο, τοποθετούνταν σε πλαστική σακούλα κλεισμένη ερμητικά και φυλάσσονταν στους -18°C μέχρι την ανάλυσή τους.

5.7.2 Φίλτρα ινών υάλου

Τα φίλτρα ινών υάλου (GFF), πριν τη χρήση τους καθαρίζονταν από τυχόν επιμολύνσεις οργανικών ενώσεων που περιείχαν, με θέρμανση τους στους 440°C για 3 ώρες, στη συνέχεια ζυγίζονταν σε ζυγό ακριβείας και τέλος φυλάσσονταν με αλουμινόχαρτο σε πλαστική σακούλα κλεισμένη ερμητικά μέχρι να χρησιμοποιηθούν. Την ημέρα της προγραμματισμένης δειγματοληψίας, τοποθετούνταν στο πλέγμα του δειγματολήπτη στο πεδίο. Όσον αφορά τα τυφλά δείγματα, υφίσταντο και αυτά την ίδια προεργασία με τα κανονικά, τοποθετούνταν και αυτά στο πλέγμα του δειγματολήπτη και αμέσως μετά φυλάσσονταν σε αλουμινόχαρτο, μέχρι την επιστροφή στο εργαστήριο. Στο τέλος της δειγματοληψίας, γινόταν προσεκτική εξαγωγή του φίλτρου από το πλέγμα με καθαρή λαβίδα για την αποφυγή επιμόλυνσης, τοποθετούνταν σε αλουμινόχαρτο και στη συνέχεια στην ίδια σακούλα, μέχρι τη μεταφορά του στο εργαστήριο.

Μετά το πέρας της δειγματοληψίας και την επιστροφή στο εργαστήριο, τοποθετούνταν σε επαγωγό εστία LAMINAR για περίπου 30 λεπτά και στη συνέχεια ζυγίζονταν, τυλίγονταν σε αλουμινόχαρτο και τοποθετούνταν σε πλαστική σακούλα στους -18°C μέχρι την ανάλυση τους.

5.8 Αναλυτική μεθοδολογία

5.8.1 Γενικά

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον ταχύ και ποσοτικό διαχωρισμό των ΠΑΥ από τους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες σε σύνθετα και πρωτογενή εκχυλίσματα ήταν υγρού-υγρού διαχωρισμού, που αναπτύχθηκε από τους Mandalakis et al. (2004). Αυτή η τεχνική βασίστηκε στην εκλεκτική εκχύλιση των ΠΑΥ, διαλελυμένων σε αλειφατικό διαλύτη με διμεθυλοφορμαμίδιο (Dimethyl-formamide, DMF).

Η ανάλυση των ΠΑΥ και άλλων αρωματικών ενώσεων σε περιβαλλοντικά δείγματα απαιτεί προκαταρκτικό διαχωρισμό από τις συνεκλούμενες παρεμποδίζουσες ενώσεις, όπως για παράδειγμα τις αλειφατικές, τα λιπίδια, τα λιπαρά οξέα. Παρόλο που χρωματογραφικές τεχνικές, όπως η χρωματογραφία προσρόφησης (Jang and Li, 2004), η χρωματογραφία πυκτής διαπέρασης (Gel Permeation Chromatography, GPC) (Lega et al, 1997), υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (High-Performance Liquid Chromatography, HPLC) (Bandh et al., 1996) χρησιμοποιούνται συχνά για αυτό το σκοπό, υπάρχουν περιπτώσεις όπου αυτές οι μέθοδοι μπορεί να είναι ανεπαρκείς (ακατάλληλος διαχωρισμός, υπερφόρτωση, απόφραξη στήλης). Οι παραπάνω περιπτώσεις μπορεί να είναι ακόμη χειρότερες κατά τη διάρκεια διαχωρισμού κάθε ξεχωριστού μέλους ΠΑΥ ή άλλων αρωματικών ενώσεων από τεράστιες ποσότητες περιβαλλοντικών μητρών που απαιτούνται για να επιδοθούν αναλύσεις σύνθετων μοριακά ισοτόπων. Η υγρή-υγρή εκχύλιση και η

χρωματογραφία αντίστροφης ροής είναι δυο διαφορετικές μέθοδοι που μπορεί να απλοποιήσουν την απομόνωση των αρωματικών ενώσεων από τέτοια περίπλοκα περιβαλλοντικά δείγματα. Μερικά χαρακτηριστικά πλεονεκτήματα και των δύο τεχνικών είναι η μεγάλη χωρητικότητα του δείγματος και η μικρή κατανάλωση διαλυτών, όμως η υγρή-υγρή εκχύλιση είναι επιπλέον φθηνή, γρήγορη, απλή στη χρήση και δεν απαιτείται ειδικός εξοπλισμός.

Σε προηγούμενη μελέτη καταδείχθηκε ότι ο διαχωρισμός μεταξύ διμεθυλοσουλφοξειδίου (Dimethyl-sulfoxide, DMSO) και κανονικού πεντανίου αποτελεί απλή και ενδεδειγμένη διαδικασία για τα ΠΑΥ και τα υποκατάστατα τους από ατμοσφαιρικά δείγματα (Natusch et al., 1978). Παρόλα αυτά, νεότερη έρευνα έδειξε ότι οι συντελεστές διαχωρισμού των ΠΑΥ μεταξύ DMF και ενός αλειφατικού διαλύτη είναι περίπου δυο φορές υψηλότεροι από τους αντίστοιχους συντελεστές για το DMSO (Berthod et al., 1996).

Συμπερασματικά, η απομόνωση των αρωματικών ενώσεων μέσω υγρής-υγρής εκχύλισης αναμένεται να είναι περισσότερο αποδοτική όταν χρησιμοποιείται το DMF στο διαφασικό σύστημα διαχωρισμού. Αυτό που κατέδειξε η μελέτη των Mandalakis et al. (2004), είναι η βελτιστοποίηση της μεθόδου για την απομόνωση των ΠΑΥ και άλλων αρωματικών ενώσεων από συνεκχυλιζόμενες αλειφατικές ενώσεις.

5.8.2 Υλικά

Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν υψηλής καθαρότητας (suprasolve) όπως και διάφορα υλικά, όπως βαμβάκι και άνυδρο Na_2SO_4 , που καθαρίστηκαν με εκχύλιση σε συσκευή Soxhlet ως εξής: 1 φορά με διαλύτη μεθανόλη:ακετόνη 1:1 (Merck) για 24 ώρες και δυο φορές με διχλωρομεθάνιο (Merck) για 24 ώρες. Μετά την εκχύλιση, τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα για 24 ώρες και στη συνέχεια φυλάχτηκαν σε καθαρό σκεύος.

Τα γυαλικά που χρησιμοποιήθηκαν, αφού πλένονταν επιμελώς με κοινό σαπούνι, ξεπλένονταν με υπερκάθαρο νερό και στη συνέχεια με ακετόνη (Merck), καίγονταν στους 550°C για 12 ώρες για την αποφυγή επιμόλυνσης.

Τα υλικά εκείνα που δεν μπορούσαν να τοποθετούνται σε υψηλές θερμοκρασίες (όπως για παράδειγμα τα κελιά και τα εξαρτήματα της ASE), καθαρίζονταν επιμελώς με άπολους και πολικούς διαλύτες (εξάνιο, διχλωρομεθάνιο, ακετόνη) και τοποθετούνταν για εκχύλιση με ακετόνη σε συσκευή υπερήχων (Elma, Inc).

5.8.3 Εκχύλιση δειγμάτων

Αρχικά, τα δείγματα τοποθετούνταν εκτός κατάψυξης, σε επαγωγό εστία LAMINAR περίπου για 30 min μέχρι να επανέλθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια, αφαιρούταν προσεκτικά με καθαρή λεπίδα το δακτυλίδι από πολυμεθυλπεντένιο που περιβάλλει το φίλτρο και στη συνέχεια το φίλτρο τοποθετούνταν στο κελί για την εκχύλιση στην ASE. Σ' αυτό το στάδιο, γινόταν η προσθήκη των προτύπων ανάκτησης.

Στη συνέχεια, το εκχύλισμα, όγκου περίπου 30 mL, τοποθετούνταν σε περιστροφικό εξατμιστήρα με εφαρμογή υποπίεσης και αφού απομακρυνόταν πρώτα το διχλωρομεθάνιο, συμπυκνωνόταν μέχρις όγκου 1mL περίπου. Στο εκχύλισμα αυτό έτσι, παρέμενε διαλύτης το εξάνιο. Στη συνέχεια γινόταν εναλλαγή διαλύτη, προσθέτοντας όγκο περίπου 8 mL κανονικού πεντανίου και επανατοποθέτηση του εκχυλίσματος στον περιστροφικό εξατμιστήρα με κατάλληλη εφαρμογή υποκενού για την όσο το δυνατό μεγαλύτερη απομάκρυνση του εξανίου. Τελικά, το εκχύλισμα συμπυκνωνόταν μέχρις όγκου περίπου 2mL και στη συνέχεια, μεταφερόταν σε δοκιμαστικό σωλήνα, όπου προσθέτονταν ποσότητα απενεργοποιημένης DMF (0,5% νερό), ίση με τον όγκο του εκχυλίσματος (περίπου 2mL).

Η απενεργοποίηση του DMF μέσω προσθήκης νερού και οι επιπτώσεις της στους διαχωριστικούς λόγους έχει εκτενώς ερευνηθεί από τους Mandalakis et al. (2004). Η επίδραση της θερμοκρασίας πιστεύεται ότι έχει ελάχιστη ή καθόλου επίδραση στις μεθόδους υγρής-υγρής εκχύλισης (Natusch et al., 1978; Schwarzenbach et al., 1993).

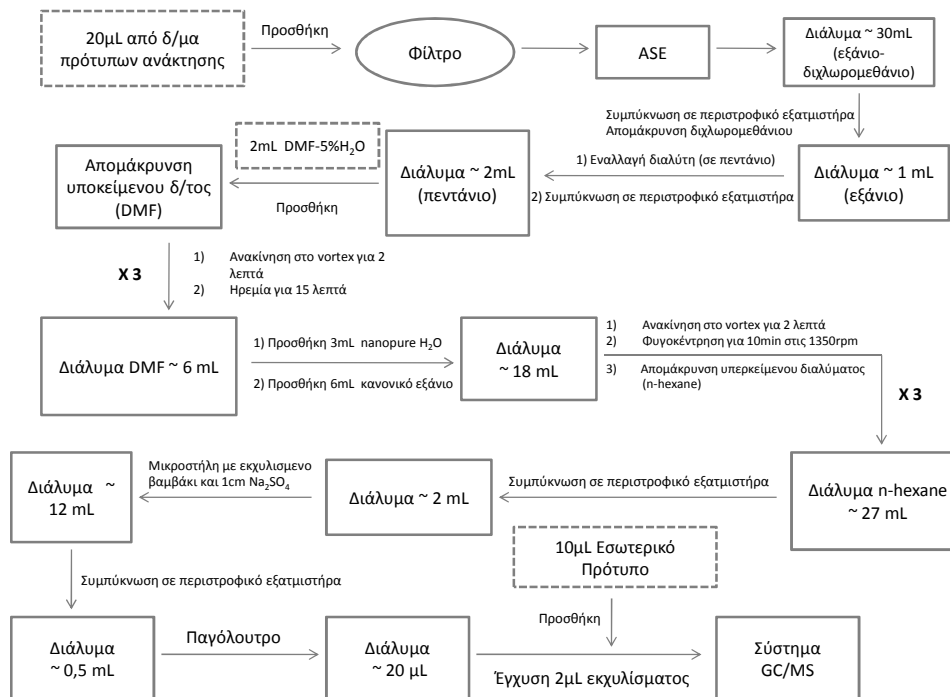
Στη συνέχεια, γινόταν ζυγή ανάδευση σε vortex για 2 λεπτά και φυγοκέντρηση για 10 λεπτά στις 1350 rpm (Christ). Ο αλειφατικός διαλύτης (πεντάνιο) διαχωρίστηκε από το κλάσμα του DMF, το οποίο και στη συνέχεια μεταφέρονταν σε μεγαλύτερου όγκου δοκιμαστικό σωλήνα. Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβανόταν 3 φορές, οπότε στον καινούριο δοκιμαστικό σωλήνα ο όγκος του διαλύματος ήταν 6mL. Σ' αυτή τη φάση γινόταν προσθήκη υπερκάθαρου νερού όγκου ίσου με τον μισό του διαλύματος (3 mL), καθώς και προσθήκη κανονικού εξανίου όγκου ίσου με το νέο διάλυμα που προέκυψε από την προσθήκη του υπερκάθαρου νερού (9 mL). Γινόταν πάλι ανάδευση σε vortex για 2 λεπτά και φυγοκέντρηση για 10 λεπτά στις 1350 rpm (Christ), οπότε και διαχωρίζονταν το εξάνιο. Το κλάσμα του εξανίου μεταφέρονταν σε απιοειδή φιάλη. Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβανόταν 3 φορές, οπότε το διάλυμα που περιέχεται στην απιοειδή φιάλη, έχει τελικό όγκο 27 mL περίπου. Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας τον περιστρεφόμενο εξατμιστήρα και εφαρμόζοντας υποκενό, συμπυκνωνόταν το διάλυμα μέχρις όγκου περίπου 2 mL.

5.8.4 Διαδικασία απομάκρυνσης νερού από το εκχύλισμα

Στη συνέχεια, το διάλυμα τοποθετούνταν σε μικροστήλη (πιπέτα Pasteur), η οποία περιείχε κατά σειρά από κάτω προς τα πάνω: α) εκχυλισμένο βαμβάκι και β) 1 cm άνυδρο Na_2SO_4 . Η μικροστήλη είχε προηγουμένως καθαριστεί με 10 mL περίπου κανονικού εξανίου. Μετά την εισαγωγή του εκχυλίσματος, ακολουθούσε η επιπλέον έκλουση της μικροστήλης με 10 mL κανονικού εξανίου. Η μεταφορά του δείγματος στη μικροστήλη είχε ως σκοπό την απομάκρυνση πιθανών ποσοτήτων νερού που ενδέχεται να εμπεριέχονται σ' αυτό, καθώς και διαφόρων τυχόν υπολειμμάτων που σχηματίστηκαν κατά τη διαδικασία εκχύλισης (Mandalakis et al., 2004). Στη συνέχεια, το διάλυμα μεταφέρονταν σε περιστροφικό εξατμιστήρα μέχρις όγκου περίπου 0,5 mL. Μετά το πέρας της παραπάνω διαδικασίας, το διάλυμα μεταφέρονταν σε φιαλίδιο GC/MS των 0,9 mL για περαιτέρω συμπύκνωση.

Η τελευταία συμπύκνωση πραγματοποιούνταν με ήπιο ρεύμα αζώτου μέχρις όγκου 20 µL σε λουτρό πάγου με αλάτι που έφτανε τους -15°C και αυτό γινόταν για τη βελτιστοποίηση των ανακτήσεων των μελών εκείνων των ΠΑΥ που είναι περισσότερο πτητικά, τεχνική που είχε εφαρμοστεί με επιτυχία για μέλη των PCBs από τους Μανδαλάκη (2002) και Αποστολάκη (2004).

5.8.5 Πρωτόκολλο αναλυτικής διαδικασίας



5.9 Ποσοτικός διαχωρισμός

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των υπό μελέτη ενώσεων έγινε με τη μέθοδο του Εσωτερικού Προτύπου (Internal Standard, IS). Η ένωση που επιλέχθηκε ήταν το D10-Ανθρακένιο (D10-Anthracene). Η επιλογή του εσωτερικού προτύπου έγινε με βάση την πλήρωση κάποιων βασικών προϋποθέσεων. Το εσωτερικό πρότυπο δεν πρέπει να υφίσταται στο περιβάλλον, να παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με τις υπό εξέταση ενώσεις και να μην συνεκλύεται με άλλα ισομερή που υπάρχουν στο περιβάλλον σε υψηλές συγκεντρώσεις. Το ανθρακένιο σε διάφορα ατμοσφαιρικά δείγματα βρίσκεται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις στη σωματιδιακή φάση (Kong et al., 2010; Miller et al., 2010; Tsapakis and Stephanou, 2005; Gutierrez-Daban et al., 2005; Mandalakis et al., 2002;). Το παραπάνω γεγονός επιβεβαιώθηκε έπειτα από τις μετρήσεις στην ατμόσφαιρα. Επίσης το εσωτερικό πρότυπο που επιλέχθηκε δεν συνεκλούσαν με άλλα μέλη και προσομοιάζει κατά τον καλύτερο τρόπο τη συμπεριφορά των ΠΑΥ, σε σχέση με άλλες ενώσεις που συνήθως επιλεγόντουσαν για εσωτερικό πρότυπο κατά τον προσδιορισμό των ΠΑΥ, όπως για

παράδειγμα το εξαχλωροβενζόλιο (hexachlorobenzene, HCB) (Galceran et al., 2000; Zuloaga et al., 2000; Potin et al., 2004).

Απαραίτητη προϋπόθεση για τον ποσοτικό προσδιορισμό ενός μέλους ΠΑΥ σε ένα άγνωστο δείγμα είναι ο υπολογισμός του σχετικού συντελεστή απόκρισής του ως προς το εσωτερικό πρότυπο (Relative Response Factor, RRF) και αυτό επιτυγχάνεται με την ανάλυση πρότυπων διαλυμάτων, τα οποία περιέχουν γνωστές ποσότητες από τις υπό εξέταση ενώσεις και το εσωτερικό πρότυπο στο όργανο και κάτω από τις ίδιες συνθήκες που πρόκειται να αναλυθούν τα δείγματα, όπου η εξίσωση για τον υπολογισμό του δίδεται παρακάτω:

$$RRF_{PAH(x)} = \frac{A_{PAH(x)} \times C_{IS}}{A_{IS} \times C_{PAH(x)}}$$

όπου $RRF_{PAH(x)}$ είναι ο σχετικός συντελεστής απόκρισης RRF για το μέλος x των ΠΑΥ, $C_{PAH(x)}$ είναι η ποσότητά του στο πρότυπο διάλυμα, $A_{PAH(x)}$ είναι η επιφάνεια ολοκλήρωσης της κορυφής του στο χρωματογράφημα και C_{IS} και A_{IS} είναι η ποσότητα στο πρότυπο διάλυμα και η επιφάνεια ολοκλήρωσης της κορυφής του εσωτερικού προτύπου αντίστοιχα. Ο παραπάνω συντελεστής υπολογίστηκε για το σύνολο των 15 μελών ΠΑΥ που ήταν διαθέσιμα για την παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων. Για κάθε μέλος που δεν ήταν διαθέσιμο σε καθαρή μορφή, η τιμή του RRF θεωρήθηκε ότι είναι ίση με τη μέση τιμή RRF των μελών ίδιου μοριακού βάρους.

Λαμβάνοντας υπ' όψιν τη ποσότητα του προτύπου ανάκτησης που προστέθηκε σε ένα άγνωστο δείγμα πριν την έναρξη της αναλυτικής μεθοδολογίας το οποίο αντιστοιχεί σε κάποιο μέλος των ΠΑΥ, γνωρίζοντας την τιμή του σχετικού συντελεστή απόκρισης των μελών των ΠΑΥ ($RRF_{PAH(x)}$), καθώς και την ποσότητα του εσωτερικού προτύπου που προστέθηκε σ' αυτό το άγνωστο δείγμα πριν την έναρξη της ανάλυσης (C_{IS}), μπορεί να υπολογιστεί η ποσότητα του υπό ανάλυση μέλους των ΠΑΥ σύμφωνα με την μαθηματική σχέση:

$$C_{PAH(x)} = \frac{A_{PAH(x)} \times C_{IS}}{A_{IS} \times RRF_{PAH(x)}}$$

όπου $A_{PAH(x)}$ και A_{IS} είναι η επιφάνεια ολοκλήρωσης της κορυφής του χρωματογραφήματος του άγνωστου δείγματος του μέλους των ΠΑΥ και του εσωτερικού προτύπου αντίστοιχα.

5.10 Πρότυπα ανάκτησης

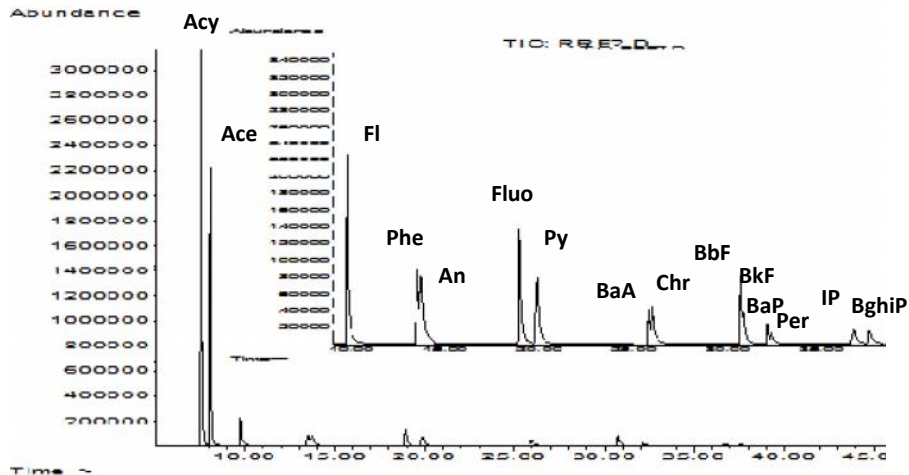
Τα πρότυπα ανάκτησης των ΠΑΥ που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη ήταν το D10-Φαινανθρένιο, το D10-Πυρένιο και το D12-Περυλένιο (D10-Phenanthrene, D10-Pyrene και D12-Perylene, Dr Ehrenstorfer GmbH). Η ποσότητα για κάθε πρότυπο ανάκτησης ήταν 12 ng. Η επιλογή των συγκεκριμένων προτύπων αποκρίνεται σε διάφορα κριτήρια, όπως το ότι δεν συνεκλούνται με άλλα μέλη και καλύπτουν το μεγαλύτερο μέρος του εύρους της πτητικότητας των υπό εξέταση ενώσεων, αφού έχει το καθένα διαφορετικό

αριθμό δακτυλίων. Το παραπάνω έχει ως αποτέλεσμα την άριστη προσομοίωση της συμπεριφοράς όλων των μελών των ΠΑΥ (Τσαπάκης, 2003).

Πίνακας 16. Χρόνος κατακράτησης και σχετικές αφθονίες των επιλεγμένων ιόντων.

Πρότυπο Ανάκτησης (RS)	ΠΑΥ συντομογραφία	Μοριακό Ιόν	Ιόν Επιβεβαίωσης	Σχετική Αφθονία ¹ %	Χρόνος Κατακράτησης (RT)
D10-Phenanthrene	Acy	152	-	-	7,468
	Ace	154	153	105,6	8,024
	Fl	166	165	91,5	9,719
	Phe	178	176	84,4	13,45
	Ant	178	176	14,6	13,677
	C1-Phe	192	189	16,5	15,761
	C2-Phe	192	189	15,1	15,9
	C3-Phe	192	189	17,1	16,227
	C4-Phe	192	189	27,6	16,368
	D10-Pyrene	3.6 DMP	206	202	27,6
2.6 DMP		206	202	27,6	18,021
2.7 DMP		206	202	27,6	18,136
1.3/2.10/3.9/3.10 DMP		206	202	13,5	18,383
1.6/2.9 DMP		206	202	13,5	18,519
Fluo		202	200	17,6	18,914
1.7 DMP		206	202	13,5	18,646
2.3 DMP		206	202	13,5	18,766
1.9/4.9 DMP		206	202	13,5	19,072
1.8 DMP		206	202	13,5	19,321
Py		202	200	17,1	19,737
C1-202		216	-	-	22,173
C1-202		216	-	-	22,524
C1-202		216	-	-	22,72
D12-Perylene		Ret	234	219	120,5
	4H-Cy	226	224	17,3	24,838
	BaA	228	226	27,5	26,018
	Chr	228	226	26,5	26,175
	BbF	252	250	18,8	30,857
	BkF	252	250	21,1	30,917
	BbjkF	252	250	20,1	31,311
	BeP	252	250	22,1	31,894
	BaP	252	250	17,3	32,177
	Per	252	250	22,3	32,448
	Anthr	276	138	25,1	36,462
	IP	276	138	24,2	36,876
	DBA	278	138	12,4	37,178
	BghiP	276	138	23,7	37,817
	Cor	300	298	16,6	47,356

¹ Σχετική Αφθονία = (Ιόν Επιβεβαίωσης / Μοριακό Ιόν) × 100



Σχήμα 19. Χρωματογράφημα διαλύματος πρότυπων ενώσεων ΠΑΥ.

Με βάση την έκλυση των ΠΑΥ από την τριχοειδή κολώνα που επηρεάζεται έντονα από την μοριακή γεωμετρία τους καθώς και την πίεση των ατμών, την πολικότητα και την πτητικότητα τους (Nishioka et al., 1986), το χρωματογράφημα χωρίστηκε σε τρία χρονικά διαστήματα και το καθένα απ' αυτά αντιστοιχήθηκε με το κατάλληλο πρότυπο ανάκτησης (Πίν. 16 και Σχ. 19). Με τον τρόπο αυτόν, η ανάκτηση κάθε μέλους των ΠΑΥ βασίστηκε στο πρότυπο ανάκτησης που εκλούεται στο ίδιο χρονικό διάστημα του διαχωρισμένου χρωματογραφήματος. Η ταυτοποίηση των ΠΑΥ βασίστηκε στο χρόνο κατακράτησης και τη σχετική αφθονία του μοριακού ιόντος ως προς το ιόν επιβεβαίωσης.

5.11 Προσδιορισμός ανακτήσεων

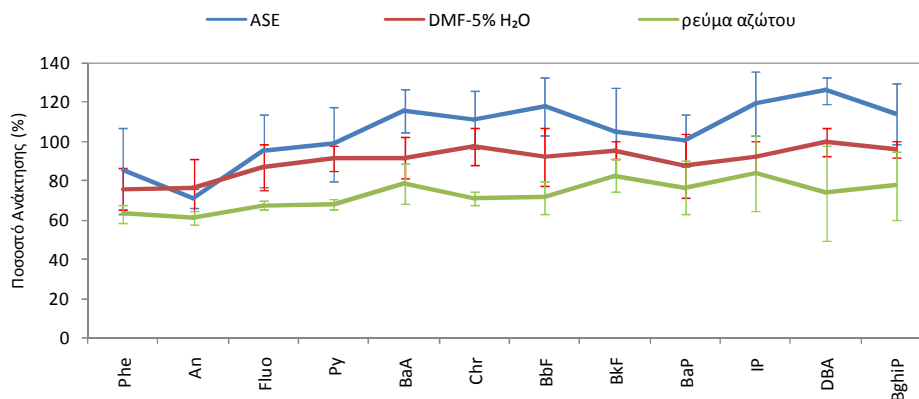
Για τον προσδιορισμό της ανάκτησης της αναλυτικής μεθοδολογίας, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις προτύπων δειγμάτων. Σε καθαρά φίλτρα GFF και PTFE, σύμφωνα με τους τρόπους που αναφέρονται σε προηγούμενη παράγραφο, έγινε εμπλουτισμός με γνωστή ποσότητα από διάφορα μέλη ΠΑΥ (Dr Ehrenstorfer, PAH Mix 61). Στη συνέχεια, εφαρμόστηκε η αναλυτική μεθοδολογία όπως ακριβώς θα γινόταν εφόσον επρόκειτο για δείγμα και τέλος, ο ποσοτικός προσδιορισμός, ο οποίος βασίστηκε στο εσωτερικό πρότυπο. Η ανάκτηση υπολογίστηκε με βάση τη μαθηματική σχέση:

$$\% \text{ ανάκτηση} = \frac{\text{Αρχική Ποσότητα} - \text{Τελική Ποσότητα}}{\text{Αρχική Ποσότητα}} \times 100$$

5.12 Έλεγχος απόδοσης μεθόδου

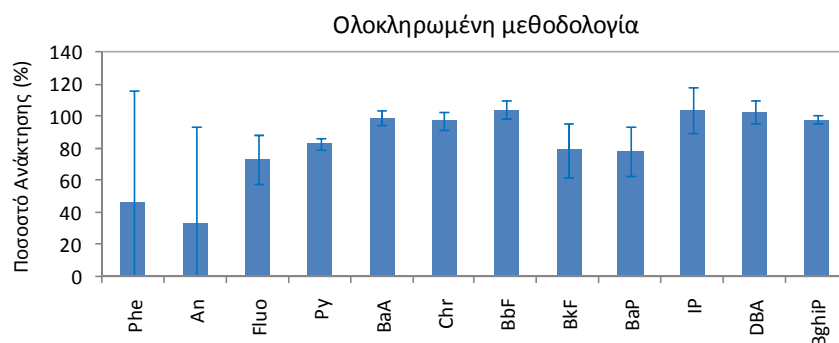
Οι ανακτήσεις που υπολογίστηκαν σε πρότυπα δείγματα έλεγχου που προσομοιάζαν τα πραγματικά, κατέδειξαν την ικανοποιητική απόδοση της μεθόδου, αν και σε ορισμένες περιπτώσεις οι τυπικές αποκλίσεις της ανάκτησης των πιο πτητικών μελών ΠΑΥ έφταναν μέχρι και 31,4%. Αξίζει να αναφερθεί σε αυτό το σημείο ότι η εξάτμιση μέχρι ξηρού μέσω εφαρμογής ρεύματος αζώτου περιλαμβάνεται σε όλα τα στάδια εκχύλισης, αφού η μείωση του όγκου του διαλύτη ήταν απαραίτητη πριν από την έγχυση του δείγματος στον αέριο χρωματογράφο.

Στο Σχήμα 20 μπορεί κανείς να διακρίνει το ποσοστό της ανάκτησης για τα περισσότερα σημαντικά μέλη των ΠΑΥ στα διάφορα στάδια της μεθόδου.



Σχήμα 20. Ανακτήσεις των ΠΑΥ κατά τα διάφορα στάδια επεξεργασίας τους σε πρότυπα δείγματα (n=3).

Στο Σχήμα 21 μπορεί κανείς να διακρίνει τα ποσοστά ανάκτησης και τις τυπικές αποκλίσεις για τα ίδια πρότυπα δείγματα με εφαρμογή ολόκληρης της αναλυτικής μεθόδου.



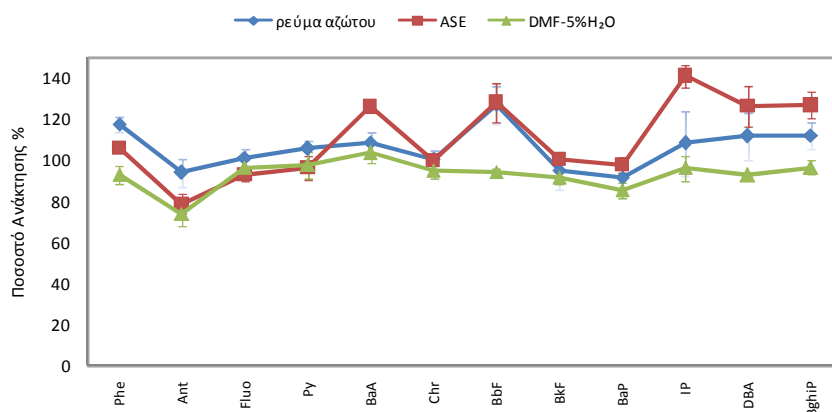
Σχήμα 21. Ανακτήσεις και τυπικές αποκλίσεις των ΠΑΥ σε πρότυπα δείγματα, εφαρμόζοντας όλη την αναλυτική μεθοδολογία (n=3).

Σε γενικές γραμμές, οι ανακτήσεις των ΠΑΥ παρουσίασαν τάση μείωσης από τα πιο βαριά μέλη (BghiP, DBA, BaP) προς τα πιο ελαφριά (Acy, Ace, Flu). Κατά το στάδιο εξάτμισης με άζωτο παρουσιάστηκε η μεγαλύτερη τάση μείωσης των ανακτήσεων όλων

των μελών ΠΑΥ. Λαμβάνοντας λοιπόν υπ' όψιν ότι τα περισσότερα πτητικά μέλη τους εμφάνιζαν χαμηλότερες ανακτήσεις, θεωρήθηκε υπεύθυνο το στάδιο εξάτμισης των δειγμάτων σε ρεύμα αζώτου, δηλαδή κατά τη διάρκεια του παραπάνω σταδίου, εκτός από την απομάκρυνση του διαλύτη, παρουσιάστηκε και απομάκρυνση σημαντικής ποσότητας των περισσότερων πτητικών μελών των ΠΑΥ. Το παραπάνω έχει υποστηριχτεί και από τους Miège et al. (2003).

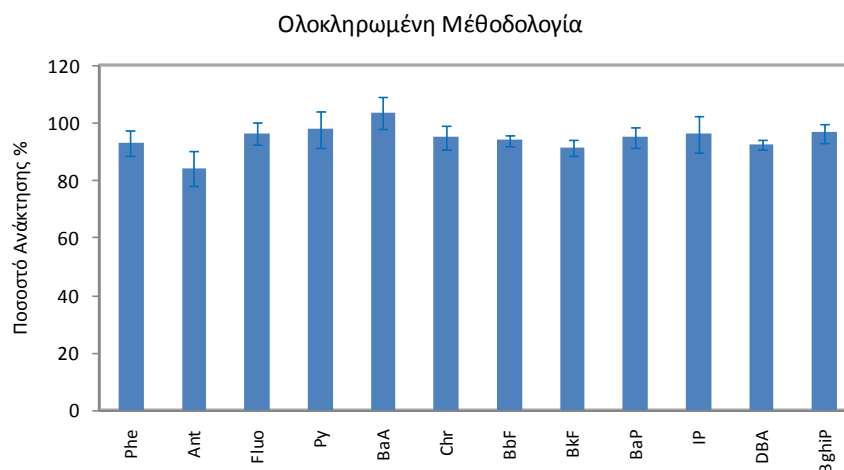
Αυτό είχε ως αποτέλεσμα, να δοκιμαστούν διάφορες τεχνικές βελτίωσης των ανακτήσεων. Οι Bombaugh et al. (1984) έχουν αναφέρει ότι οι ανακτήσεις αυτές μπορούν να βελτιωθούν με την προσθήκη μικρής ποσότητας μη-πτητικού οργανικού διαλύτη πριν από την εξάτμιση σε ρεύμα αζώτου (solvent keeper). Η παραπάνω τεχνική δοκιμάστηκε και δεν απέδωσε τα αναμενόμενα αποτελέσματα, δηλαδή τα πιο πτητικά μέλη παρουσίασαν υψηλές απώλειες.

Αυτό που δοκιμάστηκε περαιτέρω, ήταν ο έλεγχος των ανακτήσεων χρησιμοποιώντας ρεύμα αζώτου κάτω από συνθήκες ψύχους (-15°C), σύμφωνα με τον Μανδαλάκη (2002). Το τελικό φιαλίδιο GC/MS που περιείχε το δείγμα, τοποθετήθηκε σε ένα λουτρό πάγου θερμοκρασίας τουλάχιστον -10°C και στη συνέχεια εφαρμόστηκε ρεύμα αζώτου στην επιφάνεια του διαλύματος. Η παραπάνω μέθοδος εξάτμισης λειτούργησε αρκετά ικανοποιητικά και παρουσιάστηκαν ιδιαίτερα υψηλές ανακτήσεις ακόμα και για τα πιο πτητικά μέλη των ΠΑΥ. Ο έλεγχος της συγκεκριμένης τεχνικής εφαρμόστηκε σε όλα τα στάδια εκχύλισης της μεθόδου, καθώς και συνολικά και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 22.



Σχήμα 22. Ανακτήσεις των ΠΑΥ κατά τα διάφορα στάδια επεξεργασίας προτύπων δειγμάτων (n=3) με παγόλουτρο.

Στο Σχήμα 23 μπορεί κανείς να διακρίνει τα ποσοστά των ανακτήσεων των ΠΑΥ κατά την εφαρμογή ολόκληρης της μεθόδου, χρησιμοποιώντας παγόλουτρο κατά το τελευταίο στάδιο εξάτμισης μέσω ρεύματος αζώτου.



Σχήμα 23. Ανακτήσεις και τυπικές αποκλίσεις πρότυπων δειγμάτων ΠΑΥ κατά την εφαρμογή ολόκληρης της αναλυτικής μεθοδολογίας με παγόλυτρο (n=3).

Οι ανακτήσεις που προσδιορίστηκαν ήταν όλες πάνω από 84% για τα μέλη εκείνα των ΠΑΥ που ανιχνεύονται σε ατμοσφαιρικά δείγματα και ήταν σαφώς πιο βελτιωμένες σε σχέση με την ανάλυση τους χωρίς παγόλυτρο, όπου για τα ίδια μέλη των ΠΑΥ οι ανακτήσεις ήταν πολύ χαμηλότερες (33%). Τέλος, αυτό που παρατηρείται είναι ότι το ποσοστό της τυπικής απόκλισης είναι κατά πολύ βελτιωμένο χρησιμοποιώντας παγόλυτρο (1,7-13%), σε αντίθεση με το ποσοστό κατά την εφαρμογή της μεθόδου χωρίς αυτό (2,5-133%).

5.13 Ανάλυση τυφλών δειγμάτων

Όταν οι συγκεντρώσεις των υπό ανάλυση ενώσεων αναμένεται να είναι πολύ χαμηλές, τότε κρίνεται απαραίτητος ο καθορισμός ενός κατώτατου ορίου, πάνω από το οποίο θα θεωρείται ως πραγματική η ποσότητα τους (Deshrande et al., 2000). Γι αυτό και κάθε είδους επιμόλυνση, απ' όπου και αν προέρχεται, πρέπει να λαμβάνεται σοβαρά υπόψη.

Στην παρούσα εργασία αναλύθηκαν 8 τυφλά δείγματα (6 φίλτρα PTFE και 2 φίλτρα GFF), το καθένα με τον εξής τρόπο: Σε κάθε περίοδο δειγματοληψίας, το φίλτρο, αφού πρώτα είχε υποστεί την ίδια φροντίδα όπως και τα υπόλοιπα που προορίζονταν για το πεδίο, υφίστατο την ίδια διαδικασία εγκατάστασης στην κεφαλή δειγματοληψίας, χωρίς ο δειγματολήπτης να είναι σε λειτουργία. Στη συνέχεια, απομακρυνόταν από την κεφαλή και επέστρεφε στο εργαστήριο, ακολουθώντας το ίδιο πρωτόκολλο μεταχείρισης με το κανονικό δείγμα, όπου στη συνέχεια αναλυόταν όπως ακριβώς και τα πραγματικά δείγματα, συγχρόνως. Η επιλογή του εκάστοτε σημείου δειγματοληψίας ήταν τυχαία, αλλά σε καμία περίπτωση ίδια με τις προηγούμενες επιλογές σημείων.

Η συγκέντρωση κάθε μέλους ΠΑΥ που προσδιορίστηκε, αφαιρέθηκε στη συνέχεια από την πραγματική συγκέντρωση. Εν γένει, οι συγκεντρώσεις ήταν λίγο μεγαλύτερες σε σχέση με προηγούμενες μελέτες, στις οποίες χρησιμοποιήθηκε φίλτρο PTFE (Allen et al., 1996; Κοπανάκης, 2005), η φύση του φίλτρου PTFE όμως που χρησιμοποιήθηκε στην

παρούσα εργασία (παρουσία PMP δακτυλιδίου), καθιστούσε αδύνατη κάθε είδους φροντίδα για τον περαιτέρω καθαρισμό του και την απομάκρυνση κάθε πιθανής ουσίας που συμβάλλει στην επιμόλυνση του.

Αξίζει επίσης να αναφερθεί ότι οι συνολικές συγκεντρώσεις των ΠΑΥ που βρέθηκαν σε πραγματικά δείγματα στην παρούσα εργασία διέφεραν κατά πολύ σε σχέση με εκείνες των αντίστοιχων τυφλών δειγμάτων όσον αφορά τα φίλτρα PTFE και πολύ περισσότερο όσον αφορά τα φίλτρα GFF. Το παραπάνω γεγονός θα μπορούσε να αποτελέσει κύριο κριτήριο επιλογής φίλτρου για παρόμοιους τύπους δειγματοληψιών.

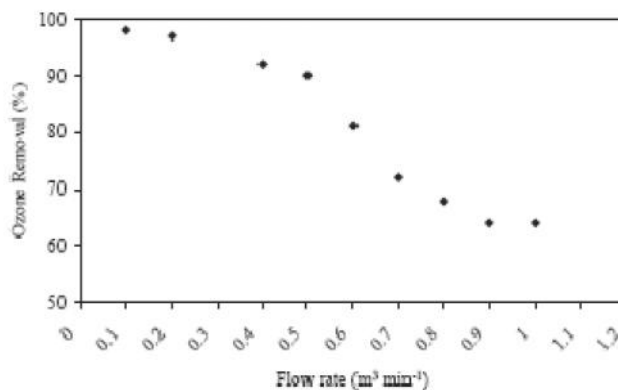
Τέλος, ιδιαίτερα αυξημένες ποσότητες στα τυφλά δείγματα έχουν τα πρώτα μέλη των ΠΑΥ και ιδιαίτερα τα περισσότερο πτητικά σε σχέση με τα υπόλοιπα. Αυτό συμβαίνει διότι λόγω της μεγαλύτερης πτητικότητας τους, περνάνε πιο εύκολα στην ατμόσφαιρα του εργαστηρίου, στους διαλύτες και στα σκεύη που χρησιμοποιούνται. Το παραπάνω έχει παρατηρηθεί και από τους Ligocki and Pankow (1989), Peltonen and Kuljukka (1995) και Mader and Pankow (2000).

5.14 Σφάλματα δειγματοληψιών

Ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα ΠΑΥ θα πρέπει να απεικονίζει τα πραγματικά επίπεδα στην ατμόσφαιρα. Οι συνήθεις δειγματοληπτικές τεχνικές (χαμηλού ή υψηλού όγκου) είναι περίπλοκες εξαιτίας της κατανομής των ΠΑΥ μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης. Σ' αυτού του είδους τις τεχνικές, η σωματιδιακή φάση παγιδεύεται πρώτα στο φίλτρο και στη συνέχεια η αέρια φάση σε ένα στερεό προσροφητικό (π.χ. αφρός πολυουρεθάνης), που βρίσκεται κάτω από το φίλτρο. Παρόλα αυτά, η παραπάνω διαδικασία έχει επίσης βρεθεί ότι επηρεάζεται από ποικίλα δειγματοληπτικά σφάλματα (Kavouras et al., 1999; McMurry, 2000). Στη σωματιδιακή φάση, θετικά σφάλματα (υπερεκτίμηση των συγκεντρώσεων στη σωματιδιακή φάση) υφίστανται, περισσότερο εξαιτίας της εκρόφησης μελών στην αέρια φάση πάνω στο φίλτρο, ενώ αρνητικά σφάλματα (υποεκτίμηση των συγκεντρώσεων στη σωματιδιακή φάση) είναι αποτέλεσμα της εξάτμισης των ΠΑΥ που βρίσκονται στη σωματιδιακή φάση από το φίλτρο (McMurry, 2000; Goriaux et al., 2006). Επιπλέον, η χημική αποδόμηση των ΠΑΥ μέσω οξειδωτικών ενώσεων, όπως τα οξείδια του αζώτου (NO_x), τις ρίζες υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$), τα αλογόνα, το νιτρικό οξύ (HNO_3), το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) και το όζον (O_3) μπορεί να παρουσιαστεί κατά τη διάρκεια μιας δειγματοληψίας (Pitts et al., 1986; Tsarakis and Stephanou, 2003; Schauer et al., 2003). Σχετικά πρόσφατα, οι Goriaux et al. (2006) ανέφεραν ότι οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα, που υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας συμβατικούς δειγματολήπτες που δεν είχαν εξοπλιστεί με συσκευή παγίδευσης όζοντος (ozone trap), μπορούν να υποεκτιμηθούν περισσότερο από 200%, όταν τα δείγματα συλλέγονταν κοντά στην πηγή σημείου των σωματιδιακών ΠΑΥ και ειδικότερα για δραστικά μέλη, όπως το BaP. Λίγο νωρίτερα, οι Tsarakis and Stephanou (2003) απέδειξαν ότι μεγάλοι χρόνοι δειγματοληψιών κάτω από υψηλές ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις όζοντος, μπορεί να έχουν προφανή επίπτωση, ειδικότερα στις μετρήσεις των συγκεντρώσεων στην αέρια φάση.

Η σημασία των δειγματοληπτικών σφαλμάτων εξαρτάται κυρίως από τις συνθήκες δειγματοληψίας, όπως η θερμοκρασία ή οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ και διάφορων οξειδωτικών (Mcdow and Huntzicker, 1990; Mader and Pankow, 2001; Tsarakis and Stephanou, 2005; Goriaux et al., 2006). Για την ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων στις συμβατικές δειγματοληψίες, προτείνεται η χρήση συσκευών απογύμνωσης αυτών των οξειδωτικών ενώσεων, οι οποίες παγιδεύουν την αέρια φάση σε ένα στερεό εκροφητή, επικαλυμμένο στην επιφάνεια της παγίδας, πριν τη συλλογή της σωματιδιακής φάσης στο φίλτρο. Με αυτήν τη μέθοδο, αποφεύγεται το φαινόμενο της προσρόφησης της αέριας φάσης πάνω στο φίλτρο και μειώνεται το σφάλμα εκρόφησης του κλάσματος εξάχνωσης. Τελικά, η χημική αποδόμηση των σωματιδιακών ΠΑΥ μειώνεται, καθώς ο εκροφητής που είναι επικαλυμμένος στον απογυμνωτή μπορεί να αφαιρέσει τα οξειδωτικά που συμπεριλαμβάνονται στην αέρια φάση (Tsarakis and Stephanou, 2003). Είναι ενδιαφέρουσα η παρατήρηση πάντως ότι οι περισσότερες των μελετών των ατμοσφαιρικών επιπέδων των ΠΑΥ, πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας συμβατικές τεχνικές δειγματοληψίας.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν κατά βάση χαμηλού όγκου δειγματολήπτες, με μέση τιμή ρυθμού ροής $0,01\text{ m}^3/\text{min}$, ενώ πραγματοποιήθηκαν και δειγματοληψίες υψηλού όγκου, με μέση τιμή ρυθμού ροής $1,7\text{ m}^3/\text{min}$. Οι Tsarakis and Stephanou (2003) μελέτησαν την αποδοτικότητα ενός απογυμνωτή όζοντος σε διάφορες τιμές ροής (Σχ. 24).



Σχήμα 24. Αποδοτικότητα απογυμνωτή όζοντος σε διαφορετικούς ρυθμούς ροής δειγματοληψίας (πηγή: Tsarakis and Stephanou, 2003).

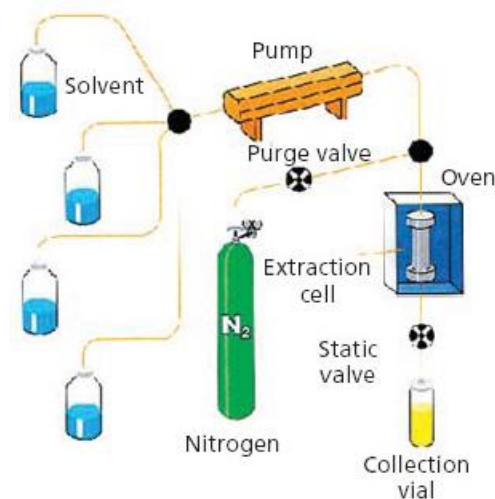
Αυτό που μπορεί κανείς να διακρίνει, είναι ότι η αποδοτικότητα απομάκρυνσης μειώνεται, από περίπου 100% για τιμές ρυθμού ροής περίπου $0,01\text{ m}^3/\text{min}$, έως κάτω από 60% για τιμές πάνω από $1,2\text{ m}^3/\text{min}$. Συνεπώς, η χρήση συσκευής απογύμνωσης όζοντος θα μπορούσε να συμβάλει στην απομάκρυνση οξειδωτικών ενώσεων, που ενδέχεται να αποδομούν ή να μετατρέπουν τους ΠΑΥ στη σωματιδιακή φάση.

6. Οργανολογία

6.1 Συσκευή ταχείας εκχύλισης δείγματος

Η συσκευή ταχείας εκχύλισης δείγματος (Accelerated Solvent Extractor, ASE) που χρησιμοποιήθηκε (ASE 300, Dionex), προσφέρει εκχυλίσεις, χρησιμοποιώντας μικρότερη ποσότητα διαλύτη, σε λιγότερο χρόνο εκχύλισης και αποτελεί τεχνική εκχύλισης στερεών και συμπαγών δειγμάτων, χρησιμοποιώντας υγρούς διαλύτες σε υψηλές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, αυξάνοντας έτσι την αποδοτικότητα της εκχύλισης. Οι υψηλές θερμοκρασίες επιταχύνουν την κινητική της εκχύλισης, ενώ η υψηλή εφαρμοζόμενη πίεση κρατά το διαλύτη κάτω από το σημείο βρασμού του, ενεργοποιώντας έτσι ασφαλείς και ταχείες εκχυλίσεις. Είναι κατασκευασμένη σύμφωνα με τις απαιτήσεις της EPA και αποτελεί εναλλακτική μέθοδος που αντικαθιστά τις συσκευές εκχύλισης Soxhlet, υπερήχων κ.α.

Στο Σχήμα 25 φαίνεται ένα γενικό διάγραμμα λειτουργίας της συσκευής. Το δείγμα τοποθετείται στο κελί εκχύλισης, ενώ μια αντλία μεταφέρει συγκεκριμένη ποσότητα διαλύτη, ορισμένη από πριν, από ένα ή περισσότερα δοχεία αποθήκευσης μέσα στο κελί εκχύλισης, που είναι τοποθετημένο στο φούρνο. Ο φούρνος ζεσταίνει το δείγμα (μέσω συμβατικής μετάδοσης θερμότητας) για μια προκαθορισμένη χρονική περίοδο. Η εκχύλιση πραγματοποιείται στη στατική φάση και μόλις ολοκληρωθεί, με τη βοήθεια ρεύματος αζώτου, το εκχύλισμα μεταφέρεται στο δοχείο συλλογής.



Σχήμα 25. Διάγραμμα λειτουργίας της ASE.

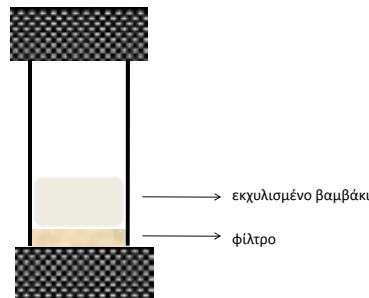
Για την αποφυγή κάθε υποψίας μερικής ή καθόλου εκχύλισης του φίλτρου, λόγω προσκόλλησης στα τοιχώματα του κελιού, πάνω από το φίλτρο τοποθετούνταν εκχυλισμένο βαμβάκι, που είχε καθαριστεί με τη μέθοδο που αναφέρθηκε παραπάνω (Σχ. 26). Στη συνέχεια, το κελί τοποθετούνταν στη συσκευή της ASE.

Το πρόγραμμα εκχύλισης που εφαρμόστηκε στην ASE ήταν το εξής:

- ✓ Αρχική θερμοκρασία φούρνου στους 90°C.
- ✓ Χρόνος θέρμανσης κελιού (heating time) για 5 λεπτά.

- ✓ Χρόνος παραμονής (static time) για 5 λεπτά.
- ✓ Ξέπλυμα κελιού με εξάνιο:διχλωρομεθάνιο 1:1 στο 60% του συνολικού όγκου του εκχυλίσματος.
- ✓ Καθαρισμός με εφαρμογή πίεσης ρεύματος αζώτου για 1 λεπτό.

Στο σύστημα εφαρμόστηκε πίεση 1500 psi.



Σχήμα 26. Πακετάρισμα του κελιού εκχύλισης της ASE.

6.2 Αέριος χρωματογράφος με ανιχνευτή φασματομέτρο μάζας

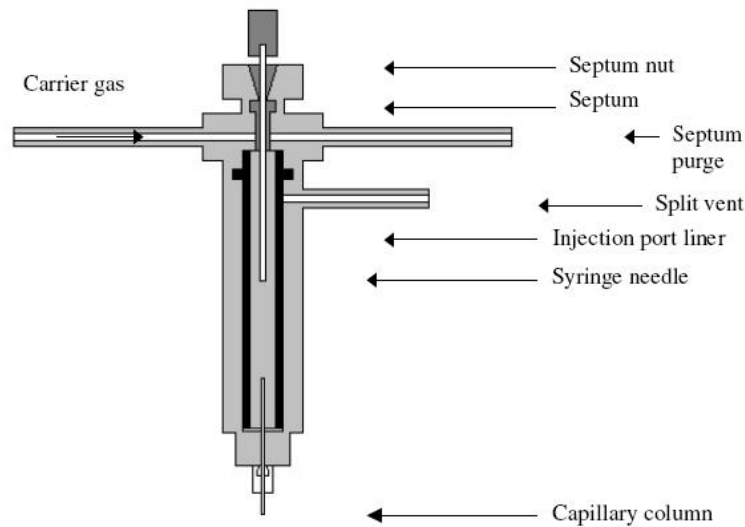
Χρησιμοποιήθηκε ο αέριος χρωματογράφος HP 5890 σε συνδυασμό με ανιχνευτή φασματομέτρου μάζας HP 5971A. Η τριχοειδής στήλη του GC ήταν η HP5-MS, μήκους 30 m και εσωτερικής διαμέτρου 0,25 ID, ενώ η στατική φάση αποτελούνταν από 5% διφαινυλ-95% διμεθυλ-σιλοξάνη και είχε πάχος 0,25 μm. Το φέρον αέριο ήταν ήλιο (He) με πίεση 55kPa. 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 λεπτών ήταν:

- ✓ Αρχική θερμοκρασία 100°C και παραμονή για 2min.
- ✓ Αύξηση της θερμοκρασίας με ρυθμό 10°C/min μέχρι τους 150°C.
- ✓ Νέα αύξηση θερμοκρασίας με ρυθμό 5°C/min μέχρι τους 290°C και παραμονή σε αυτήν τη θερμοκρασία για 17 min.

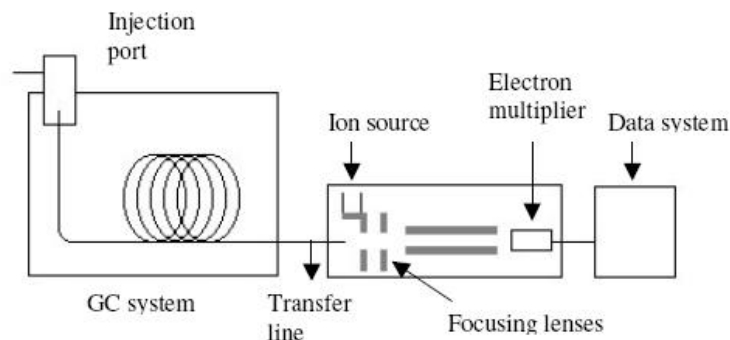
Η εισαγωγή του δείγματος (2 μL) έγινε με την τεχνική της θερμής βελόνας (hot needle) με το σύστημα split - splitless. Το υγρό δείγμα διοχετεύεται μέσω μιας ημιπερατής μεμβράνης σιλικόνης σε έναν κυλινδρικό γυάλινο θάλαμο, που βρίσκεται σε υψηλή θερμοκρασία. Το δείγμα αμέσως εξατμίζεται και υπό τη ροή του φέροντος αερίου, μεταφέρεται σχεδόν όλο στην στήλη. Στην περίπτωση που το δείγμα είναι σχετικά πυκνό, υπάρχει ο κίνδυνος υπερφόρτωσης (overloading) της στήλης, με αποτέλεσμα την παραμόρφωση των κορυφών στο χρωματογράφημα. Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται με τη λειτουργία split, όπου υπάρχει δυνατότητα στο 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 δείγματος να διοχετεύεται στην στήλη. Στα δείγματα που αφορούν την παρούσα εργασία, οι υπό μελέτη ενώσεις βρίσκονται σε

μικροποσότητες, επομένως η εισαγωγή τους στην στήλη έγινε σε κατάσταση splitless, ώστε όλη σχεδόν η ποσότητα του δείγματος να περάσει στην χρωματογραφική στήλη (Σχ. 27).



Σχήμα 27. Σύστημα έγχυσης split-splitless (πηγή: Mc Master and Mc Master, 1998).

Οι ουσίες που εκλούνται από την κολώνα του GC εισέρχονται στο πρώτο τμήμα του ανιχνευτή MS (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 επιταχύνονται και κατευθύνονται στη δέσμη της ουσίας. Από την πρόσκρουση, προκύπτει το M^+ , δηλαδή η μητρική ένωση από την οποία απομακρύνθηκε ένα ηλεκτρόνιο, έχοντας έτσι το ίδιο μοριακό βάρος με την ένωση M . Η δέσμη των ηλεκτρονίων όμως έχει την ενέργεια να σπάσει χημικούς δεσμούς, παράγοντας μια σειρά μοριακών θραυσμάτων. Τα διαφόρων ειδών ιόντα έχουν λόγο m/z , ανάλογα με τη δομή και τις λειτουργικές τους ομάδες, βοηθώντας να κατανοήσει κανείς τη δομή της αρχικής ένωσης (Σχ. 28).

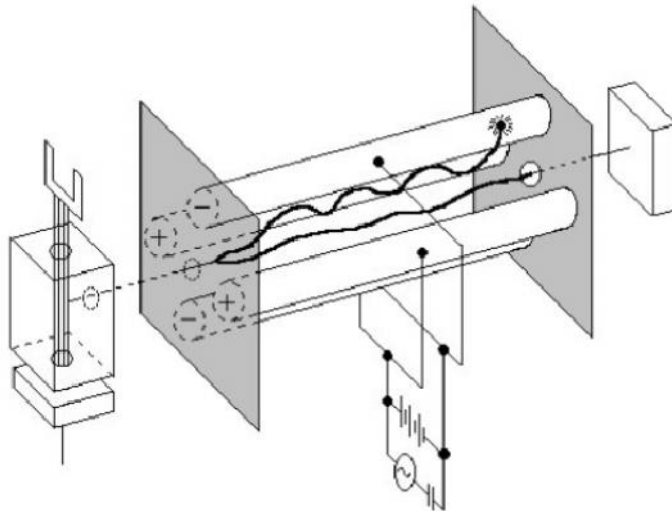


Σχήμα 28. Τυπικό διάγραμμα του συστήματος GC/MS (πηγή: Massucci and Caldwell, 1995).

Τα ιόντα και τα θραύσματα πλέον ευθυγραμμίζονται, επιταχύνονται και εισάγονται με τη μορφή δέσμης στο σύστημα ανάλυσης που είναι ένα τετράπολο, ο οποίος είναι καλείται τετραπολικός ανιχνευτής μαζών και αποτελείται από τέσσερις ράβδους-πόλους, τοποθετημένους παράλληλα μεταξύ τους σε τετραεδρική διάταξη, διαμέσου των οποίων

περνά 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 U είναι Σταθερό Δυναμικό και $V_{\cos(\omega t)}$ είναι Μεταβαλλόμενο Δυναμικό σε συνάρτηση με το χρόνο.

Τα ιόντα λοιπόν που θα σχηματιστούν, διασχίζουν το τετράπολο κατά μήκος του κεντρικού του άξονα και ταλαντεύονται λόγω του ηλεκτρικού πεδίου, το καθένα με διαφορετικό τρόπο και ανάλογα με το λόγο m/z . Έτσι, ρυθμίζοντας τις παραμέτρους U , V και ω , ιόντα συγκεκριμένου λόγου και μόνον αυτά καταλήγουν στον ανιχνευτή, ο οποίος θα δώσει ηλεκτρικό σήμα ανάλογο με το φορτίο και τον αριθμό των ιόντων αυτών. Τα υπόλοιπα προσπίπτουν στους πόλους και αποφορτίζονται. Η γρήγορη μεταβολή των παραπάνω παραμέτρων επιτυγχάνει σάρωση και διαχωρισμό των θραυσμάτων ανάλογα με το λόγο m/z και τελικά ποσοτική αναγωγή των αρχικών ενώσεων (Σχ. 29).



Σχήμα 29. Αναλυτής τετράπολου (πηγή: Hoffman et al, 1996).

Για τους ΠΑΥ, επιλέχθηκε η μέθοδος Επιλεκτικής Παρακολούθησης Ίόντων (Selected Ion Monitoring, SIM), κατά την οποία ο ανιχνευτής ρυθμίζεται να εντοπίζει θραύσματα συγκεκριμένου λόγου m/z και εξασφαλίζει μεγαλύτερη ευαισθησία, χαμηλότερα όρια ανίχνευσης στην περίπτωση που ο αναλυτής σαρώνει μικρότερο εύρος μαζών, οπότε μπορεί να παραμείνει σ' αυτές περισσότερο χρόνο.

Οι παράμετροι για τον ηλεκτρικό ιονισμό ήταν:

- ✓ Ενέργεια Ιονισμού: 70 eV
- ✓ Θερμοκρασία Πηγής Ιόντων: 180°C
- ✓ Πεδίο τιμών μάζας: 35-590 m/z
- ✓ Πολλαπλασιαστής Δυναμικού Ιόντων: 1500-1700 mV
- ✓ Χρόνος Σάρωσης: 14/decade.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

7.1 Συγκεντρώσεις των $PM_{2.5}$ στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον – Αξιολόγηση αποτελεσμάτων

7.1.1 Αστικά σημεία

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, οι δειγματοληψίες για την εύρεση της μάζας των σωματιδίων $PM_{2.5}$, πραγματοποιήθηκαν στην ατμόσφαιρα της ευρύτερης περιοχής της πόλης του Ηρακλείου και τα σημεία επιλογής ήταν δέκα. Τα σημεία αυτά κατείχαν διαφορετικού τύπου χαρακτηρισμό, ανάλογα με το φόρτο συνεισφοράς στην αέρια ρύπανση και χωρίζονταν σε σημεία με υψηλότερη κυκλοφορία (Υ.Κ.) και σημεία με χαμηλότερη κυκλοφορία (Χ.Κ.). Για κάθε σημείο δειγματοληψίας συλλέχθηκαν 3 δείγματα, το καθένα σε διαφορετικό χρονικό διάστημα (διαφορετική εποχή). Συνολικά, ο αριθμός των δειγμάτων ήταν 30. Η συλλογή τους έγινε με δειγματολήπτη τύπου Harvard, χρησιμοποιώντας αντλία χαμηλού όγκου (περίπου 10 L/min). Η παραμονή τους στο πεδίο δειγματοληψίας ήταν 14 ημέρες, και ο τρόπος συλλογής του αέρα γινόταν κάθε δύο ώρες για 10 λεπτά. Συνολικά ο χρόνος κάθε δειγματοληψίας διαρκούσε περίπου 2.500 λεπτά.

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των σωματιδίων $PM_{2.5}$ εφαρμοζόταν πρωτόκολλο, το οποίο αναφέρεται εκτενώς σε προηγούμενο κεφάλαιο. Οι τιμές των συγκεντρώσεων όλων των δειγμάτων καθώς και οι τυπικές αποκλίσεις τους για κάθε εποχή δειγματοληψίας παρουσιάζονται στους Πίνακες 17 και 18.

Πίνακας 17. Μέσος όρος συγκεντρώσεων ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) και τυπική απόκλιση των σωματιδίων $PM_{2.5}$ στις περιοχές δειγματοληψίας.

Σημεία Δειγματοληψίας ¹	Μέσος όρος συγκέντρωσης $PM_{2.5}$ (\pm τυπική απόκλιση) σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Σχετική Τυπική Απόκλιση (% RSD)
HΘ1	15,14 \pm 1,76	11,69
HM-X2	18,04 \pm 4,31	23,92
HΔ3	17,26 \pm 4,25	24,62
HΓ4	15,36 \pm 1,52	9,92
HΠ5	17,49 \pm 1,66	9,52
HE6	15,24 \pm 3,72	24,41
HΛ7	18,38 \pm 3,84	20,89
HM8	13,91 \pm 1,37	9,85
HK9	17,39 \pm 4,46	25,65
HH10	16,53 \pm 3,28	19,85

¹ Τα αστικά σημεία HΘ1, HM-X2, HΔ3, HΓ4, HΠ5 αποτελούν σημεία με υψηλότερη κυκλοφορία, ενώ τα αστικά σημεία HE6, HΛ7, HM8, HK9, HH10 αποτελούν σημεία με χαμηλότερη κυκλοφορία

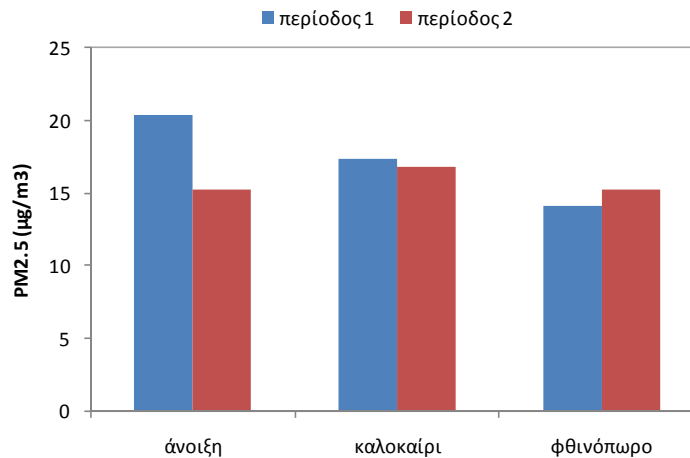
Αυτό που παρατηρείται είναι ότι δεν υπάρχει διαφορά στη συγκέντρωση σε σωματίδια ανάμεσα στα σημεία που χαρακτηρίστηκαν ως υψηλότερης κυκλοφορίας (16,66 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ μέση τιμή συγκέντρωσης $PM_{2.5}$) και στα σημεία χαμηλότερης κυκλοφορίας (16,29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ μέση τιμή συγκέντρωσης $PM_{2.5}$). Επίσης, η σχετική τυπική απόκλιση σε ορισμένα σημεία είναι υψηλότερη, όχι απαραίτητα με βάση το διαχωρισμό τους ανάλογα με τον τύπο χαρακτηρισμού τους, αλλά συγχρόνως με βάση άλλους παράγοντες, όπως η απόσταση του σημείου δειγματοληψίας με κάποια πηγή ρύπανσης (τα σημεία HE6, HΛ7, HK9 και HH10 χαρακτηρίστηκαν μεν ως αστικά σημεία με χαμηλότερη κυκλοφορία, όμως δεν απέχουν πολύ από πηγές επιβάρυνσης της αστικής ρύπανσης (κόμβοι ή κυρίως άξονες οδικού δικτύου).

Πίνακας 18. Συγκεντρώσεις ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) και μέσος όρος των σωματιδίων $\text{PM}_{2.5}$ ανά εποχή δειγματοληψίας, με βάση τον τύπο χαρακτηρισμού των σημείων δειγματοληψίας.

Σημεία Δειγματοληψίας	Συγκέντρωση $\text{PM}_{2.5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ανά Εποχή		
	Άνοιξη	Καλοκαίρι	Φθινόπωρο
Υψηλότερης Κυκλοφορίας¹			
HΘ1	15,76	13,15	16,51
HM-X2	21,52	19,38	13,21
HΔ3	21,96	16,12	13,70
HΓ4	14,70	17,10	14,28
HP5	16,56	19,42	16,51
Μέσος όρος	18,10	17,03	14,84
Χαμηλότερης Κυκλοφορίας¹			
HE6	19,49	13,69	12,55
HL7	20,98	20,20	13,97
HM8	14,78	14,62	12,33
HK9	22,39	15,92	13,84
HH10	13,63	20,09	15,85
Μέσος όρος	18,25	16,91	13,71

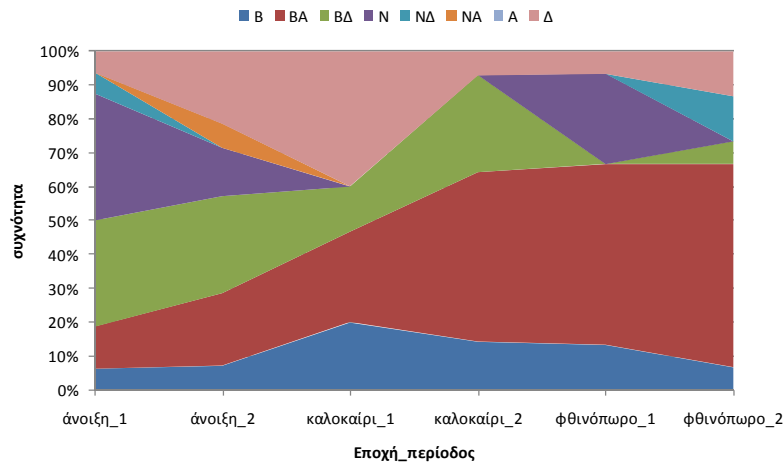
¹ Βλ. Σχήμα 18

Αυτό που διαπιστώνει λοιπόν κανείς είναι τάση για παρόμοιες μέσες τιμές συγκεντρώσεων $\text{PM}_{2.5}$, ανεξάρτητα του τύπου χαρακτηρισμού των σημείων, γεγονός που μπορεί να σημαίνει κοινές πηγές και διαδικασίες απομάκρυνσης, όπως επαναϊώρηση, διάδοση, στασιμότητα και διάφοροι άλλοι μηχανισμοί σχηματισμού σωματιδίων (Saliba et al., 2010). Επίσης, παρατηρείται παρόμοια εποχιακή τάση, ανεξάρτητα του τύπου χαρακτηρισμού των σημείων, με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις να παρατηρούνται την άνοιξη ($18,10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $18,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ για τα σημεία υψηλότερης κυκλοφορίας και χαμηλότερης κυκλοφορίας, αντίστοιχα) και ακολουθεί το καλοκαίρι ($17,03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $16,91 \mu\text{g}/\text{m}^3$ για τα σημεία υψηλότερης κυκλοφορίας και χαμηλότερης κυκλοφορίας, αντίστοιχα), ενώ οι μικρότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται το φθινόπωρο ($14,84 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $13,71 \mu\text{g}/\text{m}^3$ για τα σημεία υψηλότερης κυκλοφορίας και χαμηλότερης κυκλοφορίας, αντίστοιχα). Ενδιαφέρον όμως παρουσιάζει η διαφορετική εποχιακή τάση μεταξύ των περιόδων δειγματοληψίας στην παρούσα εργασία. Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, λόγω του περιορισμού του εξοπλισμού, τα δέκα σημεία χωρίστηκαν σε δύο περιόδους δειγματοληψίας για κάθε εποχή (περίοδος 1 και περίοδος 2 την άνοιξη, το καλοκαίρι και το φθινόπωρο). Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 30, την άνοιξη, τα πέντε σημεία που αποτελούσαν την περίοδο 1, δηλαδή τα σημεία HM-X2 (Υ.Κ.), HΔ3 (Υ.Κ.), HE6 (Χ.Κ.), HL7 (Χ.Κ.) και HK9 (Χ.Κ.) εμφάνισαν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σωματιδίων $\text{PM}_{2.5}$ (μέση τιμή συγκέντρωσης: $20,36 \mu\text{g}/\text{m}^3$), απ' ό,τι τα υπόλοιπα πέντε σημεία (μέση τιμή συγκέντρωσης: $15,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$), που αποτελούσαν την περίοδο 2, δηλαδή τα σημεία HΘ1 (Υ.Κ.), HΓ4 (Υ.Κ.), HP5 (Υ.Κ.), HM8 (Χ.Κ.) και HH10 (Χ.Κ.). Το παραπάνω ενδέχεται να οφείλεται σε πολλούς παράγοντες.



Σχήμα 30. Εποχιακή διακύμανση της συγκέντρωσης των σωματιδίων $PM_{2.5}$ ανά εποχή και περίοδο δειγματοληψίας.

Ένας πιθανός παράγοντας εποχικότητας ενδέχεται να είναι η έξαρση του φαινομένου της αφρικανικής σκόνης (dust event) αυτήν την εποχή (Σχ. 31). Παρόλα αυτά, η συσχέτιση αυτή οφείλεται να εξετάζεται με προσοχή, εξαιτίας της μεγάλης μεταβλητότητας του (Glavas et al., 2008). Παρόλη τη γενική διαπίστωση, ότι υπάρχει μικρή συνεισφορά της σκόνης στις μετρήσεις των σωματιδίων $PM_{2.5}$, οι υψηλότερες τιμές που παρατηρήθηκαν την άνοιξη, μπορούν να αποδοθούν με ασφάλεια στην υψηλή συχνότητα των νότιων ανέμων αυτήν την εποχή και στο φαινόμενο της μεταφοράς σκόνης από τη βόρεια Αφρική. Η συνεισφορά της αφρικανικής σκόνης στα $PM_{2.5}$ έχει επίσης αναφερθεί για το Erdemli της Τουρκίας (Kocak et al., 2007), στην ανατολική Ισπανία (Querol et al., 2008) και στη Βυρητό (Saliba et al., 2008). Εξάλλου η Μεσόγειος επηρεάζεται συχνότατα από επεισόδια σκόνης, τα οποία ανιχνεύτηκαν, εξετάζοντας τις ρετροπορίες των αερίων μαζών που παρατηρήθηκαν το χρονικό διάστημα που πραγματοποιήθηκαν οι δειγματοληψίες, σύμφωνα με το μοντέλο NOAA's HYSPLIT (Draxtler and Rolph, 2011; Rolph, 2003). Αυτές οι τροχιές, οι οποίες ανιχνεύουν τα πακέτα αέρα πίσω στο χρόνο, χρησιμοποιούνται για την συνολικής κλίμακας κατανόηση της αέριας κυκλοφορίας και τις συναφείς μεταφορές (Louie et al., 2005). Οι τροχιές υπολογίστηκαν σε δύο διαφορετικά ύψη, 1000 και 3000 m, με ώρα άφιξης 12:00 UTC, τοπική μεσημέρι. Σε πολλές περιπτώσεις, οι τροχιές των αερίων μαζών συνέπεσαν και στα δύο ύψη, σε άλλες περιπτώσεις όμως παρέκκλιναν, το οποίο σημαίνει ότι η περιοχή δεν επηρεάζεται από τον καιρό συνοπτικά και η ταχύτητα του ανέμου ήταν γενικά χαμηλή (Glavas et al., 2008). Οι εικόνες για κάθε μια ημέρα δειγματοληψίας, με συνολικό χρόνο εκτέλεσης 120 ωρών, παρατίθενται στο Παράρτημα της παρούσας εργασίας.

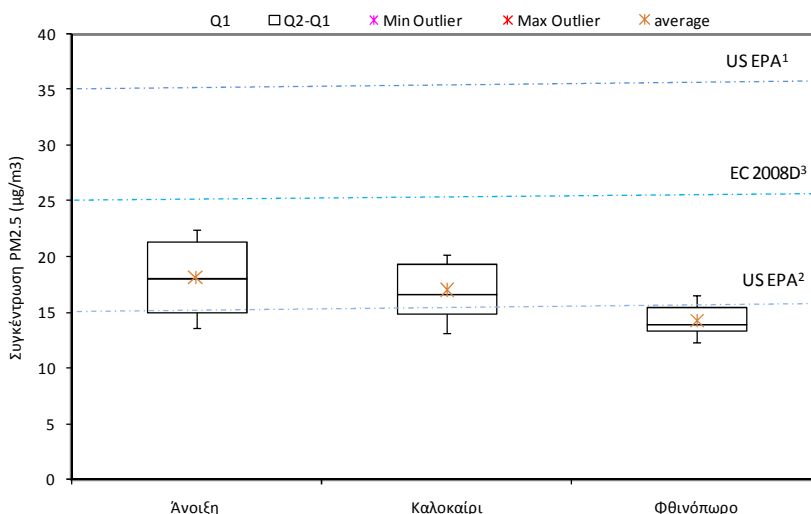


Σχήμα 31. Προέλευση αερίων μαζών τις περιόδους δειγματοληψίας.

Επιπλέον, άλλοι μετεωρολογικοί παράγοντες, όπως η ταχύτητα του ανέμου, το βάθος ανάμειξης και ο σχηματισμός ανάστροφης στοιβάδας, μπορεί να παίζουν σημαντικό ρόλο στην κατανομή των συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$ (Dongarrá et al., 2010). Παρόμοια τάση εποχικότητας εμφανίζουν και άλλες περιοχές γύρω απ' τη Μεσόγειο και αλλού, όπως στη Φινokaλιά (Gerasopoulos et al., 2007), την Αθήνα (Vasilakos et al., 2005), την Πάτρα (Glavas et al., 2008), το Κάιρο (Zakey et al., 2008), τη Βαρκελώνη (Perez et al., 2008), το Iasi της Ρουμανίας (Arsene et al., 2011) και το Palermo της Ιταλίας (Dongarrá et al., 2010).

Παρόλο που το καλοκαίρι δεν παρατηρείται μεταφορά αφρικανικής σκόνης, λόγω της εξασθένησης των νότιων ανέμων τη συγκεκριμένη εποχή, τα επίπεδα των $PM_{2.5}$ εξακολουθούν να είναι υψηλά, σε χαμηλότερα επίπεδα πάντως σε σχέση με την άνοιξη. Εξετάζοντας τη βιβλιογραφία, παρατηρήθηκε ότι στη Βηρυτό (Saliba et al., 2010) και στην Κωνσταντινούπολη (Karaca et al., 2005) εμφανίστηκαν επίσης αυξημένα επίπεδα $PM_{2.5}$ το καλοκαίρι. Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι τη συγκεκριμένη εποχή, ασθενείς άνεμοι από τη θάλασσα (αύρα) σχηματίζονται για κάποιες ώρες μετά το ηλιοβασίλεμα και αυτό οδηγεί σε αλλαγή της κατεύθυνσης του ανέμου από ανατολικούς σε δυτικούς, αλλά και αύξηση της ταχύτητάς τους, με συνέπεια την παγίδευση των ρυπαντών, καθιστώντας έτσι τα σωματίδια πλούσια σε θαλασσινό αλάτι (Saliba et al., 2010). Έτσι, αύξηση της θαλάσσιας αύρας το καλοκαίρι, οδηγεί σε αύξηση των σωματιδίων. Πράγματι, τη συγκεκριμένη εποχή παρατηρήθηκε αύξηση της ταχύτητας του ανέμου (9,1 Km/h την πρώτη περίοδο και 11,3 Km/h τη δεύτερη περίοδο δειγματοληψίας), σε σχέση με τις υπόλοιπες εποχές, ενώ μια άλλη πιθανή αιτία θα μπορούσε να είναι το φαινόμενο της επαναίωσης της σκόνης από τους δρόμους, εξαιτίας της αύξησης της ταχύτητας του ανέμου (Glavas et al., 2008).

Στην παρούσα μελέτη, ο αριθμητικός μέσος όρος των σωματιδίων $PM_{2.5}$, εκπεφρασμένος σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ είναι 16,47, με τυπική απόκλιση (s.d.) $3,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και εύρος $12,33-22,39 \mu\text{g}/\text{m}^3$, με τις μεσαίες τιμές για κάθε εποχή να είναι $18,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $16,61 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $13,91 \mu\text{g}/\text{m}^3$ αντίστοιχα, ενώ τα τεταρτημόρια τους παρουσιάζονται στο Σχήμα 32.



¹ Ημερήσιος μέσος όρος PM_{2.5} (µg/m³), ορισμένος από την αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (US EPA)

² Ετήσιος αριθμητικός μέσος όρος PM_{2.5} (µg/m³), ορισμένος από την αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (US EPA)

³ Ετήσιος αριθμητικός μέσος όρος PM_{2.5} (µg/m³), ορισμένος από την Ευρωπαϊκή Ένωση (EC Environment), σύμφωνα με την Ντιρεκτίβα 2008/50/EC, που εκδόθηκε την 21.5.2008

Σχήμα 32. Διαγράμματα τύπου Box και Whisker των σωματιδίων PM_{2.5} των αστικών σημείων δειγματοληψίας.

Επίσης παρουσιάζονται και τα μέγιστα επιτρεπτά όρια που έχουν θεσπίσει κάποιοι οργανισμοί. Τα περισσότερα των δειγμάτων της παρούσας μελέτης υπερκαλύπτουν το μέγιστο επιτρεπτό όριο της EPA για τα PM_{2.5}, που είναι τα 15 µg/m³, αφορά όμως ετήσιο μέσο όρο τιμών σε τριετή βάση, κατά την οποία δεν θα πρέπει να ξεπεραστεί το συγκεκριμένο όριο. Όσον αφορά στο όριο που έχει θεσπιστεί από την EPA για ημερήσιες μετρήσεις επιπέδων PM_{2.5} (35 µg/m³) σε περίοδο 3 ετών, κατά την οποία δεν θα πρέπει να ξεπερνά το 98% των δειγμάτων το συγκεκριμένο όριο (<http://www.epa.gov/air/criteria.html>), απέχει πολύ από το σύνολο των δειγμάτων της παρούσας εργασίας. Ανώτατο όριο για τα PM_{2.5} έχει θεσπιστεί πρόσφατα (EU, 2008) και από την Ευρωπαϊκή Ένωση (ετήσιος αριθμητικός μέσος όρος 25 µg/m³, που τίθεται σε ισχύ από 1.1.2010 σαν τιμή στόχος και σαν οριακή τιμή από 1.1.2015), το οποίο είναι υψηλότερο σε σχέση με τις τιμές των PM_{2.5} της παρούσας εργασίας. Στον Πίνακα 19 παρατίθενται συγκεντρώσεις PM_{2.5} σε διάφορες περιοχές γύρω από τη Μεσόγειο και αλλού.

Σύμφωνα με τον Πίνακα 19, ο αριθμητικός μέσος όρος των τιμών PM_{2.5} της παρούσας εργασίας είναι λίγο χαμηλότερος από τον ετήσιο μέσο όρο που μετρήθηκε στη Φινοκαλιά (18,2 µg/m³) (Gerasopoulos et al., 2007). Παρ' όλα αυτά, στην παρούσα εργασία δεν μετρήθηκαν ακριβείς 24ωρες τιμές, όπως έγινε στη Φινοκαλιά, αλλά τιμές που αφορούν δειγματοληψίες εύρους 14 ημερών. Επίσης, το εύρος των τιμών της παρούσας εργασίας δεν καλύπτει τον ετήσιο μέσο όρο που μετρήθηκε στη Φινοκαλιά. Τέλος, δεν έχουν μετρηθεί τιμές που να περιλαμβάνουν μήνες με πιθανή αύξηση της συγκέντρωσης των σωματιδίων PM_{2.5} (Νοέμβριος-Φεβρουάριος) (Gerasopoulos et al., 2007) και ενδεχομένως να συνέβαλαν στην αύξηση του μέσου όρου των PM_{2.5} στο Ηράκλειο, ο οποίος είναι αρκετά

υψηλότερος σε σχέση με τον αριθμητικό ετήσιο μέσο όρο που παρατηρήθηκε στο ακρωτήριο Ρίο στην Πάτρα (Glavas et al., 2008). Πρέπει όμως να αναφερθεί ότι το συγκεκριμένο σημείο είναι αγροτικού παραλιακού υποβάθρου, 1 Km μακριά από την ακτή, 10 Km ανατολικά της Πάτρας, αραιοκατοικημένο και με μηδαμινή βιομηχανική υποδομή.

Πίνακας 19. Σύγκριση τιμών των $PM_{2.5}$ της παρούσας εργασίας με άλλες.

Τοποθεσία	Τύπος Σημείων Δειγματοληψίας	Περίοδος μελέτης	Συκέντρωση $PM_{2.5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	$PM_{2.5}/PM_{10}$	Αναφορά
Ηράκλειο	Αστικά Σημεία Υψηλότερης και Χαμηλότερης Κυκλοφορίας	03/2009- 10/2009	16,47±3,05	0,32-0,62	Παρούσα Εργασία
Φινοκαλιά	Αγροτικού Υπόβαθρου	07/2004- 07/2006	18,2 (ετήσιος μέσος όρος)	-	Gerasopoulos et al. (2007)
Πάτρα	Ημι-αγροτικού Υπόβαθρου	11/2004- 10/2005	13,9 (ετήσιος μέσος όρος)	-	Glavas et al. (2008)
Αθήνα	Αστικής Κυκλοφορίας	06/1999- 06/2000	40,2 (ετήσιος μέσος όρος)	0,45-0,62	Chaloulakou et al. (2003)
Κωνσταντινούπολη, Τουρκία	Ημιαστικού Υπόβαθρου	07/2002- 07/2003	20,8±13,6 (ετήσιος μέσος όρος)	0,46±0,12	Karaca et al. (2005)
Kocaeli, Τουρκία	Αστικο- βιομηχανικού Υπόβαθρου	05/2006- 01/2007	Καλοκαίρι: 23,5±9,7 Χειμώνας: 21,8±12,8	-	Pekey et al. (2010)
Βηρυττός, Λίβανος	Αστικού Υπόβαθρου	01/2003- 08/2007	27,63-40,95	0,32-0,57	Saliba et al. (2010)
Αθήνα	Ημιαστικού Υπόβαθρου	04/2003- 11/2003	21,1 (μέσος όρος)	-	Vasilakos et al. (2005)
Iasi, Ρουμανία	Αστικού Υπόβαθρου	01/2007- 03/2008	10,5±11,2 ¹	0,29-0,82	Arsene et al. (2011)
Palermo, Ιταλία	Αστικού Υπόβαθρου	11/2006- 02/2008	13,6-33,7	0,51-0,75	Dongarra et al. (2010)
Κάιρο, Αίγυπτος	Αστικού Υπόβαθρου	01/2001- 01/2002	55-131	0,30-0,70	Zakey et al. (2008)
Barcelona, Ισπανία	Αστικού Υποβάθρου	10/2005- 10/2006	29 (ετήσιος μέσος όρος)	0,3-1,1	Perez et al. (2008)
Ισπανία ²	Αστικού Υποβάθρου με επιρροές από τη βιομηχανία	2001-2006	20-30 (ετήσιος μέσος όρος)	-	Querol et al. (2008)
Barcelona-Madrid, Ισπανία	Αστικής Κυκλοφορίας	1999-2001	30-35 (ετήσιος μέσος όρος)	-	Querol et al. (2008)
Ισπανία ³	Αγροτικού Υποβάθρου	1999-2006	12-17 (ετήσιος μέσος όρος)	-	Querol et al. (2008)

¹ fine fraction: AED <1,5 μm

² Αφορά 11 σημεία με ποικίλες επιρροές από τη βιομηχανία: (Alcobendas, Badajoz, Barcelona, L' alcora, Cádiz, Huelva, Llodio, Puertollano, Las Palmas (Gran Canaria), Santa Cruz (Tenerife) και Tarragona)

³ Αφορά 3 σημεία: Το ημιάνυδρο Monagrega-Calanda (Ebro Basin), το υγρού περιβάλλοντος σταθμό του Bemánes (A Coruña) και το Montseny (κοντά σε κωνοφόρο δάσος, 40 Km Βορειοανατολικά της Barcelona)

Η τιμή των $PM_{2.5}$ που μετρήθηκε στη Φινοκαλιά στην παρούσα εργασία μια δεδομένη χρονική περίοδο (11,15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) συγκλίνει σχετικά στην τιμή των $PM_{2.5}$ του ακρωτηρίου Ρίο, δεδομένου ότι συγκεντρώνει χαρακτηριστικά παρόμοια με αυτά της Φινοκαλιάς (μεγάλο αστικό κέντρο 70 km δυτικά, στην κορυφή ενός λόφου, 230 m ύψος σε σχέση με το επίπεδο της θάλασσας, καμία αξιοπρόσεκτη ανθρώπινη δραστηριότητα σε

εύρος τουλάχιστον 15 Km) (Kouvarakis et al., 2000). Σε σχέση με τον ετήσιο μέσο όρο για την Αθήνα ($40,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (Chaloulakou et al., 2003), ο μέσος όρος του Ηρακλείου είναι σαφώς χαμηλότερος. Όμως, ο σταθμός της Αθήνας βρισκόταν στο κέντρο, σε δρόμο ταχείας κυκλοφορίας, σε αντίθεση με τους αυτούς του Ηρακλείου, που δεν βρίσκονταν όλοι σε παρόμοια σημεία και τα σημεία αυτά δεν είναι τόσο επιφορτωμένα όσο αυτό της Αθήνας.

Συσχετίζοντας τον μέσο όρο της παρούσας εργασίας με αυτόν της Istanbul ($20,8 \pm 13,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (Karaca et al., 2005), παρατηρεί κανείς ότι είναι χαμηλότερος, δεδομένου ότι το σημείο δειγματοληψίας για την Istanbul βρισκόταν σε ημιαστική περιοχή, μακριά από οποιαδήποτε κινητή και ακίνητη πηγή ρύπανσης (non-impacted suburban) και υπήρχαν εμφανείς διαφορές με τα χαρακτηριστικά των σημείων δειγματοληψίας της παρούσας εργασίας. Λαμβάνοντας όμως υπόψη τις συγκεντρώσεις των $\text{PM}_{2,5}$ για το Kocaeli (Pekey et al., 2010), καθώς και τον τύπο των σημείων όπου πραγματοποιήθηκαν οι δειγματοληψίες (σε σπίτια που βρίσκονταν στην πόλη με έντονη επίδραση της βιομηχανίας), μπορεί κανείς να διαπιστώσει ότι σε παρόμοιες δειγματοληπτικές συνθήκες με αυτές της παρούσας εργασίας, μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν στο Kocaeli (καλοκαίρι: $23,5 \pm 9,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, χειμώνας: $21,8 \pm 12,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Συγκεντρώσεις που πλησιάζουν αυτές της παρούσας εργασίας ($21,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ μέσος όρος) παρατηρήθηκαν σε σημείο με διαφορετικά χαρακτηριστικά από αυτά των σημείων της παρούσας εργασίας (πρόποδες του Υμηττού, προάστιο Αθηνών, 12 Km βόρεια από το κέντρο των Αθηνών, σε υψόμετρο 280 m πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας και κοντά σε δάσος από πεύκα και αειθαλή δέντρα) (Vasilakos et al., 2005). Το ίδιο συμβαίνει και σε σχέση με το Palermo της Ιταλίας ($13,6-33,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$), όπου η κατάταξη των σημείων δειγματοληψίας είναι περίπου του ίδιου τύπου με αυτά της παρούσας εργασίας, σε δρόμους υψηλής κυκλοφορίας, σε περιοχές αστικού υπόβαθρου και ημιαστικές περιοχές (περίπου 855.000 κάτοικοι), το μεγαλύτερο αστικό κέντρο της Σικελίας (Dongarrá et al., 2010).

Χαμηλότερη συγκέντρωση $\text{PM}_{2,5}$ σε σχέση με τα επίπεδα του Ηρακλείου εμφανίζει το σημείο που βρίσκεται στο Iasi της Ρουμανίας ($10,5 \pm 11,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (Arsene et al., 2011). Το σημείο εκείνο βρίσκεται στη βορειοανατολική πλευρά της χώρας και κατατάσσεται μεταξύ υψηλής κυκλοφορίας (η απόσταση από μεγάλες πηγές ρύπανσης είναι 3-10 Km) και αστικού υπόβαθρου (κάτω από 2.500 οχήματα τη μέρα σε ακτίνα 50 m).

Υψηλότερα επίπεδα $\text{PM}_{2,5}$ παρατηρούνται στην περιοχή της Βηρυττού ($27,63-40,95 \mu\text{g}/\text{m}^3$), μια πόλη 7.800 ατόμων/ Km^2 , που βρίσκεται μεταξύ των ακτών της Μεσογείου δυτικά και του "Βουνού του Λιβάνου" ανατολικά, όπου τα σημεία δειγματοληψίας βρισκόντουσαν σε μικρή απόσταση από κόμβους υψηλής κυκλοφορίας εξαιτίας εμπορικών και οικιστικών δραστηριοτήτων (Saliba et al., 2010) και ακόμα υψηλότερα στην περιοχή του Καΐρου ($55-131 \mu\text{g}/\text{m}^3$), που ο πληθυσμός του ξεπερνά τα 15 εκατομμύρια κατοίκους, οι οποίοι είναι συγκεντρωμένοι σε ακτίνα 200 Km^2 , που τη χαρακτηρίζει η παρουσία του βουνού του Moqattam ανατολικά και περιοχές με έρημο δυτικά (Zakey et al., 2008).

Τιμές συγκεντρώσεων παρόμοιες με αυτές της παρούσας εργασίας, διαπιστώνει κανείς σε διάφορες περιοχές της Ιβηρικής Χερσονήσου, όμως σε σημεία με διαφορετική ταξινόμηση από αυτήν του Ηρακλείου, δηλαδή αγροτικού και αστικού υποβάθρου ($12-17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $20-30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ αντίστοιχα), αλλά και μεγαλύτερες σε σχέση με αυτές του

Ηρακλείου, σε σημεία αστικής κυκλοφορίας (30-35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) (Querol et al., 2008) και αστικού υποβάθρου (Βαρκελώνη, 29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) (Perez et al., 2008).

7.1.2 Συμπληρωματικά σημεία

Εκτός από τις αστικές δειγματοληψίες στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, πραγματοποιήθηκαν συμπληρωματικές δειγματοληψίες. Στην περιοχή της Φινοκαλιάς (ΦΝ), που αποτελεί σημείο αγροτικού υπόβαθρου, η συγκέντρωση που μετρήθηκε όσον αφορά τα σωματίδια $\text{PM}_{2.5}$, ήταν 11,15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, ενώ στο σημείο ημιαγροτικού υπόβαθρου (ΤΑΡ), τα αντίστοιχα σωματίδια είχαν συγκέντρωση 14,93 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Παρόλο που οι συγκεντρώσεις αυτές αφορούν διαφορετικές δειγματοληπτικές περιόδους, τόσο σε σχέση με τα αστικά σημεία δειγματοληψίας, όσο και μεταξύ των συμπληρωματικών σημείων και δεν μπορεί να γίνει κάποιου είδους συσχέτιση μεταξύ τους, παρατηρεί κανείς ότι υπάρχουν διαφορές στα επίπεδα των συγκεντρώσεων, με βάση τον τύπο χαρακτηρισμού τους, με τη μικρότερη συγκέντρωση να παρατηρείται στην περιοχή της Φινοκαλιάς, ενώ παρόμοια συγκέντρωση με αυτές των αστικών σημείων την αντίστοιχη εποχή (14,84 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ και 13,71 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ αντίστοιχα) παρατηρείται στο σημείο ΤΑΡ, που αποτελεί σημείο ημιαγροτικού υπόβαθρου. Όσον αφορά το σημείο ΤΑΡ, παρατηρείται διαφορά στη συγκέντρωση σε σχέση με το σημείο ΦΝ, που οφείλεται στις διαφορετικού τύπου και έντασης πηγές εκπομπής των σωματιδίων $\text{PM}_{2.5}$.

7.2 Διερεύνηση της συσχέτισης των σωματιδίων $\text{PM}_{2.5}$, PM_{10} και $\text{PM}_{2.5-10}$ και του λόγου $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$

Έγινε προσπάθεια να ερευνηθεί η συσχέτιση μεταξύ των διαφορετικών κλασμάτων των αιωρούμενων σωματιδίων στην παρούσα εργασία. Για το σκοπό αυτό υπολογίστηκε και το κλάσμα εκείνο των σωματιδίων που η διάμετρος τους είναι από 2.5 έως 10 μm ($\text{PM}_{10} \geq \text{AED} \geq \text{PM}_{2.5}$), των οποίων οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων των αστικών σημείων παρουσιάζεται στον Πίνακα 20, όπως επίσης οι μέσες τιμές συγκεντρώσεων των PM_{10} σωματιδίων αλλά και των αντίστοιχων λόγων $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ για κάθε σημείο.

Η συσχέτιση των σωματιδίων υπολογίστηκε με τη βοήθεια του στατιστικού προγράμματος SPSS (IBM Computers Inc., version 16.0), με επίπεδο σημαντικότητας $p \leq 0,01$ (Πίνακας 21).

Πίνακας 20. Μέση τιμή συγκέντρωσης (±τυπική απόκλιση) των σωματιδίων PM₁₀ και PM_{2.5-10} (μg/m³) που παρατηρήθηκαν στα αστικά σημεία δειγματοληψίας της παρούσας εργασίας, καθώς και ο λόγος PM_{2.5}/PM₁₀ (±τυπική απόκλιση) για κάθε σημείο.

Σημεία Δειγματοληψίας	PM ₁₀ (μg/m ³) ¹	PM _{2.5-10} (μg/m ³)	PM _{2.5} /PM ₁₀
ΗΘ1 ²	38,15 (±2,45)	23,01 (±4,22)	0,40 (±0,07)
ΗΜ-Χ2 ²	36,19 (±5,77)	18,15 (±5,15)	0,50 (±0,11)
ΗΔ3 ²	37,69 (±3,65)	20,44 (±2,30)	0,45 (±0,08)
ΗΓ4 ²	35,47 (±6,28)	20,11 (±4,88)	0,44 (±0,04)
ΗΠ5 ²	37,90 (±4,66)	20,41 (±3,06)	0,46 (±0,02)
Σημεία Δειγματοληψίας	PM ₁₀ (μg/m ³) ¹	PM _{2.5-10} (μg/m ³)	PM _{2.5} /PM ₁₀
ΗΕ6 ³	28,76 (±3,90)	13,52 (±1,75)	0,53 (±0,07)
ΗΛ7 ³	39,96 (±2,49)	21,58 (±2,07)	0,46 (±0,08)
ΗΜ8 ³	31,70 (±6,74)	17,79 (±6,70)	0,45 (±0,11)
ΗΚ9 ³	36,90 (±6,44)	19,52 (±2,18)	0,47 (±0,04)
ΗΗ10 ³	35,76 (±6,98)	19,24 (±4,03)	0,46 (±0,03)

¹ Οι τιμές των συγκεντρώσεων παραχωρήθηκαν από το πρόγραμμα ESCAPE

² Αποτελούν αστικά σημεία με υψηλότερη κυκλοφορία (Υ.Κ.)

³ Αποτελούν αστικά σημεία με χαμηλότερη κυκλοφορία (Χ.Κ.)

Πίνακας 21. Συσχέτιση κατά Pearson (p<0,01) μεταξύ των κλασμάτων των σωματιδίων.

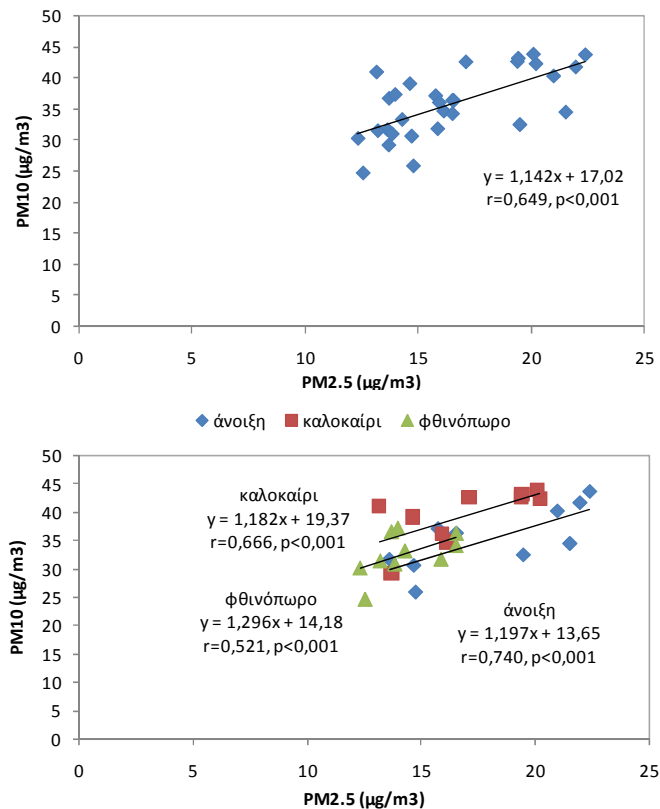
Correlations

		PM2.5	PM10	PM2.5-10
PM2.5	Pearson Correlation	1,000	,650**	,106
	Sig. (1-tailed)		,000	,288
	N	30,000	30	30
PM10	Pearson Correlation	,650**	1,000	,825**
	Sig. (1-tailed)	,000		,000
	N	30	30,000	30
PM2.5-10	Pearson Correlation	,106	,825**	1,000
	Sig. (1-tailed)	,288	,000	
	N	30	30	30,000

** . Correlation is significant at the 0.01 level (1-tailed).

Αυτό που παρατηρείται είναι μια ισχυρή συσχέτιση μεταξύ των PM_{2.5} και των PM₁₀ σωματιδίων (r=0,65, p<0,001), ενώ μεγαλύτερη συσχέτιση παρατηρείται μεταξύ των PM_{2.5-10} και των PM₁₀ (r=0,825, p<0,001). Αυτό είναι αναμενόμενο, γνωρίζοντας ότι και τα λεπτά (πρωτογενή και δευτερογενή) και τα χονδρά (επαναιώρηση της σκόνης από τους δρόμους, που αυξάνεται στα ξηρά κλίματα) σωματίδια, συσχετίζονται με τοπικές πηγές (Glavas et al., 2008).

Επίσης, έγινε προσπάθεια εποχιακής συσχέτισης μεταξύ λεπτόκοκκων και χονδρόκοκκων σωματιδίων (Σχ. 33) από την οποία συμπεραίνεται μεγαλύτερη συσχέτιση το καλοκαίρι (r=0,666, p<0,001) και την άνοιξη (r=0,740, p<0,001) (κοινή προέλευση πηγών, επαναιώρηση, επίδραση αφρικανικής σκόνης στα επίπεδα των PM_{2.5}), ενώ μέτρια συσχέτιση εμφανίστηκε το φθινόπωρο (r=0,521, p<0,06), γεγονός που υποδεικνύει ενδεχόμενη διαφοροποίηση των πηγών εκπομπής σ'αυτήν την εποχή.



Σχήμα 33. Εποχιακή συσχέτιση των σωματιδίων PM_{2.5} και PM₁₀ (πάνω: συνολικά, κάτω: ανά εποχή δειγματοληψίας).

Η εξέταση του λόγου PM_{2.5}/PM₁₀ είναι πολύ σημαντική, καθώς υψηλές τιμές χαρακτηρίζουν αέρια σωματιδιακή ρύπανση εξαιτίας εκπομπών από οχήματα και δευτερογενών σωματιδίων, που σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα. Από την άλλη, μικρότερες τιμές στο λόγο, σχετίζονται με εκπομπές σκόνης και επαναιώρησης (EPA, 2001).

Το εύρος των τιμών του λόγου PM_{2.5}/PM₁₀ στην παρούσα εργασία κυμαίνεται από 0,32-0,62 (Πίν. 20), όταν το αντίστοιχο που αφορά σημεία αστικού υποβάθρου και αστικής κυκλοφορίας κυμαίνεται μεταξύ 0,42-0,82 (UNEP/WHO, 2006). Ο ετήσιος δε μέσος όρος, που αφορά μεγάλο αριθμό αστικών και ημιαγροτικών περιοχών στις ΗΠΑ, κυμαίνεται μεταξύ 0,3-0,7 (EPA, 2001). Αντίστοιχο εύρος τιμών με αυτό της παρούσας εργασίας βρέθηκε στη Βυρηττό (0,32-0,57) (Saliba et al., 2010), στο Κάιρο (0,30-0,70) (Zakey et al., 2008), ενώ ελάχιστα μεγαλύτερα βρέθηκαν τα εύρη για το Palermo (0,51-0,75) (Dongarrá et al., 2010) και την Αθήνα (0,45-0,62) (Chaloulakou et al., 2003). Παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη τιμή του λόγου PM_{2.5}/PM₁₀ για την Αθήνα είναι ίδια με την αντίστοιχη της παρούσας εργασίας. Στο Iasi της Ρουμανίας, ο λόγος λαμβάνει εύρη από 0,29-0,82 (Arsene et al., 2011), ενώ στη Βαρκελώνη παρατηρήθηκε μεγαλύτερο εύρος τιμών (0,3-1,1) (Perez et al., 2008). Τα συγκεκριμένα εύρη παρουσιάζουν μεγάλη μεταβλητότητα, όπως και το αντίστοιχο της παρούσας εργασίας, γεγονός το οποίο υποδηλώνει μεταβλητότητα και στη χημική σύσταση των αερολυμάτων, η οποία επηρεάζεται από ποικίλες πηγές στη διάρκεια του χρόνου (φυσικές-ανθρωπογενείς). Το εύρος του συγκεκριμένου λόγου στα αστικά

σημεία της παρούσας εργασίας συμφωνεί σχεδόν εξ'ολοκλήρου με τα όρια που έχουν θεσπιστεί από διεθνής οργανώσεις και φορείς (UNEP/WHO, EPA) που αναφέρθηκαν παραπάνω και αφορούν μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σε διάφορα αστικά και ημιαστικά σημεία. Εν γένει, οι τιμές στα περισσότερα σημεία κυμάνθηκαν στα ίδια περίπου επίπεδα (μέση τιμή: 0,44-0,47), ενώ σχετικά χαμηλότερη τιμή εμφάνισε το σημείο ΗΘ1 (Υ.Κ.) (μέση τιμή: 0,40), χαρακτηρίζοντας έτσι τη σωματιδιακή ρύπανση εξαιτίας εκπομπών, εκτός από τα οχήματα και από δευτερογενή σωματίδια, από σκόνη και επαναιώρηση, ενώ οι υψηλότερες τιμές του λόγου $PM_{2.5}/PM_{10}$ παρουσιάστηκαν στα σημεία ΗΜ-Χ2 (Υ.Κ.) (μέση τιμή: 0,50) και ΗΕ6 (Χ.Κ.) (μέση τιμή: 0,53), υποδεικνύοντας έτσι το δευτερογενή σχηματισμό σωματιδίων έναν από τους κύριους παράγοντες εκπομπής τους (EPA, 2001). Παρόλα αυτά, οι συγκεκριμένες διαφορές στις τιμές του λόγου που αφορούν τα αστικά σημεία της παρούσας εργασίας δεν είναι μεγάλες, επομένως ο επιμέρους χαρακτηρισμός των πηγών εκπομπής των σωματιδίων σε καθένα τέτοιο σημείο θα μπορούσε να είναι επισφαλής.

7.3 Επίδραση της ταχύτητας του ανέμου στα επίπεδα των σωματιδίων

Ένας άλλος σπουδαίος παράγοντας που ελέγχει τα επίπεδα των σωματιδίων είναι η ταχύτητα του ανέμου. Υψηλές ταχύτητες σχετίζονται αρνητικά με τις τιμές των αιωρούμενων σωματιδίων σε μεγάλα αστικά κέντρα (Chalounakou et al., 2003; Glavas et al., 2008). Στην παρούσα εργασία παρατηρείται μια ελαφριά αρνητική συσχέτιση ($r=-0,176$, $p<0,44$) των σωματιδίων $PM_{2.5}$ με τις καταγραφείσες ταχύτητες ανέμου κατά την ίδια περίοδο, πρέπει όμως να τονιστεί ότι για την περαιτέρω εμπέδωση του παραπάνω συμπεράσματος, χρειάζονται περισσότερα δεδομένα, καθώς ο συντελεστής r εμφάνισε μεγάλη τιμή και το συμπέρασμα κρίνεται στατιστικά μη σημαντικό. Κάτω από περιπτώσεις όπου επικρατούν ξηρές συνθήκες, σαν αυτές που επικρατούσαν και στα υπό εξέταση σημεία της παρούσας εργασίας, μπορεί κανείς να εγείρει αντιρρήσεις, παρόλα αυτά όσο αυξάνεται η ταχύτητα του ανέμου, τόσο αυξάνεται η επαναιώρηση του εδάφους, η οποία σχετίζεται με την αύξηση των επιπέδων των αιρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα (Glavas et al., 2008).

7.4 Συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα

7.4.1 Αστικά σημεία

Ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων, το εύρος, καθώς και η τυπική απόκλιση των μελών ΠΑΥ, που ανιχνεύτηκαν στα σωματίδια $PM_{2.5}$ που λήφθηκαν στην παρούσα εργασία, παρουσιάζονται στον Πίνακα 22. Η μέση συγκέντρωση τους ήταν $0,635 \text{ ng/m}^3$, με τυπική απόκλιση $0,258 \text{ ng/m}^3$ και το εύρος τους κυμάνθηκε από $0,159 \text{ ng/m}^3$ {στο σημείο ΗΕ6 (Χ.Κ.) το καλοκαίρι} έως $1,210 \text{ ng/m}^3$ {στο σημείο ΗΠ5 (Υ.Κ.) το φθινόπωρο}. Τα αφθονότερα μέλη

ήταν το BghiP ($0,134 \pm 0,064 \text{ ng/m}^3$), το BbF ($0,091 \pm 0,039 \text{ ng/m}^3$), το IP ($0,086 \pm 0,049 \text{ ng/m}^3$) και το BeP ($0,068 \pm 0,030 \text{ ng/m}^3$), ενώ μέλη με μικρότερο μοριακό βάρος (Fluo, Py, An και Phe, με συγκεντρώσεις $0,026 \pm 0,011 \text{ ng/m}^3$, $0,026 \pm 0,012 \text{ ng/m}^3$, $0,002 \pm 0,001 \text{ ng/m}^3$ και $0,013 \pm 0,006 \text{ ng/m}^3$ αντίστοιχα) παρουσίαζαν σταθερά μικρότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με τα αντίστοιχα μεγαλύτερου μοριακού βάρους.

Πίνακας 22. Μέση τιμή συγκεντρώσεων (±τυπική απόκλιση) και εύρος τιμών (ng/m^3) των ΠΑΥ στα αστικά σημεία δειγματοληψίας.

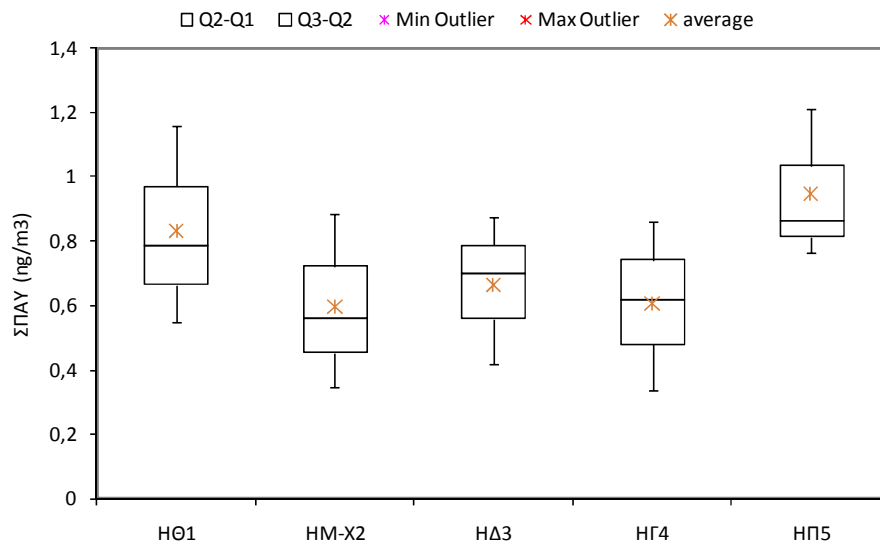
Μέλος ΠΑΥ	Μέση Συγκέντρωση σε ng/m^3 (±τυπική απόκλιση)	Εύρος Τιμών (ng/m^3)
Phe	0,013±0,006	0,003-0,028
An	0,002±0,001	0,001-0,005
C1-Phe	0,002±0,001	0,001-0,004
C2-Phe	0,001±0,001	0,001-0,004
C3-Phe	0,002±0,001	0,001-0,004
C4-Phe	0,001±0,001	0,001-0,003
3.6 DMP	0,001±0,001	0,001-0,004
2.6 DMP	0,001±0,001	0,001-0,003
2.7 DMP	0,001±0,001	0,001-0,003
1.3/2.10/3.9/3.10 DMP	0,001±0,001	0,001-0,003
1.6/2.9 DMP	0,002±0,001	0,001-0,004
Fluo	0,026±0,011	0,006-0,044
1.7 DMP	0,001±0,001	0,001-0,002
2.3 DMP	0,002±0,001	0,001-0,004
1.9/4.9 DMP	0,001±0,001	0,001-0,003
1.8 DMP	0,001±0,001	0,001-0,002
Py	0,026±0,012	0,006-0,049
C1-202	0,003±0,001	0,001-0,005
C1-202	0,002±0,001	0,001-0,006
C1-202	0,002±0,001	0,001-0,004
Ret	0,003±0,001	0,001-0,004
4H-Cy	0,012±0,006	0,003-0,025
BaA	0,022±0,008	0,008-0,042
Chr	0,034±0,018	0,012-0,089
BbF	0,091±0,039	0,024-0,198
BkF	0,034±0,017	0,008-0,063
BeP	0,068±0,030	0,021-0,126
BaP	0,026±0,012	0,006-0,056
Per	0,005±0,003	0,001-0,018
Anthr	0,028±0,016	0,005-0,087
IP	0,086±0,049	0,020-0,218
DBA	0,005±0,004	0,002-0,018
BghiP	0,134±0,064	0,032-0,291
Cor	0,011±0,007	0,003-0,026
ΣΠΑΥ	0,635±0,258	0,159-1,210

Επιχειρώντας μια σύγκριση των συγκεντρώσεων ΠΑΥ μεταξύ των αστικών σημείων δειγματοληψίας με βάση τον τύπο χαρακτηρισμού τους, παρατηρείται ότι στα σημεία υψηλότερης κυκλοφορίας (Υ.Κ.) (Πίν. 23 και Σχ. 34), τα εύρη των συγκεντρώσεων, καθώς και οι μέσες τιμές (μέση τιμή συγκέντρωσης ΣΠΑΥ στα σημεία Υ.Κ.: $0,730 \text{ ng/m}^3$) είναι εν γένει μεγαλύτερες σε σχέση με τα αντίστοιχα σημεία χαμηλότερης κυκλοφορίας (Χ.Κ.) (μέση τιμή συγκέντρωσης ΣΠΑΥ στα σημεία Χ.Κ.: $0,543 \text{ ng/m}^3$) (Πίν. 24 και Σχ. 35). Ο μέσος όρος συγκεντρώσεων των ΣΠΑΥ στο σημείο ΗΘ1 (Υ.Κ.) είναι $0,831 \text{ ng/m}^3$, ενώ το αντίστοιχο εύρος της συγκέντρωσης κυμαίνεται από $0,548-1,159 \text{ ng/m}^3$. Μικρότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται στο σημείο ΗΜ-Χ2 (Υ.Κ.), στο οποίο ο μέσος όρος του είναι

0,598 ng/m³ και το εύρος τους κυμαίνεται από 0,348-0,886 ng/m³. Η μικρή αυτή διαφορά μεταξύ των δύο σημείων έγκειται πιθανώς στην απόσταση του κάθε σημείου δειγματοληψίας με τις πιθανές πηγές εκπομπών των ΠΑΥ (Park et al., 2002; Tang et al, 2005), καθώς και στη ένταση αυτών των πηγών (Tsarakis and Stephanou, 2005). Υψηλότερη μέση συγκέντρωση ΣΠΑΥ σε σχέση με το σημείο ΗΜ-Χ2 (Υ.Κ.), παρουσίασε το σημείο ΗΔ3 (Υ.Κ.), με τιμή 0,665 ng/m³ και εύρος που κυμαίνεται μεταξύ 0,418 ng/m³ και 0,876 ng/m³, ενώ μικρότερη σε σχέση με τα σημεία ΗΘ1(Υ.Κ.) και ΗΔ3 (Υ.Κ.), αλλά παρόμοια σε σχέση με το σημείο ΗΜ-Χ2 (Υ.Κ.), παρουσιάζει το σημείο ΗΓ4 (Υ.Κ.), με μέση τιμή 0,608 ng/m³ και το εύρος των συγκεντρώσεων του να κυμαίνεται από 0,339-0,862 ng/m³. Μεγαλύτερη μέση συγκέντρωση, σε σχέση, όχι μόνο με αυτό το σημείο, αλλά με το σύνολο των αστικών σημείων που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, παρουσιάζει το ΗΠ5 (Υ.Κ.) (0,946 ng/m³, εύρος τιμών από 0,765 έως 1,210 ng/m³), γεγονός που οφείλεται στην εντονότερη επιρροή των πηγών εκπομπής των ΠΑΥ, την μικρότερη απόσταση του σημείου δειγματοληψίας με αυτές τις πηγές και την άμεση επαφή του με αυτές, χωρίς κάποιο εμπόδιο να παρεμβάλλεται (Park et al., 2002).

Πίνακας 23. Μέση τιμή συγκεντρώσεων ΣΠΑΥ (ng/m³) των αστικών σημείων υψηλότερης κυκλοφορίας (ΗΘ1, ΗΜ-Χ2, ΗΔ3, ΗΓ4, ΗΠ5) ανά εποχή δειγματοληψίας.

Εποχή δειγματοληψίας	ΗΘ1	ΗΜ-Χ2	ΗΔ3	ΗΓ4	ΗΠ5
	ΣΠΑΥ (ng/m ³)				
Άνοιξη	0,785	0,886	0,876	0,622	0,863
Καλοκαίρι	0,548	0,348	0,418	0,339	0,765
φθινόπωρο	1,159	0,561	0,702	0,862	1,210
Μέσος όρος	0,831±0,308	0,598±0,271	0,665±0,231	0,608±0,262	0,946±0,233



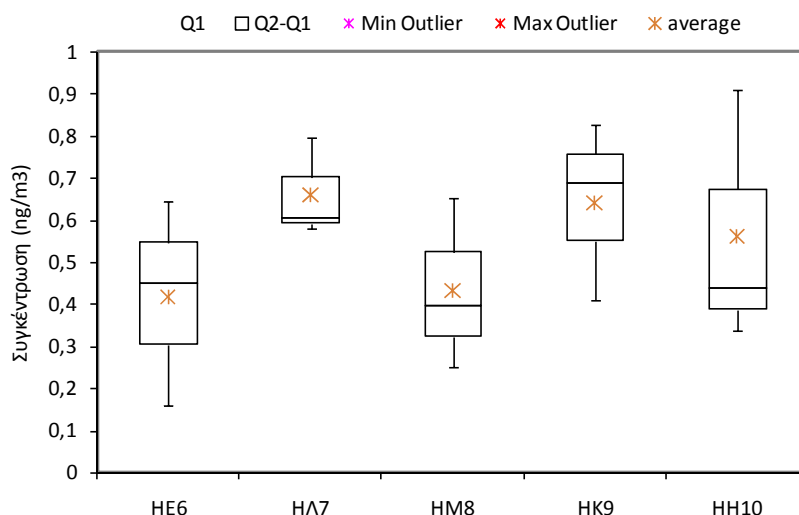
Σχήμα 34. Διαγράμματα τύπου Box και Whisker των αστικών σημείων υψηλότερης κυκλοφορίας (ΗΘ1, ΗΜ-Χ2, ΗΔ3, ΗΓ4, ΗΠ5) όσον αφορά τη συγκέντρωση των ΣΠΑΥ (ng/m³).

Όπως ειπώθηκε παραπάνω, σε σχέση με τα αστικά σημεία υψηλότερης κυκλοφορίας (Υ.Κ.), τα αντίστοιχα σημεία χαμηλότερης κυκλοφορίας (Χ.Κ.) παρουσιάζουν σχετικά μικρότερες συγκεντρώσεις ΣΠΑΥ, εκτός από τα σημεία ΗΛ7 (Χ.Κ.) και ΗΚ9 (Χ.Κ.), των οποίων η μέση τιμή συγκέντρωσης του ΣΠΑΥ είναι εφάμιλλες σημείων Υ.Κ., όπως για

παράδειγμα του ΗΔ3 (Υ.Κ.), ΗΜ-Χ2 (Υ.Κ.) και ΗΓ4 (Υ.Κ.), που ενδέχεται να οφείλεται στη μεγαλύτερη ένταση των πηγών εκπομπής των ΠΑΥ που παρουσιάζουν τα σημεία αυτά σε σχέση με τα υπόλοιπα της ίδιας κατηγορίας (Χ.Κ.). Το σημείο ΗΛ7 (Χ.Κ.) παρουσιάζει μέση τιμή συγκέντρωσης ΣΠΑΥ 0,660 ng/m³ και εύρος τιμών από 0,579 ng/m³ μέχρι 0,797 ng/m³ (Σχ. 35). Το σημείο ΗΚ9 (Χ.Κ.) εμφανίζει παρόμοια μέση συγκέντρωση με το ΗΛ7 (0,642 ng/m³), με εύρος τιμών από 0,441 έως 0,827 ng/m³. Το σημείο ΗΜ8 (Χ.Κ.) εμφανίζει μέση τιμή συγκέντρωσης ΣΠΑΥ 0,432 ng/m³ (εύρος τιμών: 0,252-0,652 ng/m³), παρόμοια με αυτήν του σημείου ΗΕ6 (Χ.Κ.) (0,418 ng/m³ με εύρος τιμών: 0,159-0,647 ng/m³).

Πίνακας 24. Μέση τιμή συγκέντρωσης ΣΠΑΥ (ng/m³) των αστικών σημείων χαμηλότερης κυκλοφορίας (ΗΕ6, ΗΛ7, ΗΜ8, ΗΚ9, ΗΗ10) ανά εποχή δειγματοληψίας.

Εποχή δειγματοληψίας	ΗΕ6	ΗΛ7	ΗΜ8	ΗΚ9	ΗΗ10
	ΣΠΑΥ (ng/m ³)				
Άνοιξη	0,647	0,797	0,394	0,827	0,439
Καλοκαίρι	0,159	0,579	0,251	0,411	0,339
φθινόπωρο	0,449	0,605	0,652	0,687	0,909
Μέσος όρος	0,418±0,245	0,660±0,119	0,432±0,203	0,642±0,211	0,562±0,305



Σχήμα 35. Διαγράμματα τύπου Box και Whisker των αστικών σημείων χαμηλότερης κυκλοφορίας (ΗΕ6, ΗΛ7, ΗΜ8, ΗΚ9, ΗΗ10) όσον αφορά τη συγκέντρωση των ΣΠΑΥ (ng/m³).

7.4.2 Συμπληρωματικά σημεία δειγματοληψίας

Όσον αφορά το δείγμα που λήφθηκε στη Φινοκαλιά (Πίν. 25), το οποίο αποτελεί σημείο αγροτικού υπόβαθρου, η συνολική συγκέντρωση του ήταν σαφώς χαμηλότερη σε σχέση με την μέση τιμή συγκέντρωσης των αστικών σημείων δειγματοληψίας (0,035 ng/m³). Εξαιτίας των χαμηλών εν γένει συγκεντρώσεων που ανιχνεύτηκαν στο συγκεκριμένο σημείο, δεν παρατηρήθηκαν αξιοσημείωτες διαφορές στη συγκέντρωση κάποιων μελών, όμως, όπως είναι φυσιολογικό, αφθονότερα μέλη ΠΑΥ βρέθηκαν να είναι αυτά με μεγαλύτερο μοριακό βάρος, όπως το BbF (0,005 ng/m³) ή το BghiP (0,003 ng/m³), σε σχέση με μέλη ΠΑΥ με μικρότερο μοριακό βάρος.

Για το δείγμα που λήφθηκε στην οροφή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης (Πίν. 25) και το οποίο αποτελεί σημείο ημιαγροτικού υπόβαθρου, η συνολική συγκέντρωση των ΠΑΥ ήταν 0,590 ng/m³, σαφώς υψηλότερη από αυτήν της Φινοκαλιάς, όμως μικρότερη από τη μέση τιμή των σημείων δειγματοληψίας στην πόλη την αντίστοιχη εποχή (φθινόπωρο: 0,780 ng/m³). Το προφίλ του εύρους των συγκεντρώσεων για κάθε μέλος ΠΑΥ έρχεται σε αντιστοιχία με αυτό των αστικών σημείων, όπου τα μεγαλύτερα μέλη είναι πιο άφθονα (BbF: 0,110 ng/m³, BeP: 0,077 ng/m³ και BghiP: 0,054 ng/m³) σε σχέση με τα μικρότερα (Py: 0,038 ng/m³, Fluo: 0,032 ng/m³ και Phe: 0,014 ng/m³), γεγονός που ενδέχεται να οφείλεται σε κοινές πηγές εκπομπής, διαφορετικής όμως έντασης.

Πίνακας 25. Συγκεντρώσεις ΠΑΥ (ng/m³) των συμπληρωματικών σημείων δειγματοληψίας.

Μέλος ΠΑΥ	Φινοκαλιά (ΦΝ)	Οροφή Τμ. Χημείας Π.Κ. (ΤΑΡ)
	(Συγκέντρωση σε ng/m ³)	
Phe	0,001	0,014
An	0,000	0,001
C1-Phe	0,000	0,001
C2-Phe	0,000	0,001
C3-Phe	0,000	0,002
C4-Phe	0,000	0,001
3.6 DMP	0,000	0,000
2.6 DMP	0,000	0,000
2.7 DMP	0,000	0,000
1.3/2.10/3.9/3.10 DMP	0,000	0,001
1.6/2.9 DMP	0,000	0,001
Fluo	0,003	0,032
1.7 DMP	0,000	0,000
2.3 DMP	0,000	0,000
1.9/4.9 DMP	0,000	0,000
1.8 DMP	0,000	0,000
Py	0,003	0,038
C1-202	0,000	0,000
C1-202	0,000	0,002
C1-202	0,000	0,002
Ret	0,000	0,000
4H-Cy	0,002	0,001
BaA	0,001	0,026
Chr	0,003	0,060
BbF	0,005	0,110
BkF	0,002	0,041
BbjkF	0,000	0,002
BeP	0,003	0,077
BaP	0,002	0,033
Per	0,001	0,004
Anthr	0,001	0,025
IP	0,002	0,047
DBA	0,001	0,001
BghiP	0,003	0,054
Cor	0,001	0,010
ΣΠΑΥ	0,035	0,590

Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις της παρούσας εργασίας με αυτές από άλλες μελέτες (Πίν. 26), παρατηρείται μια σχετική προσέγγιση, οφείλει όμως κανείς να παρατηρήσει ότι η διαφορά στον τρόπο δειγματοληψίας, στο είδος των σωματιδίων και στον τρόπο ανάλυσης παίζει σημαντικό ρόλο (Τσαπάκης, 2003; Wang et al., 2007).

Σε προηγούμενη μελέτη που πραγματοποιήθηκε στην ίδια πόλη (Tsarakis and Stephanou, 2005), αναφέρονται μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (3,2-44,9 ng/m³), αυτές όμως αφορούν ολικά αιωρούμενα σωματίδια (Total Suspended Particles, TSP). Σε μια περιοχή της Αθήνας (Ζωγράφου), σε δείγματα PM_{2.5} που λήφθηκαν το Μάρτιο, παρατηρήθηκε μικρή απόκλιση, τόσο μεταξύ των συγκεντρώσεων ΣΠΑΥ (0,47-2,73 ng/m³), όσο μεταξύ των μελών ΠΑΥ (Κοπανάκης, 2003). Παρόμοιες συγκεντρώσεις ΣΠΑΥ αναφέρθηκαν στο Κορωπί (3,2-3,76 ng/m³) από τους Vasilakos et al. (2007), παρόλο που οι αναλύσεις έγιναν σε δείγματα που συνέλεξαν TSP. Παρόμοιου τύπου σωματίδια (TSP) με αυτά στο Κορωπί, αναλύθηκαν και στην ευρύτερη περιοχή της Κοζάνης (Kalaitzoglou et al., 2004), με τις τιμές των συγκεντρώσεων των ΠΑΥ σε λιγότερο αστικές περιοχές να είναι περίπου ίδιες με αυτές της παρούσας εργασίας, στην ίδια μελέτη όμως παρατηρείται σε μια αστική περιοχή μεγαλύτερη συγκέντρωση ΣΠΑΥ, παρόλα αυτά αφορά δείγμα που λήφθηκε χειμώνα. Αξίζει σε αυτό το σημείο να αναφερθεί ότι στην παρούσα εργασία δε λήφθηκαν χειμερινά δείγματα, τα οποία αναμένεται να είναι περισσότερο επιβαρυμένα.

Πίνακας 26. Συνολική συγκέντρωση (ng/m³) ΣΠΑΥ και επιλεγμένων ΠΑΥ σε διάφορες αστικές περιοχές.

Περιοχή (χρόνος δειγματοληψιών)	Σωματίδια	Phe	Py	BaP	BghiP	ΣΠΑΥ	Αναφορά
						(αριθμός ΠΑΥ)	
Συγκέντρωση σε ng/m ³							
Ηράκλειο (2009)	PM _{2.5}	0,013 (0,003- 0,028)	0,026 (0,006- 0,049)	0,026 (0,006- 0,056)	0,134 (0,032- 0,291)	0,159- 1,210 (35)	Παρούσα εργασία
Ζωγράφου, Αθήνα (2005)	PM _{2.5}	0,037	0,046	0,023	0,174	0,47-2,73 (35)	Κοπανάκης (2005)
Ηράκλειο (2000-2002)	TSP	0,03- 0,39	0,07- 0,78	0,11-3,07	0,37- 13,13	3,2-44,9 (38)	Tsarakis and Stephanou (2005)
Κορωπί (2003)	TSP	0,12- 0,13	0,17- 0,19	0,21-0,25	0,34- 0,38	3,08-3,21 (14)	Vasilakos et al. (2007)
Κοζάνη (2001)	TSP	0,07-0,2	0,07- 0,52	0,02-0,82	0,05- 1,42	0,52-10,3 (13)	Kalaitzoglou et al. (2004)
Izmir (2004)	TSP	1-1,9	1,4-3,1	0,7-3,1	0,9-3,4	12,3-34,5 (14)	Demircioglu et al. (2011)
Toulouse (2006)	PM ₁₀	2,7	1,6	0,7	1,1	0,06-4,57 (16)	Dejean et al. (2009)
Grenoble (2000)	PM _{2.5}	0,038	0,043	0,067	0,269	0,13-1,67	Zmirou et al. (2000)
Bechtoldswiler (2006-2007)	PM ₁₀	0,005- 0,21	0,033- 2,3	0,021-2,5	0,004- 2,3	0,4-25,8 (21)	Aynul Bari et al. (2009)
Bari, Ιταλία (2005-2006)	PM ₁₀	-	-	-	-	0,52-14,76	Amodio et al. (2009)
Μόναχο, Γερμανία (2001-2002)	PM _{2.5} -TSP	-	-	0,05-0,28	-	0,8-5 (12)	Schauer et al. (2008)
Λονδίνο & Birmingham (2005-2007)	PM _{2.5}	-	-	0,07&0,24	-	2,09&3,59 (16)	Saborit et al. (2009)
Atlanta (2004)	PM _{2.5}	0,032	0,048	0,128	0,25	0,38-6,85 (28)	Li et al. (2009)
San Joaquin (2006-2007)	PM _{1,8}	-	-	-	-	0,01-0,29 (23)	Ruehl et al. (2011)
Yorkville (2005-2006)	PM _{2.5}	-	-	-	-	0,61-5,73	Yan et al. (2009)
Denver (2006)	PM _{2.5}	-	-	-	-	0,06-3,2 (16)	Dutton et al. (2010)

Ontario (2001-2002)	TSP	<MDL- 0,3	0,033- 0,05	<MDL-2,4	0,021- 2,4	0,011-15 (12)	Su et al. (2006)
Araraquara (2008-2009)	PM _{2,5}	0,036- 0,046	0,046- 0,38	0,017-0,19	0,13- 0,56	0,99-3,3 (13)	Silva et al. (2010)
Harbin (2009)	TSP	7,5	6,8	2,45	2,15	0,8-152,8 (16)	Ma et al. (2010)
Taishan (2008)	PM _{2,5}	0,68	0,71	0,44	0,38	6,88 (15)	Li et al. (2010)
Quingdao (2005)	PM _{2,5}	-	-	-	-	11,5-263 (16)	Guo et al. (2009)
Beijing (2001-2002)	PM _{2,5}	-	-	-	-	8,4-22,9 (26)	Huang et al. (2006)

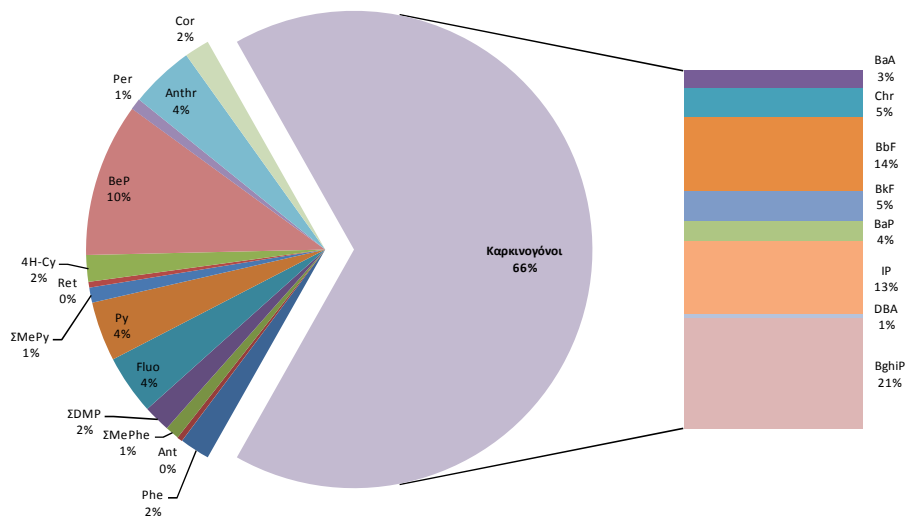
Στο Izmir της Τουρκίας, οι συγκεντρώσεις, τόσο του ΣΠΑΥ (12,3-34,5 ng/m³), όσο και μερικών μελών τους (Phe: 1-1,9 ng/m³, Py: 1,4-3,1 ng/m³, BaP: 0,7-3,1 ng/m³ και BghiP: 0,9-3,4 ng/m³) ήταν έως και 10 φορές μεγαλύτερες σε σχέση με αυτές της παρούσας εργασίας (Demircioglu et al., 2011). Σε αντίθεση με τα παραπάνω, παρόμοιες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν στην πόλη Grenoble στη Γαλλία (Zmirou et al., 2000), με συγκέντρωση ΣΠΑΥ 0,13-1,67 ng/m³ σε σωματίδια PM_{2,5} και στην Toulouse (Dejean et al., 2009), με αντίστοιχες συγκεντρώσεις 0,06-4,57 ng/m³ σε σωματίδια PM₁₀. Στο Μόναχο, παρόμοιες συγκεντρώσεις ΣΠΑΥ (0,8-2,9 ng/m³) σε PM_{2,5} παρατηρήθηκαν σε περιοχές στα περίχωρα της πόλης, όπως και όσον αφορά τη συγκέντρωση του BaP (0,05 ng/m³), ενώ στις αστικές περιοχές της πόλης οι συγκεντρώσεις των ΣΠΑΥ έφταναν από 1,9 έως 5 ng/m³ (Schauer et al., 2008) και του BaP περίπου 0,28 ng/m³, μια τάξη δηλαδή μεγέθους μεγαλύτερη από τη μέση τιμή που αφορά στην παρούσα εργασία. Στο Λονδίνο και το Birmingham, η μέση τιμή των ΣΠΑΥ παρατηρήθηκε να είναι 2,09 ng/m³ και 3,59 ng/m³ αντίστοιχα, τιμές που αφορούσαν περίοδο δειγματοληψιών δύο χρόνων (2005-2007). Αντίστοιχα, η μέση τιμή συγκέντρωσης για το BaP ήταν 0,07 ng/m³ και 0,24 ng/m³ για τις δύο περιοχές (Saborit et al., 2009). Στην Atlanta των ΗΠΑ, παρατηρήθηκαν διπλάσιες περίπου συγκεντρώσεις για τα μικρότερα μέλη ΠΑΥ (Phe: 0,032 ng/m³, Py: 0,048 ng/m³), αλλά και για τα μεγαλύτερα μέλη (BaP: 0,128 ng/m³, BghiP: 0,25 ng/m³). Η συγκέντρωση των ΣΠΑΥ κυμάνθηκε μεταξύ 0,38 και 6,85 ng/m³, τιμές σχετικά παρόμοιες με αυτές της παρούσας εργασίας (Li et al., 2009). Στο Denver, οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις κυμαίνονταν από 0,06-3,2 ng/m³ (Dutton et al., 2010). Παρόμοιες συγκεντρώσεις ΣΠΑΥ (0,61-5,73 ng/m³) παρατηρήθηκαν και στο Yorkville της πολιτείας Georgia (Yan et al., 2009), ενώ χαμηλότερες (0,01-0,29 ng/m³) ήταν στο San Joaquin της Καλιφόρνια (Ruehl et al., 2011). Στην Araraquara της Βραζιλίας, μια πόλη κοντά στο Sao Paulo με έντονη γεωργική δραστηριότητα, χαρακτηριστική για την καύση εκτάσεων από ζαχαροκάλαμα, βρέθηκε ότι η συγκέντρωση ΣΠΑΥ κυμαινόταν από 0,99-3,3 ng/m³, με τις συγκεντρώσεις των επιμέρους ΠΑΥ να βρίσκονται στα ίδια σχεδόν επίπεδα την περίοδο αγρανάπαυσης (BaP: 0,017 ng/m³ και BghiP: 0,13 ng/m³) με αυτά της παρούσας εργασίας (Silva et al., 2010). Πολύ μεγαλύτερες παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των ΣΠΑΥ στο Quingdao (11,5-263 ng/m³) και το Πεκίνο της Κίνας (8,4-22,4 ng/m³), ενώ σε σχέση με άλλες πόλεις της Κίνας, μικρότερο μέσο όρο συγκέντρωσης ΣΠΑΥ εμφανίζεται στο Taishan (6,88 ng/m³), σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες (Guo et al., 2009; Huang et al., 2006; Li et al., 2010).

Στις περισσότερες των μελετών που αφορούν ΠΑΥ, παρατηρήθηκε ότι το εύρος των συγκεντρώσεων, τόσο των ΣΠΑΥ, όσο και των κάθε μελών ΠΑΥ, εάν δεν επηρεάζεται

από κάποιο συγκεκριμένο λόγο, ο οποίος συνήθως και μελετάται, επηρεάζεται έντονα από την εποχιακή διακύμανση και τις έντονες πολλές φορές μετεωρολογικές μεταβολές που αυτές παρουσιάζουν.

7.5 Καρκινογόνοι ΠΑΥ

Σύμφωνα με το Διεθνή Οργανισμό Μελετών για τον Καρκίνο (International Agency for Research and Cancer, IARC, 1987), όπως επίσης και την EPA (1991), μερικά μέλη ΠΑΥ έχουν καρκινογόνο δυναμικότητα, όπως το BaP, BaA, BbF, BkF, DBA, BghiP, IP και το Chr. Τα παραπάνω μέλη ΠΑΥ έχουν οριστεί ως Καρκινογόνοι ΠΑΥ (Carcinogenic-PAHs, CANPAHs). Για να μπορεί να κανείς να ελέγξει την επίδραση των CANPAHs στα αστικά περιβάλλοντα όπως αυτό της παρούσας εργασίας, υπολογίστηκε η σχετική συγκέντρωση καθενός τέτοιου μέλους ΠΑΥ (αφορά μέσες τιμές συγκεντρώσεων) και βρέθηκε ότι η ολική συνεισφορά των CANPAHs καταλαμβάνει το 66% περίπου του ΣΠΑΥ. Οι περισσότεροι από τους CANPAHs, ειδικότερα το BghiP, BbF, IP, BkF, και Chr, βρέθηκε να έχουν σημαντικές συγκεντρώσεις στην υπό μελέτη περιοχή (Σχ. 36).



Σχήμα 36. Κατανομή (%) των μελών ΠΑΥ, με έμφαση στα μέλη με καρκινογόνο ιδιότητα.

Κατά τη διάρκεια της άνοιξης και του φθινοπώρου, εποχές που παρατηρήθηκαν οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στην παρούσα εργασία, τα επίπεδα του BaP, το οποίο χρησιμοποιείται κατά κόρον σαν ο κύριος τυπικός δείκτης καρκινογένεσης από το μείγμα των ΠΑΥ (WHO, 1987; Boström et al., 2002) κυμάνθηκαν στα 0,031 ng/m³ (μέση τιμή συγκέντρωσης και για τις δύο εποχές). Η Οδηγία της Ε.Ε. (Directive 2004/107/EC) έθεσε ετήσια μέση τιμή συγκέντρωσης-στόχο (1 ng/m³) του περιβάλλοντος αέρα, με βάση το συνολικό περιεχόμενο που κατείχε σαν συγκέντρωση στα σωματίδια PM₁₀ μέχρις ενός ημερολογιακού έτους. Παρόλο που τα επίπεδα του BaP στο αστικό περιβάλλον που μελετήθηκε είναι σαφώς χαμηλότερα από αυτά που ορίζει η Οδηγία, θα πρέπει να περιμένει κανείς μεγαλύτερα επίπεδα το χειμώνα, εξαιτίας της παρουσίας εντονότερης οικιακής

θέρμανσης, μικρότερης έντασης συνθήκες διασποράς (Baumbach, 1996), μικρότερη αποδόμηση των ΠΑΥ λόγω φωτοχημικής ή ακόμα και χημικής οξειδωσης (Kamens et al., 1989) και περισσότερες εκπομπές από άλλες ανθρωπογενείς πηγές.

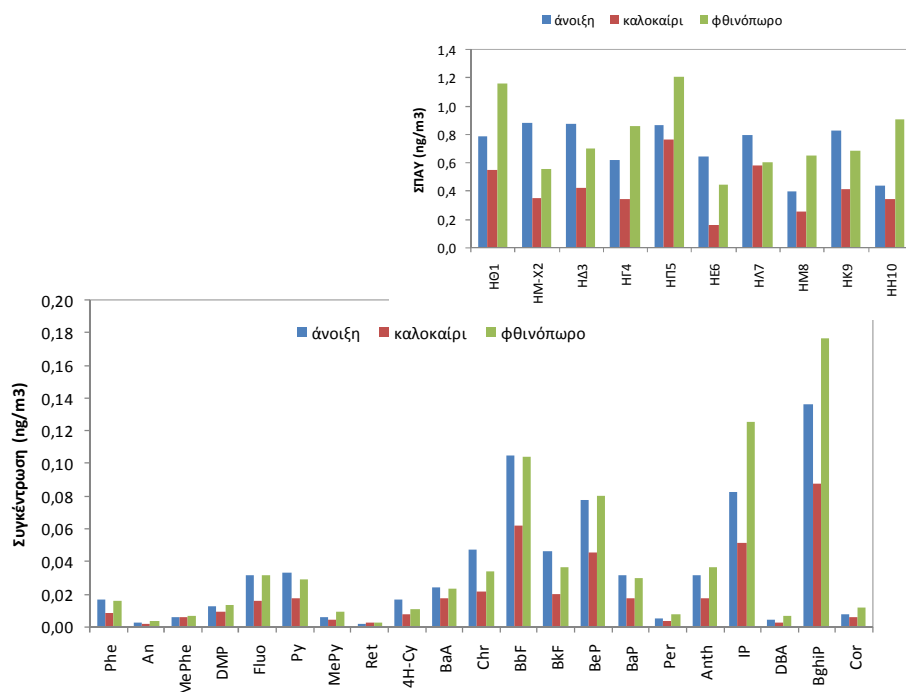
Αυτό που επίσης μπορεί να παρατηρήσει κανείς (Σχ. 36) είναι ότι, στο κλάσμα των λεπτόκοκκων σωματιδίων που μελετάται, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις των μελών ΠΑΥ ήταν το BghiP (21%), το BbF (14%) και το IP (13%), μέλη τα οποία σχετίζονται με εκπομπές από οχήματα (Ravindra et al., 2006; Fang et al., 2005; Bourotte et al., 2005), ενώ το BeP (10%), το Phe (2%) και το BkF (5%) σχετίζονται περισσότερο με πηγές από καύση λιθάνθρακα ή εν γένει καύσεις (Tian et al., 2009; Bourotte et al., 2005). Περισσότερα όμως για τις πιθανές πηγές και τις εκτιμήσεις γύρω απ' αυτές θα αναφερθούν σε επόμενη παράγραφο.

7.6 Εποχιακή διακύμανση των ΠΑΥ

Η εποχιακή διακύμανση έχει ευρέως αναφερθεί και μελετηθεί από πολλούς ερευνητές (Sanderson et al., 2004; Eiguren-Fernandez et al., 2004; Tsapakis and Stephanou, 2005; Li et al., 2006; 2009; Kong et al., 2010) και η μεταβλητότητα της φαίνεται να είναι κύρια εξαρτώμενη από τις μοναδικές κλιματικές αλλαγές και τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες στα σημεία δειγματοληψίας που μελετώνται (Sin et al., 2003). Στο Ηράκλειο, μελετήθηκαν τρεις εποχές (άνοιξη: 23/03-11/05, καλοκαίρι: 30/06-30/07 και φθινόπωρο: 10/09-14/10). Τα αποτελέσματα, όπως φαίνονται στο Σχ. 37, καταδεικνύουν ότι οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις των ΠΑΥ παρουσιάστηκαν το καλοκαίρι (μέση τιμή συγκέντρωσης: 0,416 ng/m³), ενώ υψηλότερες παρατηρήθηκαν την άνοιξη (0,714 ng/m³) και το φθινόπωρο (0,780 ng/m³). Υψηλότερες συγκεντρώσεις των ΠΑΥ την άνοιξη και το φθινόπωρο, σε αντίθεση με το καλοκαίρι, έχουν επίσης παρατηρηθεί και σε άλλες περιοχές (Eiguren-Fernandez et al., 2004; Feng et al., 2006; Perone et al., 2010; Gu et al., 2010). Χαμηλότερες θερμοκρασίες μπορούν να επηρεάσουν την κατανομή των ΠΑΥ μεταξύ της αέριας και της σωματιδιακής φάσης, με αποτέλεσμα την σχετικά μεγαλύτερη κατανομή των ΠΑΥ στη σωματιδιακή φάση. Επιπλέον, ανθρωπογενείς παράγοντες μπορούν να οδηγήσουν σε διακύμανση της συγκέντρωσης των ΠΑΥ ανάλογα με την περιοχή δειγματοληψίας (Muller et al., 1998).

Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις την άνοιξη σε σύγκριση με το φθινόπωρο, παρατηρήθηκαν στα σημεία ΗΜ-Χ2 (Υ.Κ.), ΗΔ3 (Υ.Κ.), ΗΕ6 (Χ.Κ.), ΗΛ7 (Χ.Κ.) και ΗΚ9 (Χ.Κ.), γεγονός που ενδέχεται να οφείλεται, αν εξαιρέσει κανείς τον ανθρώπινο παράγοντα και τις ανθρωπογενείς διεργασίες που αυξάνουν τα επίπεδα των ΠΑΥ, στη μεγαλύτερη κάλυψη χαμηλότερων θερμοκρασιών τη συγκεκριμένη περίοδο δειγματοληψίας. Πράγματι, όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, τα συγκεκριμένα σημεία αποτελούσαν τη δειγματοληπτική περίοδο 1, ενώ τα υπόλοιπα πέντε σημεία ΗΘ1 (Υ.Κ.), ΗΓ4 (Υ.Κ.), ΗΠ5 (Υ.Κ.), ΗΜ8 (Χ.Κ.) και ΗΗ10 (Χ.Κ.) αποτελούσαν τη δειγματοληπτική περίοδο 2 (μέση τιμή θερμοκρασίας την περίοδο 1 της άνοιξης: 13,9°C και την περίοδο 2: 16,6°C). Στα υπόλοιπα σημεία που αποτελούσαν τη δεύτερη δειγματοληπτική περίοδο, μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ΠΑΥ ανιχνεύτηκαν το φθινόπωρο, σε σύγκριση με την άνοιξη, γεγονός που ενδέχεται να

οφείλεται και στην αύξηση του μέσου όρου θερμοκρασίας την περίοδο 2 της άνοιξης, σε σχέση με την περίοδο 1 της ίδιας εποχής, αλλά σίγουρα τον κυριότερο λόγο στη συγκεκριμένη διακύμανση διαδραματίζουν οι ανθρωπογενείς εκπομπές ΠΑΥ, όπου φαίνεται να μην έχουν την ίδια ένταση μεταξύ των περιόδων αυτών. Ένα επιπρόσθετο ενδεχομένως αίτιο για την παραπάνω διαφοροποίηση ενδέχεται να είναι και η μειωμένη ένταση τους κατά τη διάρκεια της δεύτερης περιόδου της άνοιξης, εξαιτίας της ολιγόμηρης διακοπής λειτουργίας των σχολείων, λόγω θρησκευτικής γιορτής. Ίδια τάση εποχικότητας εμφάνισαν τα σημεία και όσον αφορά τα σωματίδια $PM_{2.5}$, όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο. Το παραπάνω έχει παρατηρηθεί και από τους Mantis et al. (2005), όπου για ένα συγκεκριμένο σημείο δειγματοληψίας υπήρξε μείωση της εποχικότητας σε σχέση με τα άλλα σημεία, εξαιτίας της μικρής κάλυψης, σύμφωνα με τους συγγραφείς, της ψυχρής περιόδου (13,6% έναντι 46,9-77,1% στα υπόλοιπα σημεία).



Σχήμα 37. Εποχιακή διακύμανση των ΠΑΥ (επάνω: ανά σημείο δειγματοληψίας, κάτω: ανά μέλος ΠΑΥ).

Φυσικά, το καλοκαίρι παρατηρήθηκαν οι χαμηλότερες τιμές συγκεντρώσεων των ΠΑΥ. Την καλοκαιρινή περίοδο, η αυξανόμενη θερμοκρασία, αφενός μεν θα μπορούσε να αλλάξει την κατανομή των ΠΑΥ μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης, αυξάνοντας έτσι την πίεση των ατμών των ρυπαντών που τείνουν να σχηματίσουν αερολύματα και ευνοώντας την πτητικότητα των ΠΑΥ από τη σωματιδιακή στην αέρια φάση (Feng et al., 2006; Li et al., 2009), αφετέρου αυξάνει την ατμοσφαιρική ανάμειξη, οδηγώντας σε άριστη διάλυση και διασπορά των ΠΑΥ και τελικά στη μείωση τους (Hong et al., 2007).

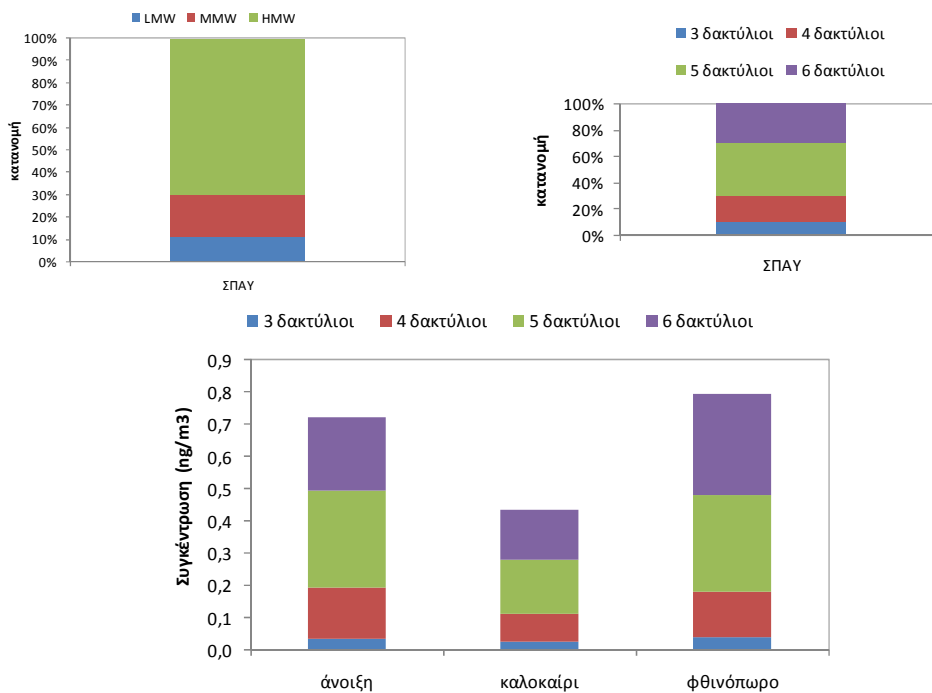
Εκτενής αναφορά για την επίδραση της μετεωρολογίας στα επίπεδα των ΠΑΥ γίνεται σε ξεχωριστή παράγραφο.

7.7 Κατανομή μεταξύ των δακτυλίων και του μοριακού βάρους των ΠΑΥ

Έγινε μια προσπάθεια ταξινόμησης των ΠΑΥ με βάση τον αριθμό των αρωματικών δακτυλίων που οδηγεί στην μελέτη του τρόπου διαμόρφωσης της κατανομής των ΠΑΥ στο κλάσμα $PM_{2.5}$ των σωματιδίων. Τα μέλη των ΠΑΥ που μελετήθηκαν μπορούν να ταξινομηθούν με βάση τον αριθμό των αρωματικών δακτυλίων τους ως ακολούθως:

- i. Τρεις Δακτύλιοι: Phe, Me-Phe, An, DMP
- ii. Τέσσερις Δακτύλιοι: Fluo, Py, Me-Py, Ret, 4H-Cy, BaA, Chr
- iii. Πέντε Δακτύλιοι: BbF, BkF, BeP, BaP, Per, Anth, DBA
- iv. Έξι Δακτύλιοι: IP, BghiP, Cor

Τα παραπάνω μέλη των ΠΑΥ μπορούν να ταξινομηθούν περαιτέρω και με βάση το μοριακό τους βάρος (Chena et al., 2009), που εξετάζεται παρακάτω.



Σχήμα 38. Συγκεντρώσεις και κατανομή (%) των ΠΑΥ με βάση τον αριθμό των δακτυλίων και το μοριακό τους βάρος (LMW: Χαμηλό Μοριακό Βάρος, MMW: Μεσαίο Μοριακό Βάρος, HMW: Υψηλό Μοριακό Βάρος).

Αυτό που μπορεί να παρατηρήσει κανείς είναι ότι τα μέλη των ΠΑΥ με 5 και 6 δακτυλίους είναι τα κυρίαρχα στο κλάσμα των σωματιδίων που εξετάζεται στην παρούσα εργασία (Σχ. 38). Συνολικά, οι ΠΑΥ με 5 και 6 δακτυλίους αποτελούν περίπου το 75% επί του συνόλου των ΠΑΥ, σε αντίθεση με εκείνους με 3-4 δακτυλίους, που αντιπροσωπεύουν περίπου το 25%, εξαιτίας της ημιπτητικής φύσεως αυτών των μελών, που κατανέμονται καλύτερα στην αέρια φάση (Mazquiarán and de Pinedo, 2007). Το παραπάνω έρχεται σε συμφωνία με τους Kong et al. (2010), Gu et al. (2010) και Jung et al. (2010), οι οποίοι κατέδειξαν ποσοστά αντίστοιχα με αυτά τα παρούσας εργασίας (76%, 67% και 79% αντίστοιχα). Από την κατανομή των ΠΑΥ με βάση την εποχή δειγματοληψίας, παρατηρεί κανείς ότι οι ΠΑΥ με 3-4 δακτυλίους είναι περισσότεροι την άνοιξη (27%), απ' ότι το καλοκαίρι (25%), και το φθινόπωρο (23%) ενώ οι ΠΑΥ με 5-6 δακτυλίους είναι περισσότεροι το φθινόπωρο (77%), απ' ότι τις υπόλοιπες εποχές (άνοιξη: 73% και καλοκαίρι: 75%) και αντικατοπτρίζει τη διαφοροποίηση της έντασης των πηγών εκπομπής μεταξύ των εποχών

δειγματοληψίας. Το ίδιο φυσικά ισχύει και όταν γίνει αναγωγή των μελών ΠΑΥ με βάση το μοριακό τους βάρος (LMW: 3 δακτυλίων ΠΑΥ, MMW: 4 δακτυλίων ΠΑΥ, HMW: 5-6 δακτυλίων ΠΑΥ).

Οι κύριες πηγές για τους ΠΑΥ με μεγάλο μοριακό βάρος (BaP, BbF, BghiP και IP) είναι τα βενζινοκίνητα επιβατικά (light-duty) οχήματα (Khalili et al., 1995; Ravindra et al., 2006), ενώ η κύρια πηγή για τα μέλη των ΠΑΥ με 3-4 δακτυλίους (Phe, Fluο, Py, BaA και Chr) είναι η καύση λιθάνθρακα, αλλά και οι εκπομπές από οχήματα βαρέων φορτίων (heavy-duty) με πετρελαιοκίνητες μηχανές (Khalili et al., 1995; Ravindra et al., 2006; Nisbet and LaGoy, 1992; Marr et al., 1999). Τα καρκινογόνα μέλη των ΠΑΥ (5-6 δακτυλίων) κυρίως σχετίζονται με τα σωματίδια εκείνα που εμπίπτουν στην περιοχή συσσώρευσης ($0,5\mu\text{m} < \text{AED} < 1,0\mu\text{m}$) (Fang et al., 2006). Σημαντικό επίσης ρόλο στην κατανομή των πηγών εκπομπών των διαφόρων μελών ΠΑΥ διαδραματίζει και η σκόνη από το δρόμο, όπου αποτελεί σημαντική πηγή συνεισφοράς (περίπου 28%) όσον αφορά τα λεπτόκοκκα σωματίδια, ενώ το ποσοστό της συνεισφοράς της φτάνει το 57% όσον αφορά τα χονδρόκοκκα σωματίδια (Manoli et al., 2002). Περισσότερο εμπειριστατωμένη όμως μελέτη των πηγών εκπομπής των ΠΑΥ γίνεται σε επόμενη παράγραφο.

7.8 Αξιολόγηση πιθανών κινδύνων για την υγεία

Η αξιολόγηση αυτή των πιθανών επιπτώσεων στην υγεία όσον αφορά τους ΠΑΥ, μπορεί να συνδεθεί έχοντας ως βάση την ισοδύναμη συγκέντρωση του BaP (BaP equivalent concentration, BaP_{eq}), η οποία υπολογίζεται για κάθε μέλος ΠΑΥ πολλαπλασιάζοντας τη συγκέντρωσή του με τον αντίστοιχο τοξικό ισοδύναμο παράγοντα (Toxic Equivalent Factor, TEF), ο οποίος αναπαριστάνει τη σχετική καρκινογόνα δραστηριότητα του αντίστοιχου ΠΑΥ, όπως αυτά συστάθηκαν από τους Nisbet και LaGoy (1992) και έχουν γίνει ευρέως αποδεκτά από πολλούς ερευνητές (Nielsen et al., 1996; Hong et al., 2007; Chang et al., 2006; Akyüz et al., 2008; Wang et al., 2006; Hien et al., 2007). Η καρκινογόνος δραστηριότητα των ΣΠΑΥ θα μπορούσε να συνδυαστεί με το σύνολο των BaP_{eq} συγκεντρώσεων ($\Sigma\text{BaP}_{\text{eq}}$) σε κάθε μέλος ΠΑΥ.

Σύμφωνα με το Διεθνές Γραφείο Ερευνών για τον Καρκίνο (International Agency for Research on Cancer, IARC 1987), τα μέλη των ΠΑΥ έχουν ταξινομηθεί ως πιθανές (ομάδα 2A) και ενδεχόμενες (ομάδα 2B) καρκινογόνες ενώσεις. Εξαιτίας της υψηλής καρκινογόνου δραστηριότητας του και της παρουσίας του στο περιβάλλον, το BaP έχει καταδειχθεί σαν δείκτης (ομάδα 1) της ανθρώπινης έκθεσης στους ΠΑΥ (Πίν. 27).

Σύμφωνα με την αξιολόγηση του κινδύνου για καρκίνο στον οισοφάγο, χρησιμοποιώντας το BaP ως δείκτη ενός γενικότερου μείγματος ΠΑΥ από εκπομπές από διάφορες πηγές (εξατμίσεις, φούρνοι από καύσεις κάρβουνου και άλλες παρόμοιες καύσεις που εκτίθενται στον περιβάλλοντα αέρα), η Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας (WHO, 1987) πρότεινε σα μονάδα κινδύνου για τον καρκίνο στο αναπνευστικό σύστημα, της τάξεως του $8,7 \times 10^{-5}$ ($8,7$ συμπληρωματική περίπτωση καρκίνου ανά 100.000 κατοίκους) ανά ng/m^3 για μακροχρόνια έκθεση σε ΠΑΥ κατά τη διάρκεια 70 ετών, αν υποθεθεί ότι ο καθένας εκτίθεται σε ένα μέσο όρο του επιπέδου μιας μονάδας BaP, συγκεντρώσεως $1\text{ ng}/\text{m}^3$.

Πίνακας 27. Τιμές έκθεσης στο ισοδύναμο BaP (BaP_{eq}) και τους καρκινογόνους ΠΑΥ (CANPAHs_{eq}).

Μέλος ΠΑΥ	Καρκινογόνος Ομάδα ^a	TEF ^b	Μ.Ο. συγκέντρωσης στο Περιβάλλον (ng/m ³)	BaP _{eq} (ng/m ³)	BaP _{eq} (%)
Phe	3	0,001	0,013	0,000	0,02
An	3	0,01	0,002	0,000	0,04
Fluo	3	0,001	0,026	0,000	0,05
Py	3	0,001	0,026	0,000	0,05
BaA	2B	0,1	0,022	0,002	3,81
Chr	2B	0,01	0,034	0,000	0,60
BbF	2B	0,1	0,091	0,009	15,88
BkF	2B	0,1	0,034	0,003	6,01
BeP	3	0,01	0,068	0,001	1,19
BaP	1	1	0,026	0,026	45,62
IP	2B	0,1	0,086	0,009	15,15
DBA	2A	1 ^d	0,005	0,005	9,23
BghiP	3	0,01	0,134	0,001	2,34
Σύνολο (ΣBaP_{eq})			0,568	0,057	100
CANPAHs_{eq}^c/ΣBaP_{eq} (%)				98,05	

^a Αφορούν την έκθεση στον άνθρωπο (Bari et al., 2010)

^b Αφορούν τιμές που υιοθετήθηκαν από τους Nisbet and LaGoy (1992)

^c CANPAHs_{eq}: BaA, BbF, BkF, BaP, IP, DBA και BghiP

^d Σύμφωνα με την EPA (1993)

Οι ισοδύναμες συγκεντρώσεις BaP_{eq} για κάθε ένα μέλος ΠΑΥ, που αφορά μέσους όρους συγκέντρωσης και για τις τρεις εποχές σε όλα τα κοινά σημεία δειγματοληψίας, φαίνονται στον Πίνακα 27. Η συνολική ατομική έκθεση σε ΠΑΥ, δηλαδή η συνολική καρκινογόνος δραστηριότητα όπως εκτιμήθηκε από το ΣBaP_{eq}, βρέθηκε να είναι 0,057 ng/m³. Αξίζει σε αυτό το σημείο να αναφερθεί ότι οι μετρήσεις που παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία αφορούν την πιθανή ανθρώπινη έκθεση σε ΠΑΥ στη σωματιδιακή φάση και ειδικότερα σε ένα συγκεκριμένο κλάσμα της (PM_{2.5}), δεν αφορά όμως την αντίστοιχη έκθεση σε ΠΑΥ στην αέρια φάση (2-3 δακτυλίων ΠΑΥ) και αυτό αποτελεί επιπλέον κίνδυνο. Όμως μπορεί να ισχυριστεί κανείς ότι δεν δύναται να αυξηθεί σε μεγάλο βαθμό ο επιπλέον κίνδυνος, διότι το ειδικό βάρος που κατέχουν τα συγκεκριμένα μέλη ΠΑΥ στο συνολικό BaP_{eq} είναι πολύ χαμηλό, εξαιτίας των πολύ χαμηλών συντελεστών TEF (0,001).

Στην παρούσα εργασία, το BaP εμφάνισε περίπου 46% συνεισφορά στα επίπεδα έκθεσης του συνολικού δυναμικού καρκινογένεσης (BaP_{eq}), ενώ η % κατανομή των καρκινογόνων ΠΑΥ (CANPAHs_{eq}) στα επίπεδα του ΣBaP_{eq} ήταν περίπου 98%. Τα άλλα μέλη ΠΑΥ που συνεισφέρουν σημαντικά στο ΣBaP_{eq} είναι φυσικά το BbF (16%), το IP (15%) και το DBA (9%). Παρόμοιες κατανομές CANPAHs_{eq} έχουν βρεθεί και σε άλλες μελέτες σε διαφορετικά περιβάλλοντα (Πίν. 28), ενώ η % κατανομή του BaP_{eq} παρουσιάζει διακυμάνσεις, ανάλογα με τα περιβάλλοντα αυτά.

Στην επαρχία Araraquara της Βραζιλίας παρατηρείται μεγάλη διακύμανση του % BaP_{eq}, ενώ τα ποσοστά των CANPAHs_{eq} κυμαίνονται από 91-98%. Στην Osaka της Ιαπωνίας, το αντίστοιχο ποσοστό κυμάνθηκε από 95-98%, ενώ αυξημένα εμφανίστηκαν και τα επίπεδα του BaP_{eq} (66-67%). Στη Φλωρεντία το 2000, τα επίπεδα του BaP_{eq} είχαν εύρος από 40 έως 50%, ενώ στο Πεκίνο το 2004, τα αντίστοιχα επίπεδα κυμάνθηκαν από 38-45%, με τα CANPAHs_{eq} να κυμαίνονται από 93-97%. Στο Liaoning της Κίνας, τα επίπεδα των CANPAHs_{eq} κυμαίνονταν μεταξύ 96-98% και το BaP_{eq} εμφάνισε ποσοστό 55-70%. Στο

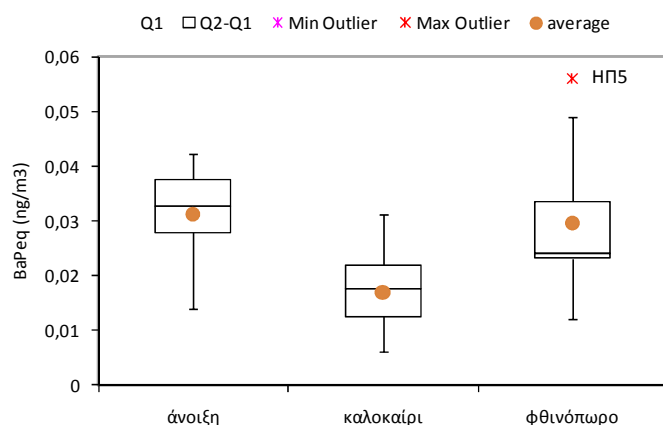
Dettenhausen της Γερμανίας τέλος, το ποσοστό των CANPAHs_{eq} ήταν 94,5%, με μεγαλύτερα όμως επίπεδα BaP_{eq} (60%) από αυτά του Ηρακλείου. Οι διαφορές αυτές που παρουσιάζονται μεταξύ των διαφόρων σημείων όσον αφορά το BaP_{eq}, ενδέχεται να οφείλονται στις έντονες διαφοροποιήσεις στα είδη και τις εντάσεις των πηγών εκπομπής των ΠΑΥ και ειδικά του BaP, όμως σημαντικός παράγοντας διαφοροποίησης αποτελεί και η επιλογή ορισμένων μελετητών να αποκλείσουν από τις μετρήσεις τους το DBA, το οποίο εμφανίζει ίδιο παράγοντα TEF με το BaP (EPA, 1993).

Πίνακας 28. Το % BaP_{eq} και CANPAHs που αφορά την παρούσα εργασία και σύγκριση με άλλες μελέτες.

Περιοχή Μελέτης	BaP _{eq} (%)	CANPAHs _{eq} / ΣBaP _{eq} (%)	Περίοδος Δειγματοληψιών	Αναφορά
Ηράκλειο	45,62	98,05	2009	Παρούσα εργασία
Dettenhausen, Γερμανία	60,05	94,32	2005-2006	Bari et al. (2010)
Araraquara, Βραζιλία	25-75	91-98	2008-2009	Silva et al. (2010)
Liaoning, Κίνα	55-70 ^a	96-98	2004-2005	Kong et al. (2010)
Osaka, Ιαπωνία	66-67 ^a	95-98	2005-2006	Hien et al. (2007)
Beijing, Κίνα	38-45	93-97	2004	Zhang et al. (2007)
Φλωρεντία, Ιταλία	40-50	-	2000	Lodovici et al. (2003)

^a Από τους υπολογισμούς έχει αποκλειστεί το DBA

Εάν εξετάσει κανείς το γίνεσθαι των δύο αυτών παραγόντων εκτίμησης του κινδύνου καρκινογένεσης στην ανθρώπινη υγεία, παρατηρεί ότι, όσον αφορά τα επίπεδα του BaP_{eq}, εμφανίζει μια σχετική εποχικότητα, αντίστοιχη με αυτή των ΠΑΥ, σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας (Σχ. 39)



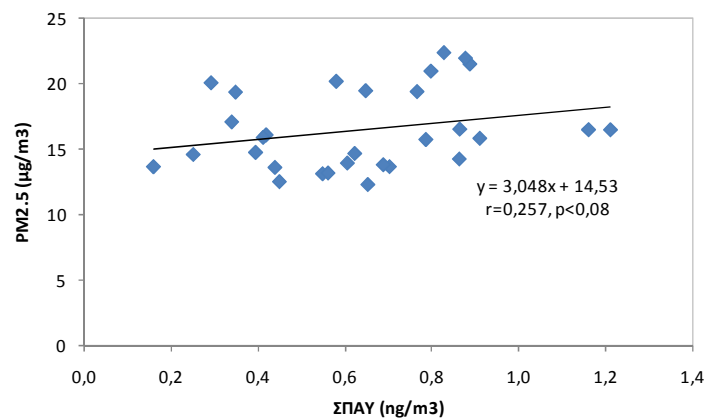
Σχήμα 39. Εποχιακή διακύμανση του BaP_{eq} (ng/m³) για όλα τα σημεία δειγματοληψίας.

Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις BaP_{eq} παρατηρούνται στα αστικά σημεία υψηλότερης κυκλοφορίας και τις τρεις εποχές δειγματοληψίας (μέση τιμή συγκέντρωσης την άνοιξη: 0,035 ng/m³, το καλοκαίρι: 0,019 ng/m³ και το φθινόπωρο: 0,035 ng/m³), σε σχέση με τα αντίστοιχα χαμηλότερης κυκλοφορίας (μέση τιμή την άνοιξη: 0,027 ng/m³, το καλοκαίρι:

0,014 ng/m³ και το φθινόπωρο: 0,024 ng/m³). Αξίζει να σημειωθεί ότι το σημείο ΗΠ5 εμφάνισε σταθερά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις BaP_{eq} και τις τρεις εποχές δειγματοληψίας, ενώ το φθινόπωρο εμφάνισε τη μεγαλύτερη τιμή συγκέντρωσης, η οποία αποτελεί και μέγιστη ακραία τιμή (max outlier), όπως μπορεί κανείς να διαπιστώσει και στο Σχήμα 39. Όσον αφορά το σύνολο των CANPAHs_{eq}, όλα τα σημεία παρουσίασαν αυξημένα ποσοστά, κοντά στο 97-99% του ΣBaP_{eq}, με μέσο όρο ποσοστού 97,93%. Το ίδιο παρατηρήθηκε από τους Kong et al. (2010) σε διάφορα σημεία στο Liaoning της Κίνας (96-98%) και από τους Hien et al. (2007) στο Vietnam (97%) και στην Osaka της Ιαπωνίας (93%). Τα αποτελέσματα αυτά καταδεικνύουν ότι, υιοθετώντας περισσότερο μια επιδημιολογική σκοπιά στο συγκεκριμένο θέμα, οι ΠΑΥ στη σωματιδιακή φάση (και ειδικότερα στο κλάσμα των σωματιδίων PM_{2.5}) με υψηλό μοριακό βάρος, σίγουρα παίζουν σημαντικό ρόλο στη συνολική συγκέντρωση BaP_{eq}.

7.9 Σχέσεις των ΠΑΥ με PM_{2.5}, PM₁₀

Για την άντληση πληροφοριών όσον αφορά τις πηγές εκπομπής των ΠΑΥ, το χρόνο παραμονής τους στην ατμόσφαιρα και τα μονοπάτια μεταφοράς τους στον αέρα, έγινε ανάλυση των συσχετίσεων μεταξύ των συγκεντρώσεων των ΠΑΥ με άλλους αέριους ρυπαντές. Εφαρμόζοντας γραμμική παλινδρόμηση, μπορεί κανείς να διαπιστώσει τέτοιου είδους συσχετίσεις (Tham et al., 2008; Lodovici et al., 2003).

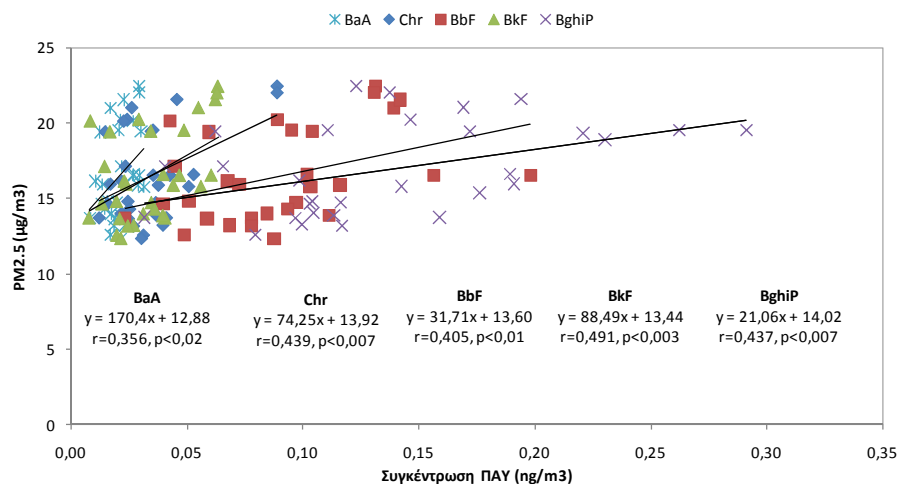


Σχήμα 40. Γραμμική συσχέτιση των συγκεντρώσεων των ΣΠΑΥ και σωματιδίων PM_{2.5} για όλα τα σημεία δειγματοληψίας σε όλες τις εποχές δειγματοληψίας.

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 40, παρατηρείται ασθενής θετική συσχέτιση μεταξύ του ΣΠΑΥ και των σωματιδίων PM_{2.5}, σε όλες τις εποχές δειγματοληψίας ($r=0,257$, $p<0,08$). Πολλοί ερευνητές έχουν καταλήξει σ' αυτό το συμπέρασμα. Οι Li et al. (2009), μελετώντας τα επίπεδα των σωματιδίων PM_{2.5} και των ΠΑΥ σε αστικές και ημιαστικές περιοχές στην Atlanta των ΗΠΑ, παρατήρησαν παρόμοια συσχέτιση στο σύνολο των τιμών των δύο αυτών παραμέτρων ($r=0,27$), οι Gu et al. (2010) κατέδειξαν μεγαλύτερη συσχέτιση από αυτήν της παρούσας εργασίας ($r=0,608$), μελετώντας τα αντίστοιχα επίπεδα στην Shanghai της Κίνας. Σε μελέτη των επιπέδων των ΠΑΥ και των PM_{2.5} στην ατμόσφαιρα της Αθήνας, βρέθηκε μέτρια συσχέτιση ($r=0,436$) του ΣΠΑΥ και των λεπτών σωματιδίων

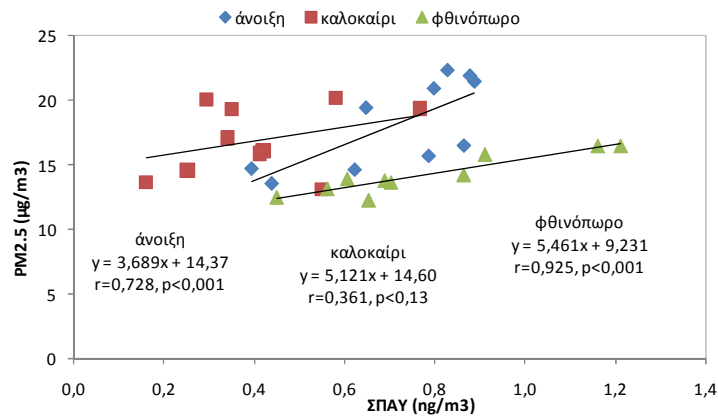
(Κοπανάκης, 2005), ενώ σε μελέτη που έγινε σε δύο πόλεις του Ηνωμένου Βασιλείου (Harrison and Yin, 2010), βρέθηκε παρόμοια συσχέτιση του ΣΠΑΥ και των σωματιδίων $PM_{2.5}$ ($r=0,395$), σε σύγκριση με αυτήν της παρούσας εργασίας.

Σε αντίθεση με την ασθενή συσχέτιση που παρατηρήθηκε μεταξύ του ΣΠΑΥ και των σωματιδίων $PM_{2.5}$, εφαρμόζοντας γραμμική παλινδρόμηση μεταξύ των μελών εκείνων των ΠΑΥ που σχετίζονται με καύσεις και ειδικότερα με ατελείς καύσεις από τις εξατμίσεις των οχημάτων και των σωματιδίων $PM_{2.5}$ (όπως το Chr, BaA, BbF, BkF, BghiP) (Li and Kamens, 1993; Kavouras et al., 2001; Tsarakis and Stephanou, 2005), διαπιστώθηκε αύξηση της συσχέτισης αυτής (Σχ. 41). Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε στατιστικά ισχυρή, θετική συσχέτιση των λεπτόκοκκων σωματιδίων με το Chr ($r=0,439$, $p<0,007$), BbF ($r=0,405$, $p<0,01$), BkF ($r=0,491$, $p<0,003$) και BghiP ($r=0,437$, $p<0,007$), ενώ ελαφρά μειωμένη σε σχέση με τα προηγούμενα μέλη, σε μεγαλύτερα επίπεδα όμως με την αντίστοιχη συσχέτιση μεταξύ του ΣΠΑΥ και των $PM_{2.5}$, παρατηρήθηκε μεταξύ των λεπτόκοκκων σωματιδίων και του BaA ($r=0,356$, $p<0,02$), αλλά και του BaP ($r=0,336$, $p<0,03$). Εικάζεται ότι η μακρά παραμονή των δειγμάτων στο πεδίο, σε συνδυασμό με την απόσταση των δειγματοληπτών από τις πηγές εκπομπής των ΠΑΥ, οδηγεί στην αποδόμηση του BaP και στη μετατροπή του στο ισομερές BeP.



Σχήμα 41. Γραμμική συσχέτιση των συγκεντρώσεων επιλεγμένων μελών ΠΑΥ που σχετίζονται με καύσεις (BaA, Chr, BbF, BkF, BghiP) και σωματιδίων $PM_{2.5}$ για όλα τα σημεία δειγματοληψίας.

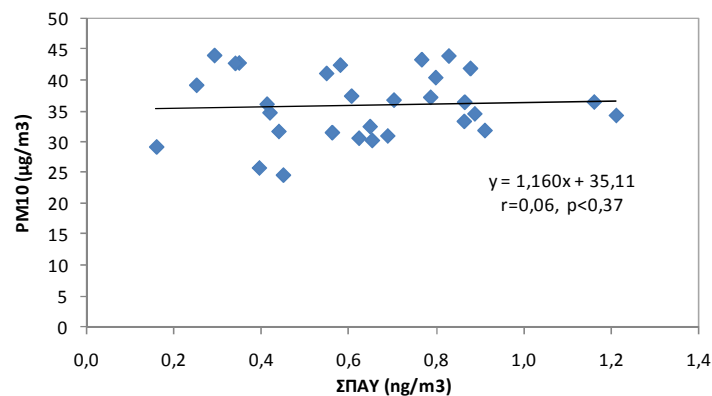
Εφαρμόζοντας γραμμική συσχέτιση μεταξύ των επιπέδων των σωματιδίων $PM_{2.5}$ και του ΣΠΑΥ ξεχωριστά για κάθε εποχή δειγματοληψίας (Σχ. 42), αυτό που παρατηρείται είναι μια ξεκάθαρα υψηλή συσχέτιση μεταξύ τους, περισσότερο το φθινόπωρο ($r=0,925$, $p<0,001$) και την άνοιξη ($r=0,728$, $p<0,001$), δείγμα της εξαιρετικής συσχέτισης που φαίνεται να υπάρχει μεταξύ των πηγών εκπομπής τους κατά τη διάρκεια των εποχών αυτών, σε αντίθεση με το καλοκαίρι, όπου εμφανίστηκε αρκετά μειωμένη σε σχέση με τις δύο προηγούμενες εποχές ($r=0,361$, $p<0,13$). Προφανώς, η αύξηση της θερμοκρασίας τη συγκεκριμένη εποχή, σαφώς και επηρεάζει τη συσχέτιση αυτή. Με υψηλότερες θερμοκρασίες το καλοκαίρι, μεγαλύτερο κλάσμα των ΠΑΥ θα είναι στην αέρια φάση, απ' ό,τι στη σωματιδιακή (Li et al., 2009).



Σχήμα 42. Γραμμική συσχέτιση του ΣΠΑΥ και των σωματιδίων PM_{2.5} την άνοιξη, το καλοκαίρι και το φθινόπωρο.

Το φθινόπωρο, αντίθετα, παρατηρείται αύξηση της συσχέτισης μεταξύ ΣΠΑΥ και PM_{2.5} σε πολύ υψηλότερα επίπεδα, σε σχέση με αυτά του καλοκαιριού. Οι χαμηλότερες θερμοκρασίες της εποχής σε σχέση με αυτές του καλοκαιριού, σε συνδυασμό με την πιθανή αύξηση της έντασης διάφορων κρίσιμων πηγών εκπομπής των ρυπαντών αυτών, συνέβαλε στην παραπάνω διαπίστωση (Li et al., 2009).

Όσον αφορά τη συσχέτιση του ΣΠΑΥ με τα σωματίδια PM₁₀ (Σχ. 43), παρατηρείται μηδενική συσχέτιση στο σύνολο των εποχών δειγματοληψίας ($r=0,06$, $p<0,37$).



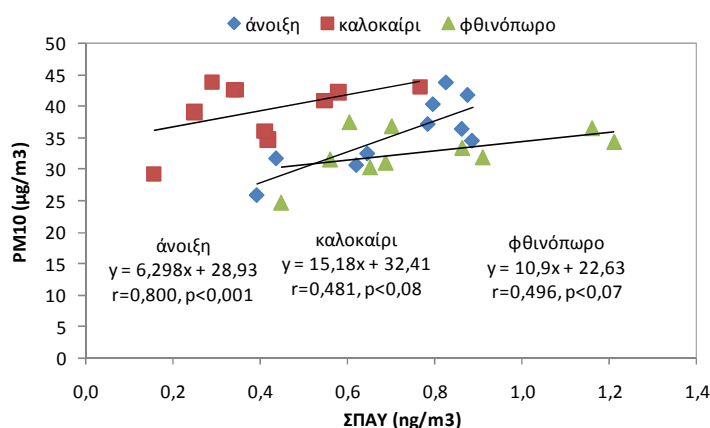
Σχήμα 43. Γραμμική συσχέτιση των συγκεντρώσεων των ΣΠΑΥ και σωματιδίων PM₁₀ για όλα τα σημεία δειγματοληψίας σε όλες τις εποχές δειγματοληψίας.

Πρόσφατες μελέτες έχουν καταδείξει τη συσχέτιση του ΣΠΑΥ και των σωματιδίων PM₁₀ (Fisher et al., 2000; Marschand et al., 2004; Stracquadanio et al., 2007; Amodio et al., 2009; Callén et al., 2011; Wickramasinghe et al., 2011) και είναι αναμενόμενο να παρουσιάζεται μεγαλύτερη συσχέτιση μεταξύ του ΣΠΑΥ και των λεπτών σωματιδίων, αφού οι ΠΑΥ σχετίζονται κυρίως με τα λεπτά σωματίδια (Aceves and Grimalt, 1993; Pistikopoulos et al., 1990; Schnelle-Kreis et al., 2001), μια περιοχή μεγέθους που γενικά αντιπροσωπεύει μόνο ένα μικρό κλάσμα των σωματιδίων PM₁₀. Βέβαια, υπάρχουν μελέτες που καταδεικνύουν μεγαλύτερες τιμές συσχέτισης μεταξύ των ΠΑΥ και των σωματιδίων PM₁₀. Για παράδειγμα, οι Marschand et al. (2004) βρήκαν άριστη συσχέτιση ($r=0,971$ έως $0,956$) κατά τη διάρκεια του χειμώνα στην κοιλάδα Chamonix στη Γαλλία, γεγονός που ενδέχεται να οφείλεται στο ότι το μεγαλύτερο ποσοστό των σωματιδίων PM₁₀ προερχόταν από πρωτογενείς ανθρωπογενείς πηγές. Εφ' όσον οι ΠΑΥ είναι πρωτογενείς ανθρωπογενείς

ενώσεις, τέτοιου είδους συσχετίσεις καταδεικνύουν ότι τα επίπεδα των σωματιδίων PM_{10} είναι αποτέλεσμα πρωτεύοντων ανθρωπογενών πηγών εκπομπής, με ασήμαντες εισροές φυσικού αεροζόλ.

Εφαρμόζοντας ανάλογη συσχέτιση μεταξύ του ΣΠΑΥ και των χονδρόκοκκων σωματιδίων ανά εποχή δειγματοληψίας (Σχ. 44), παρατηρείται ότι ισχυρή συσχέτιση εμφανίστηκε την άνοιξη ($r=0,800$, $p<0,001$), ενώ μέτρια συσχέτιση παρουσιάστηκε το καλοκαίρι ($r=0,481$, $p<0,08$) και το φθινόπωρο ($r=0,496$, $p<0,07$).

Συμπερασματικά, μπορεί να αναφέρει κανείς ότι παρατηρείται ισχυρή συσχέτιση μεταξύ του ΣΠΑΥ και των δύο κλασμάτων των σωματιδίων $PM_{2.5}$ και PM_{10} την άνοιξη, καταδεικνύοντας έτσι την κοινή προέλευση των ρυπαντών αυτών τη συγκεκριμένη εποχή, ενώ το φθινόπωρο, οι ΠΑΥ φαίνεται να σχετίζονται περισσότερο με τα $PM_{2.5}$, παρά με τα σωματίδια PM_{10} . Εξάλλου, η τάση αυτή είχε διαφανεί από την ισχυρή συσχέτιση που παρατηρήθηκε μεταξύ των σωματιδίων $PM_{2.5}$ και PM_{10} περισσότερο την άνοιξη ($r=0,740$) και λιγότερο το καλοκαίρι ($r=0,666$) και το φθινόπωρο ($r=0,521$).



Σχήμα 44. Γραμμική συσχέτιση του ΣΠΑΥ και των σωματιδίων PM_{10} την άνοιξη, το καλοκαίρι και το φθινόπωρο.

7.10 BghiP και οχήματα

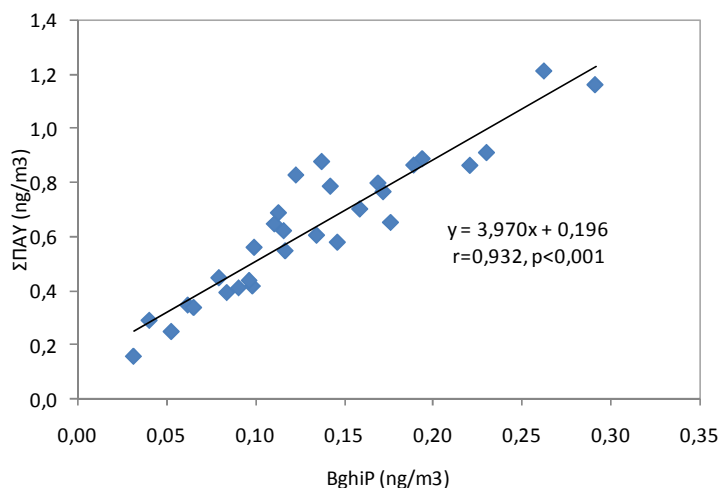
Σε πολλές μελέτες, δύο και πλέον δεκαετίες πριν, πραγματοποιώντας διάφορα πειράματα σε σήραγγες, βρέθηκε ότι τα μέλη BghiP, BaP και Cor ανιχνεύονται σε υψηλότερη συγκέντρωση (Grosjean et al., 1983; Greenberg et al., 1985), συγκρινόμενα με άλλες περιοχές, καταδεικνύοντας έτσι από πολύ νωρίς τη σημαντικότητα των ενώσεων αυτών και τη μεγάλη τους σχέση με τις εξατμίσεις των αυτοκινήτων. Παρόλα αυτά, διάφορες καύσεις σε βιομάζα κατέδειξαν ότι εκπέμπονται αυξημένα επίπεδα BaP και Cor, συγκρινόμενα με άλλες πηγές καυσίμων (Nielsen, 1988). Έτσι, ενδέχεται να επηρεάζεται έντονα η τιμή του Cor και BaP, χρησιμοποιώντας τις ενώσεις αυτές σαν δείκτες εκπομπών από εξατμίσεις οχημάτων. Επίσης, το Py και το Fluo είναι χαρακτηριστικές ενώσεις καύσης μαζούτ (Masclet et al., 1986). Τα προφίλ περιοχών που επηρεάζονται από καύσεις γαιάνθρακα και παραγωγή οπτάνθρακα είναι κοινά, χαρακτηριζόμενα από υψηλές συγκεντρώσεις Benzo(b)NaphthoTriophene (BbNTH) (Grimmer et al., 1981). Σαν συμπέρασμα

λοιπόν, εξάγεται ότι το μέλος εκείνο των ΠΑΥ που σχετίζεται περισσότερο και αμεσότερα με τις εξατμίσεις των οχημάτων είναι το BghiP.

Οι εξατμίσεις των οχημάτων είναι υπεύθυνες για την κυριότητα των εκπομπών ΠΑΥ στις αστικές περιοχές. Γενικά, οι εκπομπές των ΠΑΥ από τις εξατμίσεις των οχημάτων προέρχονται κυρίως από τρεις ευδιάκριτους μηχανισμούς:

- ✓ Σύνθεση από απλούστερα μόρια καυσίμου, ειδικότερα από αρωματικές ενώσεις.
- ✓ Εναπόθεση στο ντεπόζιτο του καυσίμου και επακόλουθη εκπομπή τους στο καύσιμο.
- ✓ Πυρόλυση λιπαντικών.

Οι ρυθμοί εκπομπής των ΠΑΥ από τις εξατμίσεις εξαρτώνται από ένα μεγάλο αριθμό παραγόντων, συμπεριλαμβανομένου του τύπου του οχήματος, τις συνθήκες λειτουργίας της μηχανής και τη σύσταση του καυσίμου, αλλά και του λιπαντικού που χρησιμοποιείται. Επομένως, θα ήταν χρήσιμο να εξεταστεί ποια είναι η συσχέτιση του BghiP με το ΣΠΑΥ στο σύνολο των δειγμάτων της παρούσας εργασίας. Παρατηρήθηκε υψηλή τιμή συσχέτισης μεταξύ των δύο αυτών παραμέτρων ($r=0,932$, $p<0,001$), καταδεικνύοντας τις εξατμίσεις των οχημάτων σαν την κυριότερη πηγή εκπομπών ΠΑΥ στο κλάσμα $PM_{2.5}$ των αερολυμάτων της μελετηθείσας περιοχής (Σχ. 45).



Σχήμα 45. Γραμμική συσχέτιση μεταξύ του BghiP και του ΣΠΑΥ

7.11 Επίδραση της μετεωρολογίας στις συγκεντρώσεις των ΠΑΥ

Έχει καταδειχτεί πολλές φορές ότι η συγκέντρωση και κατανομή των αέριων ρυπαντών επηρεάζεται από τις μετεωρολογικές συνθήκες (Pankow et al., 1993; Cortes et al., 2000; Zheng and Fang, 2000). Για τη μελέτη της επίδρασης των μετεωρολογικών συνθηκών στην κατανομή των ΠΑΥ στην αστική ατμόσφαιρα που μελετήθηκε, αναπτύχθηκαν συσχετίσεις με τις μετεωρολογικές αυτές παραμέτρους. Ο Πίνακας 29 παρουσιάζει τις συσχετίσεις αυτές μεταξύ της συγκέντρωσης των ΠΑΥ στα σωματίδια $PM_{2.5}$ και της θερμοκρασίας (T , °C), της σχετικής υγρασίας (RH, %), της ταχύτητας του ανέμου (WS, Km/h) και της ατμοσφαιρικής πίεσης (AP, hPa). Τα δεδομένα προήλθαν από το

μετεωρολογικό σταθμό της Εθνικής Μετεωρολογικής Υπηρεσίας (ΕΜΥ) στην περιοχή της Κνωσσού και αποτελούν μέση τιμή των 14 ημερών που διήρκεσαν οι δειγματοληψίες.

Παρατηρήθηκε μια, ισχυρή στατιστικά, αρνητική συσχέτιση μεταξύ του ΣΠΑΥ και της θερμοκρασίας ($r=-0,474$, $p<0,004$), γεγονός που ενδέχεται να οφείλεται στο ότι το ύψος της ανάμειξης στην ατμόσφαιρα είναι συνήθως υψηλότερο σε υψηλές θερμοκρασίες περιβάλλοντος και ως αποτέλεσμα έχει τη μείωση των συγκεντρώσεων των ΠΑΥ. Επίσης, κάτω από υψηλές θερμοκρασίες και ηλιακή ακτινοβολία, ο ρυθμός αποδόμησης των ΠΑΥ είναι συνήθως γρηγορότερος. Ακόμα, ο αέρας από τη θάλασσα τις θερμότερες εποχές (τέλη άνοιξης και καλοκαιριού), αραιώνει τους ρυπαντές τοπικά στον αέρα (Gu et al., 2009). Το ίδιο παρατήρησαν και οι Tsarakis and Stephanou (2005) στην ίδια αστική περιοχή.

Πίνακας 29. Συσχέτιση κατά Pearson μεταξύ διαφόρων μετεωρολογικών παραμέτρων και ΣΠΑΥ.

		Correlations				
		ΣΠΑΥ	T	RH	WS	AP
ΣΠΑΥ	Pearson Correlation	1,000	-,474**	,491**	-,225	,644**
	Sig. (1-tailed)		,004	,003	,116	,000
	N	30,000	30	30	30	30
T	Pearson Correlation	-,474**	1,000	-,723**	,696**	-,789**
	Sig. (1-tailed)	,004		,000	,000	,000
	N	30	30,000	30	30	30
RH	Pearson Correlation	,491**	-,723**	1,000	-,899**	,794**
	Sig. (1-tailed)	,003	,000		,000	,000
	N	30	30	30,000	30	30
WS	Pearson Correlation	-,225	,696**	-,899**	1,000	-,540**
	Sig. (1-tailed)	,116	,000	,000		,001
	N	30	30	30	30,000	30
AP	Pearson Correlation	,644**	-,789**	,794**	-,540**	1,000
	Sig. (1-tailed)	,000	,000	,000	,001	
	N	30	30	30	30	30,000

** Correlation is significant at the 0.01 level (1-tailed).

Στατιστικά μη σημαντική, εντούτοις αρνητική εμφανίζεται και η συσχέτιση μεταξύ του ΣΠΑΥ και της ταχύτητας του ανέμου ($r=-0,225$, $p<0,116$). Το ίδιο παρατήρησαν και οι Tsarakis and Stephanou (2005), μελετώντας την ίδια αστική περιοχή. Είναι γνωστό ότι η υψηλή ταχύτητα του ανέμου διασπείρει τους ρυπαντές. Η υψηλή ταχύτητα του ανέμου και η υψηλή θερμοκρασία προκάλεσαν τις χαμηλές συγκεντρώσεις των ΠΑΥ το καλοκαίρι. Λαμβάνοντας δε υπ' όψιν τις εκπομπές από τις τοπικές πηγές, θα έπρεπε να αναμενόταν αρνητική συσχέτιση μεταξύ του ΣΠΑΥ και της ταχύτητας του ανέμου, ως αποτέλεσμα της συσσώρευσης των αιωρούμενων σωματιδίων κατά τη διάρκεια περιόδων με ασθενείς ανέμους (στην παρούσα εργασία ασθενέστεροι άνεμοι εμφανίστηκαν την άνοιξη και το φθινόπωρο), σε αντίθεση με την αυξημένη αραίωση και απομάκρυνση που παρουσιάζονται κατά τη διάρκεια περιόδων με δυνατότερους ανέμους (καλοκαίρι).

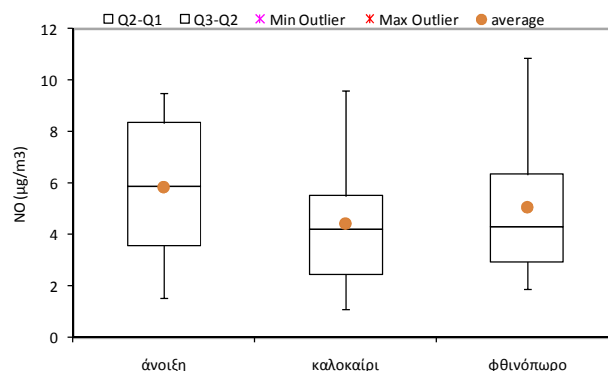
Αντίθετα, θετική και συγχρόνως στατιστικά σημαντική συσχέτιση μεταξύ του ΣΠΑΥ και της σχετικής υγρασίας (RH%) παρατηρήθηκε στην παρούσα εργασία ($r=0,491$, $p<0,003$). Το ίδιο είχαν παρατηρήσει και οι Tsarakis and Stephanou (2005), μελετώντας την ίδια

αστική περιοχή. Όσο αυξάνεται η σχετική υγρασία, μπορεί να καταστείλει την απορρόφηση των ΠΑΥ στην αέρια φάση (Pankow et al., 1993; Seinfeld and Pandis, 1998). Οι αλλαγές που επιφέρει η επίδραση της υγρασίας στην αέρια/σωματιδιακή κατανομή βέβαια, ενδέχεται να μην είναι η μοναδική αιτία για τη θετική συσχέτιση της με το ΣΠΑΥ, αφού η εφαρμογή συσχέτισης κατά Pearson μεταξύ της σχετικής υγρασίας και της θερμοκρασίας, κατέδειξε την αρνητική μεταξύ τους συσχέτιση, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι ενδέχεται να είναι αποτέλεσμα της αμοιβαίας συσχέτισης μεταξύ των μετεωρολογικών αυτών παραμέτρων (Gu et al., 2010).

Τέλος, εκτός από τη σχετική υγρασία, θετική συσχέτιση παρατηρήθηκε και μεταξύ του ΣΠΑΥ και της ατμοσφαιρικής πίεσης ($r=0,644$, $p<0,001$). Το παραπάνω γεγονός σχετίζεται άμεσα με τη θερμοκρασία και την κάθετη ανάμειξη των στρωμάτων αέρα της ατμόσφαιρας. Ειδικότερα, οι χαμηλές θερμοκρασίες, σε συνδυασμό με την υψηλή ατμοσφαιρική πίεση, ενδέχεται να περιορίσουν την κάθετη ανάμειξη και να παγιδεύσουν τους ρυπαντές κοντά στην επιφάνεια. Το ίδιο έχει παρατηρήσει και οι Wu et al. (2010), πραγματοποιώντας ετήσιες μετρήσεις σε ΠΑΥ σε ένα σημείο υψηλής κυκλοφορίας στο Χιαμεν της Κίνας. Οι Tian et al. (2009) παρατήρησαν έντονα θετική συσχέτιση μεταξύ των ΠΑΥ και της ατμοσφαιρικής πίεσης, στη σωματιδιακή αλλά και στην αέρια φάση στο Dalian της Κίνας και οι Dallarosa et al. (2005) σε αντίστοιχες μετρήσεις στο Porto Alegre της Βραζιλίας. Εξάλλου, οι Roda et al. (1994) παρατήρησαν την ίδια τάση, σχετίζοντας το BaP στη σωματιδιακή φάση με διάφορες παραμέτρους στην ατμόσφαιρα.

7.12 NO_x και σχέσεις με τις συγκεντρώσεις των ΠΑΥ

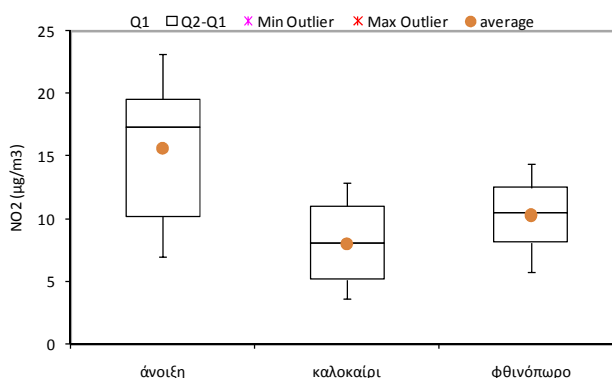
Το πιο αξιοσημείωτο είδος, με διαφορά, που εκπέμπεται από ανθρωπογενείς διεργασίες είναι το NO, το οποίο παράγεται όταν το N₂ και το O₂ στον αέρα αντιδρούν μεταξύ τους κατά τη διάρκεια διαδικασιών καύσης (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000) και οξειδώνεται τάχιστα στην ατμόσφαιρα προς NO₂. Πολλές μελέτες έχουν καταδείξει ότι τα επίπεδα του είναι συνήθως υψηλότερα το χειμώνα, απ' ό,τι το καλοκαίρι. Στην παρούσα εργασία δεν λήφθηκαν δείγματα το χειμώνα για την αντιπαράθεση των τιμών τους με αυτές του καλοκαιριού, όμως φαίνεται να είναι η κύρια υπόθεση, αφού παρατηρήθηκε εποχιακή διακύμανση, ανάλογη με αυτήν των ΠΑΥ. Το ίδιο εξάλλου έχει παρατηρηθεί και από τους Tham et al. (2008).



Σχήμα 46. Box και Whisker Plots του NO (µg/m³) που μετρήθηκαν στα κοινά σημεία δειγματοληψίας, ανά εποχή.

Όπως φαίνεται λοιπόν και στο Σχήμα 46, υπάρχει εποχιακή διακύμανση των επιπέδων του NO, με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις να παρουσιάζονται την άνοιξη, εποχή με τη μικρότερη μέση θερμοκρασία, ενώ μικρότερες συγκεντρώσεις παρουσιάζονται το καλοκαίρι και το φθινόπωρο. Εν γένει, η μέση τιμή συγκέντρωσης του NO την άνοιξη ήταν 5,82 µg/m³, το καλοκαίρι 4,41µg/m³, ενώ το φθινόπωρο 5,04 µg/m³.

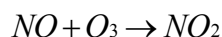
Όμοια εποχιακή διακύμανση παρατηρήθηκε και για το NO₂ (Σχ. 47), με τη μεγαλύτερη μέση τιμή συγκέντρωσης να παρουσιάζεται την άνοιξη (15,58 µg/m³), τη μικρότερη το καλοκαίρι (8,06 µg/m³), ενώ το φθινόπωρο η μέση τιμή ήταν 10,31 µg/m³. Μεγαλύτερες τιμές συγκέντρωσης εμφάνισε το NO₂ (μέση τιμή συγκέντρωσης: 11,32 µg/m³), σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές του NO (μέση τιμή συγκέντρωσης: 5,09 µg/m³).



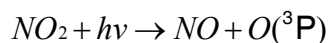
Σχήμα 47. Box και Whisker Plots του NO₂ (µg/m³) που μετρήθηκαν στα κοινά σημεία δειγματοληψίας, ανά εποχή.

Όπως φάνηκε και στην εισαγωγή, η χημεία των NO_x ($NO_x = NO + NO_2$) στις αστικές περιοχές επιγραμματικά μπορεί να περιγραφεί με μόνο δύο αντιδράσεις:

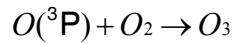
- ✓ Την αντίδραση του NO με το O₃, προς το σχηματισμό NO₂



- ✓ Τη φωτοδιάσπαση του NO₂

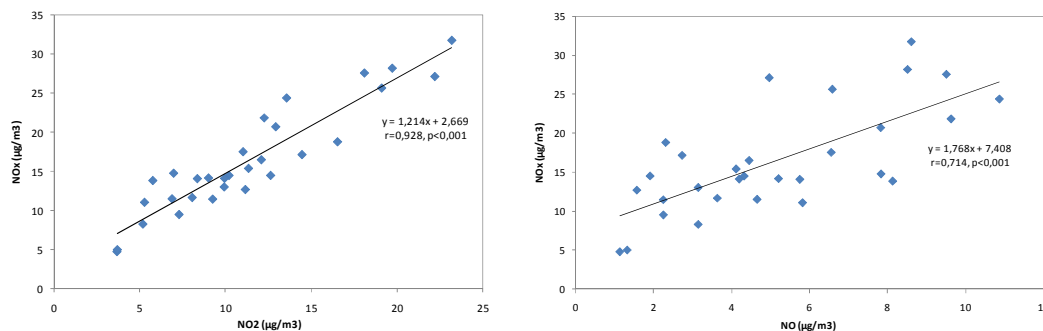


Το ατομικό οξυγόνο μπορεί να ενωθεί όμως με ένα μόριο οξυγόνου προς το σχηματισμό O₃, σύμφωνα με τη σχέση:



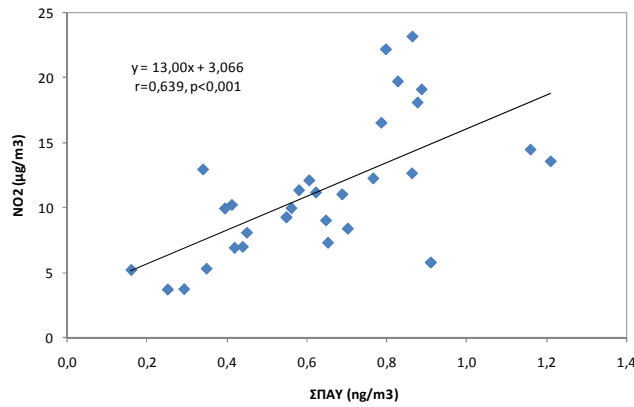
η οποία είναι πολύ γρήγορη, οπότε τα προϊόντα της φωτοδιάστασης του NO_2 ουσιαστικά θεωρούνται ότι είναι το NO και το O_3 . Συνεπώς, τα NO_x εκπέμπονται κυρίως σα NO και σε μικρότερο βαθμό σα NO_2 (Hester and Harrison, 2009). Επίσης, σχηματίζονται ελάχιστες ποσότητες από άλλα είδη, όπως το HNO_3 . Το συνολικό κλάσμα που εκπέμπεται σαν NO εξαρτάται καθαρά από τις συνθήκες που σχετίζονται με τις κύριες διαδικασίες καύσης. Ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό (> 90%) του NO_x που εκπέμπεται, πιστεύεται ότι είναι με τη μορφή NO , το κλάσμα του NO_2 ποικίλλει, από λιγότερο από 1%, έως περισσότερο από 30% (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000).

Οι συσχετίσεις τόσο του NO , όσο και του NO_2 που ανιχνεύτηκαν στην παρούσα εργασία, με τα επίπεδα των NO_x , φαίνεται στο Σχήμα 48. Αυτό που παρατηρείται είναι η ισχυρή συσχέτιση τόσο του NO ($r=0,714$, $p<0,001$), όσο και του NO_2 ($r=0,928$, $p<0,001$), με τα NO_x , αν και ισχυρότερη συσχέτιση παρατηρείται μεταξύ των NO_x και του NO_2 , που ενδέχεται να οφείλεται στο μεγαλύτερο χρόνο ημιζωής του NO_2 στην ατμόσφαιρα, απ' ότι του περισσότερο δραστικού NO (Han et al., 2011). Το ίδιο είχαν παρατηρήσει και οι Costabile and Allegrini (2007), πραγματοποιώντας μετρήσεις NO_x και O_3 στην οροφή ενός κτηρίου κοντά σε πολυσύχναστο δρόμο στην Suzhou (Κίνα), ενώ οι Kenty et al. (2007), εφαρμόζοντας μοντέλα διασποράς σε μετρήσεις των συγκεντρώσεων NO_2 και NO σε μια αστική περιοχή της Florida, κατέδειξαν την αυξημένη τάση μετατροπής του NO και απέδειξε ότι αυτή ενδέχεται να οφείλεται και σε αλληλεπιδράσεις του με άλλα οξειδωτικά, όπως τις περοξυ-ρίζες (HO_2) ή των οργανικών ομολόγων τους (RO_2).



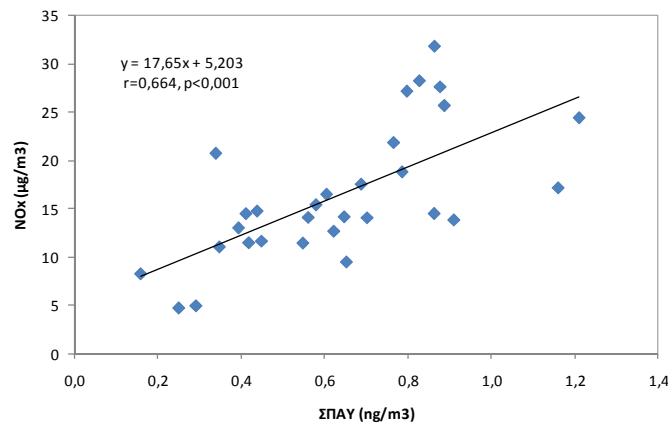
Σχήμα 48. Γραμμική συσχέτιση των επιπέδων των NO και NO_2 με τα αντίστοιχα των NO_x στα σημεία δειγματοληψίας.

Εφαρμόζοντας γραμμική παλινδρόμηση μεταξύ των οξειδίων του αζώτου με τα επίπεδα των ΠΑΥ που ανιχνεύτηκαν στην παρούσα εργασία, θα μπορούσε να ερευνηθεί τυχόν συσχέτιση μεταξύ των πηγών εκπομπής τους. Όπως έχει ειπωθεί και παραπάνω, το NO και δευτερευόντως το NO_2 , έχουν συσταθεί σαν δύο από τους κυριότερους αέριους ρυπαντές. Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 49, παρατηρήθηκε σχετικά ισχυρή συσχέτιση μεταξύ του NO_2 και του ΣΠΑΥ ($r=0,639$, $p<0,001$), γεγονός που σημαίνει ότι και τα δύο ανακύπτουν (το NO_2 έμμεσα) από τις ίδιες πηγές καύσης. Παρόλο που δεν λήφθηκαν μετρήσεις τις πιο ψυχρές περιόδους, αναμένεται αύξηση της συσχέτισης αυτής, εξαιτίας του ότι οι χαμηλές θερμοκρασίες ευνοούν, αφενός μεν τις υψηλές συγκεντρώσεις NO_2 στην ατμόσφαιρα, αφετέρου την κατανομή των ΠΑΥ στην σωματιδιακή φάση (Vasilakos et al., 2007; Tham et al., 2008).



Σχήμα 49. Γραμμική συσχέτιση των επιπέδων του ΣΠΑΥ και των NO₂ σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας.

Εξάλλου, για την περαιτέρω στοιχειοθέτηση της παραπάνω υπόθεσης, εφαρμόστηκε γραμμική συσχέτιση μεταξύ του ΣΠΑΥ και των NO_x (NO₂+NO), όπως φαίνεται και στο Σχήμα 50, καταδεικνύοντας παρόμοια ισχυρή συσχέτιση μεταξύ των δύο αυτών αέριων ρυπαντών ($r=0,664$, $p<0,001$), ενισχύοντας την υπόθεση των κοινών τοπικών πηγών εκπομπής τους.



Σχήμα 50. Γραμμική συσχέτιση των επιπέδων του ΣΠΑΥ και των NO_x σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας.

Όσον αφορά τη συσχέτιση του NO₂ και NO με κάθε μέλος ΠΑΥ ξεχωριστά, άσκησαν μέτρια ή σχετικά ισχυρή θετική συσχέτιση με τα περισσότερα μέλη ΠΑΥ (Πίν. 30). Ο ρόλος των εκπομπών από τα οχήματα είναι χωρίς αμφιβολία ο κύριος συνεισφέρων. Πολλοί ερευνητές έχουν καταδείξει ότι η νίτρωση των σωματιδιακών ΠΑΥ μπορεί να πραγματοποιηθεί στην ατμόσφαιρα, με αποτέλεσμα την παραγωγή νιτρο-ΠΑΥ. Με βάση λοιπόν τις παρατηρούμενες συσχετίσεις των NO₂ και NO με καθένα μέλος ΠΑΥ, η νίτρωση αυτή φαίνεται περισσότερο συναφής στην υπό μελέτη αστική περιοχή.

Πίνακας 30. Συσχέτιση κατά Pearson μεταξύ των ΠΑΥ και του NO₂ και NO*.

	NO ₂	NO
Phe	0,564	0,609
An	0,254	0,239
MePhe	0,181	0,195
DMP	0,455	0,410
Fluo	0,581	0,622
Py	0,629	0,685
MePy	0,145	0,140
Ret	0,045	0,053
4HCy	0,690	0,719
BaA	0,443	0,506
Chr	0,628	0,684
BbF	0,654	0,693
BkF	0,750	0,735
BeP	0,651	0,645
BaP	0,708	0,715
Per	0,372	0,508
Anth	0,526	0,470
IP	0,343	0,374
DBA	0,323	0,444
BghiP	0,482	0,491
Cor	0,172	0,229

*Οι τιμές με έντονη γραφή εμφανίζουν $p < 0,001$

7.13 Προσδιορισμός των πηγών εκπομπής των ΠΑΥ

Εφ' όσον τα περισσότερα μέλη ΠΑΥ σχετίζονται με ποικίλες διαδικασίες καύσης, τα επίπεδα τους στο περιβάλλον εξαρτώνται από ένα εξαιρετικά μεγάλο αριθμό παραγόντων, όπως ο τύπος καυσίμου, η ποσότητα του οξυγόνου που είναι διαθέσιμη για την καύση και η θερμοκρασία (Sharma et al., 2007). Η ποικιλότητα των επιπέδων των ΠΑΥ, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι παρόμοια μέλη ΠΑΥ μπορεί να προκύψουν από διαφορετικές πηγές καύσης, η ταυτοποίηση των πηγών δεν μπορεί να θεωρηθεί εύκολη υπόθεση. Ωστόσο, αξίζει να αναζητήσει κανείς έναν οδηγό γύρω από τη φύση των πηγών και τη σχετική συνεισφορά τους στα επίπεδα των ΠΑΥ που παρατηρήθηκαν στην παρούσα εργασία. Για να επιτευχθεί ο παραπάνω στόχος, χρησιμοποιήθηκαν διάφοροι διαγνωστικοί λόγοι, σε συνδυασμό με την εφαρμογή στατιστικής ανάλυσης κυρίων συνιστωσών (Principal Component Analysis, PCA).

7.14 Ανάλυση διαγνωστικών λόγων

Οι διαγνωστικοί λόγοι αποτελούν εξυπηρετικά και πρόσφορα εργαλεία που βοηθούν στην ταυτοποίηση πιθανών πηγών εκπομπών. Εξάλλου, έχουν κατά κόρον χρησιμοποιηθεί από πολλούς ερευνητές (Kavouras et al., 2001; Tsapakis and Stephanou, 2005; Mandalakis et al., 2002; Kong et al., 2010; Gu et al., 2010; Li et al., 2009; Di Philippo et al., 2010; Li et al.,

2010). Λόγοι όπως οι ΣΜεPhe/Phe, An/178, Fluo/202, Fluo/Py, BaA/228, IP/(IP+BghiP) και IP/BghiP, BeP/(BeP+BaP) χρησιμοποιούνται ευρέως (Πίν. 31) και παρουσιάζονται στον Πίνακα 32.

Πίνακας 31. Διάφοροι Διαγνωστικοί Λόγοι για διαφορετικές πηγές ΠΑΥ.

Διαγνωστικοί Λόγοι	Αναφορά	
IP/(IP+BghiP)	0,18 Βενζοκίνητες Μηχανές	Grimmer et al. (1983) Miguel and Pereira (1989) Yunker et al. (2002) Amodio et al. (2009)
	0,35-0,7 Πετρελαιοκίνητες Μηχανές	
	0,55-0,62 Καύση Γαϊάνθρακα	
	0,65 Καύσεις Ξύλου	
IP/BghiP	< 0,4 Κίνηση από Οχήματα	Dickhut et al. (2000) Caricchia et al. (1999)
	> 0,5 Πετρογενείς Πηγές	
	1,09±0,03 Καύση Γαϊάνθρακα	
Fluo/202	0,33±0,06 Κίνηση από Οχήματα	Ravindra et al. (2006; 2008)
	< 0,4 Βενζοκίνητα Οχήματα	
Fluo/Py	> 0,5 Βενζοκίνητες Μηχανές	Mandalakis et al. (2002)
	> 0,5 Πετρελαιοκίνητες Μηχανές	
BaA/228	1-2 Πυρογενής προέλευση	Soclo et al. (2000)
	> 1,25 Καύση Γαϊάνθρακα	
	> 0,35 Πηγές καύσης	
BeP/(BeP+BaP)	< 0,2 Πετρογενείς Πηγές	Tsapakis et al. (2002) Rogge et al. (1993) Li and Kamens (1993)
	= 0,5 Νέο-εκπεμπόμενοι ΠΑΥ	
	> 0,5 Παλαιότερα εκπεμπόμενοι ΠΑΥ	
	0,6-0,8 Οχήματα	
An/178	0,34 Καύση Ξύλου	Yunker et al. (2002) Li and Kamens (1993) Rogge et al. (1993) Sjögren et al. (1995)
	0,11 Βενζοκίνητα Οχήματα	
	0,01-0,27 Πετρελαιοκίνητα Οχήματα	
ΣΜεPhe/Phe	0,18 Σκόνη Δρόμου	Li et al. (2009) Tsapakis and Stephanou (2005) Prah et al. (1984)
	<1 Βενζοκίνητα Οχήματα	
	>1 Πετρελαιοκίνητα Οχήματα	
CPAHs/TPAHs	~1 Καύσεις	Gogou et al. (1996) Ravindra et al. (2007) Rogge et al. (1993)
	0,41 Μη Καταλυτικά Οχήματα	
	0,51 Καταλυτικά Οχήματα	
	0,3 Φορτηγά Οχήματα	

Πίνακας 32. Τιμές διάφορων διαγνωστικών λόγων (±τυπική απόκλιση) σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας.

Σημεία δειγματοληψίας	Διαγνωστικοί Λόγοι								
	ΣΜεPhe/Phe	An/178	Fluo/202	Fluo/Py	BaA/228	BeP/BeP+BaP	IP/IP+BghiP	IP/BghiP	CPAHs/TPAHs
HΘ1	1,05±0,18	0,21±0,08	0,52±0,03	1,07±0,11	0,44±0,03	0,73±0,02	0,36±0,06	0,57±0,15	0,86±0,03
HM-X2	1,25±0,22	0,15±0,03	0,48±0,02	0,93±0,08	0,39±0,06	0,69±0,02	0,40±0,07	0,68±0,19	0,83±0,04
HΔ3	0,90±0,27	0,14±0,05	0,47±0,02	0,89±0,08	0,31±0,06	0,72±0,03	0,38±0,04	0,62±0,10	0,87±0,02
HΓ4	1,25±0,17	0,17±0,04	0,51±0,03	1,04±0,14	0,40±0,07	0,74±0,05	0,43±0,03	0,74±0,10	0,85±0,01
HP5	0,91±0,08	0,15±0,07	0,50±0,03	1,00±0,13	0,42±0,07	0,71±0,02	0,37±0,03	0,60±0,09	0,85±0,01
HE6	0,75±0,42	0,13±0,14	0,49±0,01	0,96±0,06	0,37±0,02	0,73±0,04	0,40±0,04	0,68±0,10	0,86±0,04
HL7	1,09±0,07	0,19±0,08	0,48±0,03	0,95±0,13	0,43±0,04	0,73±0,02	0,36±0,01	0,56±0,02	0,87±0,03
HM8	1,27±0,51	0,20±0,07	0,55±0,08	1,24±0,13	0,42±0,03	0,73±0,05	0,34±0,06	0,53±0,13	0,87±0,01
HK9	0,74±0,22	0,09±0,09	0,48±0,02	0,91±0,06	0,35±0,10	0,70±0,02	0,40±0,04	0,68±0,11	0,88±0,03
HN10	0,99±0,12	0,22±0,05	0,51±0,03	1,03±0,12	0,47±0,06	0,74±0,06	0,43±0,03	0,77±0,09	0,87±0,04
ΦN	1,09	0,07	0,51	1,03	0,33	0,59	0,42	0,72	0,75
TAP	0,59	0,06	0,46	0,84	0,30	0,70	0,47	0,88	0,88

Είναι χρήσιμο οι διαγνωστικοί λόγοι αυτοί να χρησιμοποιούνται με σύνεση, διότι ποικίλες χημικές και φυσικές διεργασίες μπορούν να διαφοροποιήσουν τον καμβά δημιουργίας ενός μέλους ΠΑΥ, κατά τη διάρκεια της μεταφοράς του από την πηγή εκπομπής του στο σημείο δειγματοληψίας. Επίσης, διαφορές στην χημική δραστηριότητα, την πτητικότητα και τη διαλυτότητα των ΠΑΥ θα μπορούσε να είναι η βάση των διαδικασιών διαφοροποίησης που αναφέρθηκε παραπάνω (Tsapakis and Stephanou, 2005). Επομένως,

όσον αφορά το είδος (σωματίδια $PM_{2.5}$) και τις συνθήκες δειγματοληψίας (μακρά παραμονή των δειγμάτων στο πεδίο) της παρούσας εργασίας, οι πιο αξιόπιστοι διαγνωστικοί λόγοι, με βάση τους οποίους θα μπορούσαν να εξαχθούν περισσότερο ασφαλή συμπεράσματα για τον προσδιορισμό των πηγών εκπομπής των ΠΑΥ στο μελετηθέν αστικό περιβάλλον, αφορούν μέλη ΠΑΥ με υψηλότερο μοριακό βάρος, όπως για παράδειγμα ο λόγος $IP/(IP+BghiP)$. Παρόλα αυτά, για μεγαλύτερη εμπέδωση των συμπερασμάτων, εξετάστηκαν όλοι εκείνοι οι διαγνωστικοί λόγοι που χρησιμοποιούνται κατά κόρον από τους περισσότερους ερευνητές.

Ο λόγος $\Sigma MePhe/Phe$ χρησιμοποιείται από πολλούς ερευνητές για την κατάδειξη της προέλευσης των πηγών εκπομπής των ΠΑΥ. Οι Tsarakis and Stephanou (2005) και Li et al. (2009) έχουν αποδείξει ότι εάν ο λόγος αυτός είναι πάνω από την τιμή 1, υπάρχει επίδραση περισσότερο των πετρελαιοκίνητων οχημάτων, ενώ αν είναι κάτω από 1, τότε επηρεάζονται περισσότερο από τα βενζινοκίνητα οχήματα. Σύμφωνα με το συγκεκριμένο λόγο, τα σημεία ΗΘ1, ΗΜ-Χ2, ΗΓ4 και ΗΜ8 φαίνεται να επηρεάζονται περισσότερο από τα πετρελαιοκίνητα οχήματα, ενώ τα σημεία ΗΔ3, ΗΠ5, ΗΕ6, ΗΛ7, ΗΚ9 και ΗΗ10 φαίνεται να επηρεάζονται περισσότερο από τα βενζινοκίνητα οχήματα, χωρίς βέβαια να αποκλείεται και πιθανή συνεπίδραση των δύο ειδών οχημάτων. Η μέση τιμή του λόγου έλαβε τιμή 1,02 (0,38-1,77), καταδεικνύοντας έτσι την μεταξύ των σημείων, αλλά και των εποχών δειγματοληψίας, σημαντική συνεισφορά αυτών των ειδών πηγών καύσης. Παρόμοια μέση τιμή του συγκεκριμένου λόγου (0,94) στην ίδια αστική περιοχή βρέθηκε και από τον Τσαπάκη (2003), καταλήγοντας στο ίδιο συμπέρασμα. Όσον αφορά το σημείο ΦΝ, έλαβε τιμή 1,09, που σημαίνει ότι παρατηρήθηκε συνεπίδραση βενζινοκίνητων και πετρελαιοκίνητων οχημάτων, ενώ στο ημιαγροτικό σημείο ΤΑΡ, έλαβε τιμή 0,59, καταδεικνύοντας τα βενζινοκίνητα ως τη σημαντικότερη πηγή εκπομπών ΠΑΥ.

Ο λόγος $An/178$, όταν λαμβάνει τιμή 0,11 καταδεικνύει μεγαλύτερη επίδραση των βενζινοκίνητων οχημάτων, όταν λαμβάνει τιμή 0,18, η σκόνη από το δρόμο επιδρά σημαντικά στα επίπεδα των ΠΑΥ, ενώ όταν λαμβάνει τιμή από 0,01 έως 0,27 τότε περισσότερο επιδρούν τα πετρελαιοκίνητα οχήματα (Yunker et al., 2002; Liand and Kamens, 1993; Rogge et al., 1993; Sjögren et al., 1995). Στην παρούσα εργασία, στα αστικά σημεία δειγματοληψίας, ο λόγος κυμάνθηκε μεταξύ 0,01-0,30 (0,16), ενδεικτικό και πάλι της σημαντικής συνεισφοράς των οχημάτων στα επίπεδα των ΠΑΥ. Στο αγροτικό σημείο ΦΝ, έλαβε τιμή 0,07 και στο ημιαγροτικό σημείο ΤΑΡ 0,06, πλησιάζοντας περισσότερο την τιμή 0,11 που καταδεικνύει μεγαλύτερη επίδραση των βενζινοκίνητων οχημάτων.

Ο λόγος $Fiuo/Py$ χρησιμοποιείται ευρέως για τον προσδιορισμό του είδους των πηγών εκπομπής των ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα (Mandalakis et al., 2002). Όταν οι τιμές του λόγου κυμαίνονται από 1 έως 2, τότε υπάρχει πυρογενής προέλευση των πηγών αυτών. Στην παρούσα εργασία, όλα τα αστικά σημεία παρουσίασαν μέση τιμή λόγου 0,98 (0,83-1,36), καταδεικνύοντας έτσι την κυριαρχία των πυρολυτικών πηγών στη μελετηθείσα αστική περιοχή. Παρόμοιες τιμές του παραπάνω λόγου εμφάνισαν και τα συμπληρωματικά σημεία δειγματοληψίας. Συγκεκριμένα, στη Φινοκαλιά (ΦΝ) ο λόγος είχε τιμή 1,03, ενώ στην οροφή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης (ΤΑΡ) είχε τιμή 0,84. Η απόκλιση της τιμής αυτής δεν είναι αρκετά μεγάλη από το όριο που έχει οριστεί από τους Mandalakis et al. (2002) για την πυρογενή προέλευση των πηγών εκπομπής των ΠΑΥ,

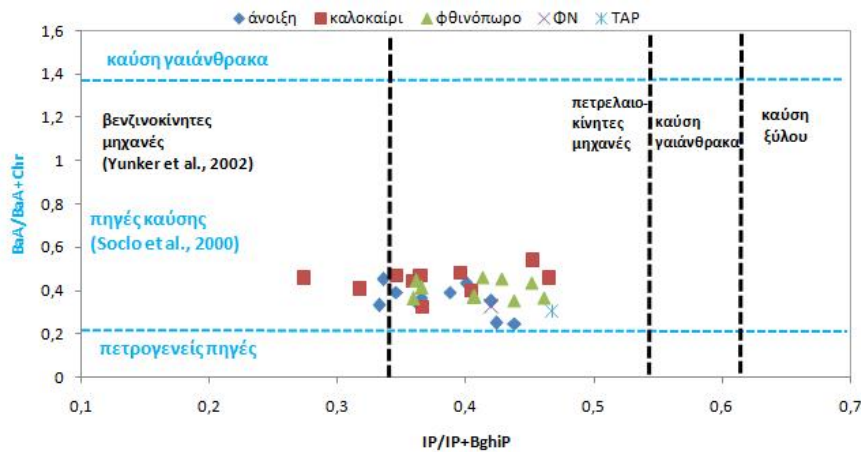
εξάλλου εφαρμόστηκαν περισσότεροι διαγνωστικοί λόγοι για την περαιτέρω εξέταση των πηγών αυτών σε όλα τα σημεία.

Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιήθηκε ο λόγος Fluo/202, οι τιμές του οποίου καταδεικνύουν πιθανή επίδραση των πετρελαιοκίνητων οχημάτων όταν λαμβάνει τιμή πάνω από 0,5, ενώ κάτω από αυτήν την τιμή καταδεικνύεται επίδραση βενζινοκίνητων οχημάτων (Ravindra et al., 2006; 2008). Στα αστικά σημεία δειγματοληψίας, η μέση τιμή του λόγου ήταν 0,52 (0,45-0,61), υποδεικνύοντας έτσι τη συνεισφορά των ορυκτών καυσίμων στα επίπεδα των ΠΑΥ. Τα περισσότερα σημεία φαίνεται να επηρεάζονται από αυτού του είδους τα οχήματα, αν και οι τιμές του λόγου δεν παρουσιάζονται σε κανένα σημείο πολύ μεγαλύτερες από το όριο που έχει οριστεί για το διαχωρισμό του είδους των οχημάτων που επηρεάζουν τα επίπεδα των ΠΑΥ, ενισχύοντας την υπόθεση ότι όλα τα σημεία ενδέχεται να επηρεάζονται και από τα δύο είδη οχημάτων. Στο σημείο ΦΝ, ο λόγος αυτός είχε τιμή 0,51, οδηγώντας έτσι στο παραπάνω συμπέρασμα, ενώ όσον αφορά το σημείο ΤΑΡ, ο λόγος είχε τιμή 0,46, καταδεικνύοντας μεγαλύτερη επίδραση των βενζινοκίνητων, έναντι των πετρελαιοκίνητων οχημάτων.

Ένας ακόμα δημοφιλής διαγνωστικός λόγος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των πηγών εκπομπής ΠΑΥ, είναι ο λόγος του BaA/228, που σύμφωνα με τους Soclo et al. (2000), όταν λαμβάνει τιμές κάτω από 0,2 καταδεικνύονται πετρογενείς πηγές, πάνω από 0,35 πηγές από καύσεις, ενώ όταν λαμβάνει τιμές πάνω από 1,25 κυριότερη πηγή εκπομπής ΠΑΥ αποτελούν οι καύσεις από γαιάνθρακα. Στα κοινά σημεία δειγματοληψίας, ο παραπάνω λόγος κυμαινόταν από 0,25 έως 0,54 (μέση τιμή: 0,40), καταδεικνύοντας έτσι την κυριαρχία των πηγών από καύσεις σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας. Η αντίστοιχη τιμή του λόγου στα συμπληρωματικά σημεία ήταν 0,33 (ΦΝ) και 0,31 (ΤΑΡ).

Ο λόγος του IP/(IP+BghiP) κυμαινόταν από 0,27 έως 0,47 (μέση τιμή: 0,39), καταδεικνύοντας αυξημένη πιθανότητα πηγών εκπομπής ΠΑΥ από την κίνηση των οχημάτων (Amodio et al., 2009), ενώ οι αντίστοιχες τιμές του λόγου για το σημείο ΦΝ ήταν 0,42 και για το σημείο ΤΑΡ ήταν 0,47. Ο συσχετισμός των τιμών αυτών με αυτές που παρατίθενται από τους Grimmer et al. (1983), υπογραμμίζει τη σημασία των κινητών πηγών (0,18 για βενζινοκίνητα αυτοκίνητα, 0,35-0,7 για πετρελαιοκίνητα), αλλά ίσως και μερικών σταθερών πηγών (0,33 για κάρβουνο/οπτάνθρακα) μεταξύ του συνόλου των σημείων δειγματοληψίας. Άλλοι ερευνητές βρήκαν ότι όταν ο λόγος IP/(IP+BghiP) < 0,4 τότε οι ΠΑΥ προέρχονται από οχήματα, ενώ όταν ο λόγος IP/(IP+BghiP) είναι > 0,5 τότε προέρχονται από καύση άνθρακα (Miguel and Pereira, 1989; Yunker et al., 2002).

Χρησιμοποιώντας τις τιμές των διαγνωστικών λόγων BaA/228 και IP/(IP+BghiP), θα μπορούσε κανείς να διαγνώσει πιθανές ομαδοποιήσεις ή διαφοροποιήσεις μεταξύ των δειγμάτων της παρούσας εργασίας. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 51, δεν παρατηρείται κάποια αξιοσημείωτη ομαδοποίηση, ενώ μπορεί κανείς να διακρίνει ξεκάθαρα την σημαντική επίδραση των πηγών από καύσεις και ειδικότερα των οχημάτων στα επίπεδα των ΠΑΥ.



Σχήμα 51. Κατανομή των σημείων δειγματοληψίας με βάση τους διαγνωστικούς λόγους BaA/(BaA+Chr) και IP/(IP+BghiP).

Επίσης, και ο λόγος IP/BghiP θεωρείται κατάλληλος για να γίνει διάκριση μεταξύ των διαφόρων πηγών ΠΑΥ στα σημεία δειγματοληψίας (Amodio et al., 2009). Οι τιμές του λόγου αυτού στα αστικά σημεία δειγματοληψίας της παρούσας εργασίας κυμαίνονταν από 0,38 έως 0,87 (μέση τιμή: 0,64), ενώ οι αντίστοιχες τιμές του λόγου αυτού στο σημείο ΦΝ και ΤΑΡ ήταν 0,72 και 0,87 αντίστοιχα, καταδεικνύοντας ότι πιθανή προέλευση των ΠΑΥ σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας αποτελεί η κίνηση των οχημάτων (Dickhut et al., 2000).

Για την περαιτέρω διερεύνηση της πιθανής επίδρασης των βενζινοκίνητων οχημάτων στα επίπεδα των ΠΑΥ, χρησιμοποιήθηκε ο λόγος BeP/(BeP+BaP), όπου σύμφωνα με τους Li and Kamens (1993), όταν ο λόγος λαμβάνει τιμές από 0,6 έως 0,8 είναι πολύ πιθανή η επίδραση βενζινοκίνητων οχημάτων, ενώ όταν λαμβάνει τιμή 0,34 τα επίπεδα των ΠΑΥ επηρεάζονται από καύσεις ξύλου. Στα αστικά σημεία δειγματοληψίας, η τιμή του λόγου αυτού κυμαινόταν από 0,68 έως 0,81 (μέση τιμή: 0,72), ενώ στο σημείο ΦΝ είχε τιμή 0,59 και στο σημείο ΤΑΡ είχε τιμή 0,70, καταδεικνύοντας για μια ακόμη φορά την επίδραση αυτού του είδους των πηγών εκπομπής στα επίπεδα των ΠΑΥ. Παρόλα αυτά, το BeP και BaP έχει διαπιστωθεί ότι εκπέμπονται από πηγές καύσης σε σχεδόν ίσες ποσότητες, ενώ το BaP διασπάται γρηγορότερα στην ατμόσφαιρα απ' ό,τι το BeP, οπότε ο λόγος BeP/(BeP+BaP) μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σαν δείκτης του χρόνου ζωής του οργανικού αερολύματος στην ατμόσφαιρα (Tsarakis et al., 2002). Οι σχετικά νέο-εκπεμπόμενοι ΠΑΥ έχουν λόγο ίσο με 0,5. Οι τιμές του λόγου αυτού στην παρούσα εργασία (0,59-0,81) δείχνουν περισσότερο παλιές εκπομπές από καύσεις, θα πρέπει όμως σε αυτό το σημείο να τονιστεί ότι μερικά μέλη ΠΑΥ, όπως τα παραπάνω, αντιδρούν ιδιαίτερα στην ατμόσφαιρα, γεγονός που οδηγεί σε υψηλότερες συγκεντρώσεις σε συνθήκες χαμηλής φωτοχημικής δραστηριότητας, οδηγώντας στο συμπέρασμα πως πρέπει να δίδεται ιδιαίτερη προσοχή όταν χρησιμοποιούνται λόγοι αποτελούμενοι από τέτοια μέλη ΠΑΥ για τον καταμερισμό των πιθανών πηγών εκπομπής (Pistikoroulos et al., 1990).

Ο λόγος του συνόλου των συγκεντρώσεων των μη-αλκυλιωμένων ΠΑΥ (Fluo, Py, BaA, Chr, BbF, BkF, BeP, BaP, IP και BghiP) προς τη συνολική συγκέντρωση των ΠΑΥ (ΣΠΑΥ) χρησιμοποιείται συχνά σα χαρακτηριστική διαγνωστική παράμετρο για τους ΠΑΥ που εκπέμπονται από σταθερές πηγές εκπομπής (Tsarakis et al., 2002). Οι Rogge et al. (1993) προσδιόρισαν τις τιμές του λόγου αυτού, που αφορούν μη καταλυτικά οχήματα

(0,41), καταλυτικά οχήματα (0,51) και βαρέου τύπου φορτηγά οχήματα (0,3). Η μέση τιμή του λόγου αυτού που αφορά την παρούσα εργασία ήταν 0,83 ($\pm 0,15$), η οποία είναι σύμφωνη με άλλες μελέτες (Kavouras et al., 1999; Mandalakis et al., 2002; Κοπανάκης, 2005; Evagelopoulos et al., 2010) που έχουν γίνει σε αστικά κέντρα. Αυτό που φαίνεται είναι ότι η τιμή του λόγου παρουσιάζεται μεγαλύτερη από τις τιμές προσδιορισμού του. Εικάζεται ότι εκπομπές από άλλα είδη πηγών επηρεάζουν την τιμή του λόγου αυτού. Οι Tsarakis et al. (2002) θεωρούν πως μπορεί να είναι άλλες πηγές καύσης (οικιακή θέρμανση), οι Mandalakis et al. (2002) το ίδιο, ενώ οι Evagelopoulos et al. (2010) αναφέρουν ότι είναι εκπομπές από εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (καύση λιγνίτη).

7.15 Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών (PCA)

Η Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών (Principal Component Analysis, PCA) χρησιμοποιείται ευρέως ως μια πολυμεταβλητή στατιστική τεχνική στις περιβαλλοντικές επιστήμες. Η αρχή της είναι η μεταβολή του αρχικού συνόλου των μεταβλητών σε ένα μικρότερο σύνολο γραμμικών συνδυασμών που εξηγούν τις περισσότερες των διαφορών του αρχικού συνόλου. Πρωταρχική λειτουργία της στατιστικής αυτής ανάλυσης είναι η μείωση του αριθμού των μεταβλητών, ενώ διατηρείται η αρχική πληροφορία όσο το δυνατό περισσότερο, επομένως μεταβλητές με παρόμοια χαρακτηριστικά μπορούν να ομαδοποιηθούν σε παράγοντες (Ho and Lee, 2002). Οι ομαδοποιήσεις των μεταβλητών αυτών περιορίζονται χρησιμοποιώντας την PCA με εναλλαγή των μεγαλύτερων μεταβλητών (varimax rotation) και διατήρηση των κυρίων συνιστωσών που έχουν ιδιοτιμές (eigenvalues) > 1 επί του συνόλου των δεδομένων. Το αποτέλεσμα της PCA καταδεικνύει ποιοί παράγοντες είναι σε θέση να εξηγήσουν το μεγαλύτερο μέρος των μεταβολών των δεδομένων, συνεπώς την αντιπροσώπευση και σε δεύτερο επίπεδο τη συσχέτιση του κάθε παράγοντα που έχει επιλεγεί σα δείκτης πηγών (Fang et al., 2003).

Χρησιμοποιώντας λοιπόν την PCA, απλοποιείται η ερμηνεία πολύπλοκων συστημάτων και μειώνεται το σύνολο των μεταβλητών σε λιγότερες και πιο καινούριες μεταβλητές, που ονομάζονται παράγοντες (factors). Κάθε ένας τέτοιος παράγοντας μπορεί να αναγνωριστεί είτε σαν πηγή εκπομπής, είτε σα μια χημική διεργασία ή αντίδραση. Πολλοί από αυτούς τους παράγοντες μαρτυρούν συνήθως περισσότερες από μία αιτίες (Ravindra et al., 2006).

Η εφαρμογή της PCA στην παρούσα εργασία έγινε με τη βοήθεια του στατιστικού προγράμματος XLStat. Το αντικείμενο της PCA είναι η αποκόμιση μερικών νέων συνιστωσών (κυρίων συνιστωσών, Principal Components) σαν ένα γραμμικό συνδυασμό των πρωταρχικών συνιστωσών, παρέχοντας μια περιγραφή της δομής των δεδομένων, με τη μικρότερη δυνατή απώλεια πληροφορίας. Σε κάθε δείγμα έχει δοθεί κωδική ονομασία, ενώ όταν η τιμή μιας μεταβλητής ήταν κάτω από τα όρια ανίχνευσης του οργάνου του ποσοτικού προσδιορισμού της, έπαιρνε αυτόματως τιμή ίση με το μηδέν. Σε άλλες μελέτες (Mari et al., 2010; Kong et al., 2010; Ma et al., 2010; Tham et al., 2008; Guo et al., 2009) υπάρχει διαφορετικός χειρισμός του εν λόγω ζητήματος, με την αντικατάσταση της μηδενικής τιμής με τιμή ίση με το μισό του ορίου αυτού, όμως δεν είναι επιστημονικά

αποδεκτός πλέον, διότι οδηγεί σε στρεβλωμένα συμπεράσματα (Harrad et al., 2009; Garcia et al., 2008), ενώ και παλαιότερα πολλοί μελετητές χρησιμοποιούσαν τις τιμές των μεταβλητών μη μετασχηματιζόμενες (Anderson et al., 2003). Εξάλλου, σύμφωνα με τους Beelen et al. (2008) είναι πιο εύκολα ερμηνεύσιμες.

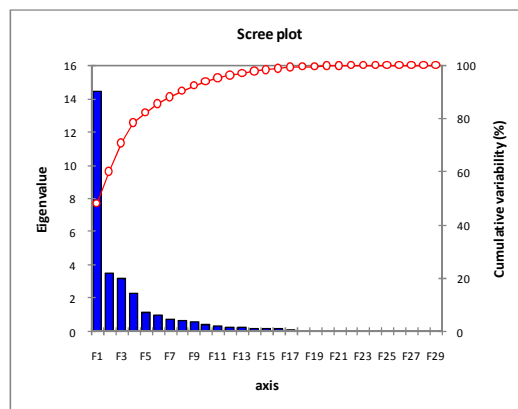
Ένα επιπλέον πλεονέκτημα της χρησιμοποίησης μη μετασχηματιζόμενων τιμών των μεταβλητών είναι ότι τα δεδομένα που χρησιμοποιούνται στα μοντέλα διασποράς (συγκεντρώσεις) είναι επίσης μη μετασχηματιζόμενα. Μερικές μελέτες χρησιμοποιούν το λογάριθμο των συγκεντρώσεων (Kanakoglou et al., 2005; Fillmann and Watson, 2004), σε μια προσπάθεια βελτίωσης της προσέγγισης των υπολοίπων, αλλά όταν χρησιμοποιείται, αλλάζει η ερμηνεία των αποτελεσμάτων, οδηγώντας την από την απόλυτη συνεισφορά των μεταβλητών στις κύριες συνιστώσες, σε σχετική. Εξάλλου, το είδος αυτό της PCA που εφαρμόζεται στην παρούσα εργασία είναι βασισμένο στη διακύμανση και στη μήτρα συνδιασποράς (covariance matrix).

Εφαρμόζοντας PCA στο σύνολο των δειγμάτων με τιμές παρακολούθησης (observation values) τις τιμές των συγκεντρώσεων κάθε μέλους ΠΑΥ ξεχωριστά και του συνόλου τους (ΣΠΑΥ), των λεπτόκοκκων και χονδρόκοκκων σωματιδίων, των τιμών συγκεντρώσεων των NO_x και NO_2 , καθώς και των μετεωρολογικών συνθηκών που επικρατούσαν σε κάθε περίοδο δειγματοληψίας (το σύνολο δηλαδή των δεδομένων που επεξεργάστηκαν στην παρούσα εργασία), διαπιστώθηκε μια ξεκάθαρη τάση ομαδοποίησης των δειγμάτων, ανάλογη της εποχής δειγματοληψίας (Σχ. 54).

Τα δείγματα και σ' αυτήν την περίπτωση ομαδοποιούνται σε τρεις κύριες ομάδες, που η καθεμία επηρεάζεται διαφορετικά από τους δύο κύριους παράγοντες ομαδοποίησης (F1 και F2). Συνολικά, 29 παράγοντες (PCs) φαίνεται να επηρεάζουν την ομαδοποίηση των δειγμάτων, έξι όμως είναι οι στατιστικά σημαντικοί (PC1-PC6: Ιδιοτιμή >1, Πίν. 33 & Σχ. 52).

Πίνακας 33. Ιδιοτιμές, μεταβλητότητα (%) και άθροισμα (%) των παραγόντων φόρτωσης στην PCA.

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	...	PC29
Ιδιοτιμή	14,472	3,555	3,188	2,290	1,164	1,004	...	0,000
Μεταβλητότητα (%)	48,240	11,849	10,625	7,632	3,881	3,348	...	0,000
Άθροισμα %	48,240	60,089	70,714	78,346	82,227	85,575	...	100,000



Σχήμα 52. Ιδιοτιμές και αθροιστική μεταβλητότητα (%) των παραγόντων φόρτωσης στην PCA.

Στον Πίνακα 34 αναφέρονται οι τιμές φόρτωσης των Κυρίων Συνιστωσών (Principal Components, PCs), σε συνάρτηση με τις μεταβλητές στη μήτρα της PCA, οι οποίες

αποτελούν το κύριο εργαλείο συσχέτισης τους με τις πηγές εκπομπής των ΠΑΥ. Ο παράγοντας 1 (F1) σχετίζεται έντονα με το Fluo ($r=0,887$), Py ($r=0,831$), BghiP ($r=0,796$) και το Chr ($r=0,734$), γεγονός που σημαίνει άμεση συσχέτιση με βενζινοκίνητα οχήματα (Duval and Friedlander., 1981; Masclet et al., 1986; Khalili et al., 1995), ενώ οι Guo et al. (2003) συμπεριλαμβάνουν επίσης το BaA ($r=0,737$), BaP ($r=0,898$), BbF ($r=0,910$) και το IP ($r=0,714$) ως μοριακούς δείκτες για τέτοιου είδους εκπομπές. Από την άλλη, εκπομπές από πετρελαιοκίνητα οχήματα έχουν υψηλές τιμές φόρτωσης για το Phe ($r=0,851$), An ($r=0,675$) Fluo και Py (Caricchia et al., 1999; Yang et al., 1998; Ho et al., 2002; Fang et al., 2004; Ravindra et al., 2006). Επίσης, άλλοι μελετητές συνιστούν ότι το Fluo και το Py, με υψηλές τιμές φόρτωσης του BbF και του BkF καταδεικνύουν εκπομπές από βενζινοκίνητα οχήματα (Duval and Friedlander, 1981; Khalili et al., 1995). Σύμφωνα δε με τους Daisey et al. (1986), πτητικά μέλη όπως το Fluo ή το Phe και μέλη με μεγάλο μοριακό βάρος, όπως το IP, πιθανώς να παράγονται ταυτόχρονα μέσω της καύσης λιπαντικών λαδιών και ίσως να εκπέμπονται από βιομηχανικές πηγές. Βέβαια, όπως έχουν αποδείξει προηγούμενες μελέτες στην ίδια αστική περιοχή (Tsarakis and Stephanou, 2005), εκπομπές ΠΑΥ από τη βιομηχανική περιοχή δεν αναμένεται να επηρεάσουν τα επίπεδα τους, λόγω των μετεωρολογικών συνθηκών που επικρατούν, όπου οι άνεμοι είναι κυρίως βόρειοι (Mihalopoulos et al., 1997). Τέλος, η έντονη συσχέτιση με το Fluo, Py και το 4HCy ($r=0,784$), καταδεικνύει πηγές από καύση λιθάνθρακα ή κάρβουνου (Kong et al., 2010). Εξάλλου, η μεγάλη συσχέτιση του PC1 με αυτά τα μέλη ΠΑΥ, όπως και με τα PM_{2,5} ($r=0,502$), αλλά και το ΣΠΑΥ ($r=0,951$), δείχνει την έντονη αυτή συσχέτιση του με τις παραπάνω πηγές (Πίν. 36).

Ο παράγοντας 2 (PC2) σχετίζεται αρνητικά με όλα σχεδόν τα πτητικά μέλη ΠΑΥ, ελάχιστα θετικά με τα βαρύτερα μέλη, ενώ η θετική συσχέτιση του με τη θερμοκρασία κατά κύριο λόγο ($r=0,139$) και την ταχύτητα του ανέμου κατά δεύτερο ($r=0,443$), οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο παράγοντας αυτός ενδέχεται να σχετίζεται με τη φωτοχημική διάσπαση και τη διασπορά των ΠΑΥ. Αξίζει πάντως να αναφερθεί ότι η συσχέτιση που παρατηρείται μεταξύ του PC1 και της θερμοκρασίας δεν είναι ισχυρά θετική, ενώ το ποσοστό μεταβλητότητας που καλύπτει ο συγκεκριμένος παράγοντας (11,8%) δεν είναι πολύ υψηλό, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι η συγκεκριμένη υπόθεση συσχέτισης όσον αφορά τη θερμοκρασία, ίσως να μην είναι ικανοποιητικά ισχυρή. Παραβλέποντας όμως το παραπάνω, σύμφωνα με το Σχήμα 53, στο συγκεκριμένο τεταρτημόριο, η θερμοκρασία (T) και η ταχύτητα του ανέμου φαίνεται να συσχετίζονται.

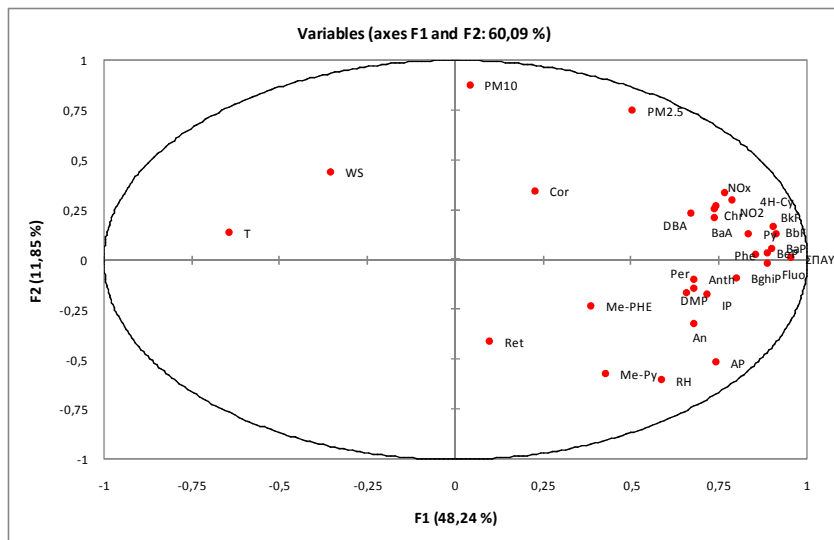
Οι υπόλοιποι παράγοντες δεν ήταν εύκολο να συνδεθούν με κάποια πηγή εκπομπών ΠΑΥ, εξάλλου, όπως έχει ειπωθεί και παραπάνω, δεν είναι απαραίτητο να συνδέεται κάποιος παράγοντας με μια μόνο πηγή. Θεωρώντας λοιπόν, ότι αυτός που συμμετέχει περισσότερο στη μεταβλητότητα των σημείων δειγματοληψίας (PC1=48,2%) σχετίζεται με τις εξατμίσεις των οχημάτων (βενζινοκίνητων και πετρελαιοκίνητων) και ίσως με την καύση λιθάνθρακα ή κάρβουνου, ενώ ο PC2 με τη διασπορά και τη φωτοχημική διάσπαση τους, καταλήγει κανείς στο συμπέρασμα ότι αυτές αποτελούν τις κυριότερες και σημαντικότερες πηγές εκπομπής ΠΑΥ και διεργασιών στην ατμόσφαιρα του αστικού περιβάλλοντος που μελετάται στην παρούσα εργασία. Το ίδιο έχουν παρατηρήσει και οι Tsarakis and Stephanou (2005), οι οποίοι σε δειγματοληψίες σωματιδίων TSP στην ίδια

αστική περιοχή, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η μεταβλητότητα του προφίλ των ΠΑΥ συσχετίζεται εξαιρετικά με τη θερμοκρασία, τις εξατμίσεις των οχημάτων, το διοξείδιο του θείου και τα σωματίδια PM₁₀.

Πίνακας 34. Τιμές φόρτωσης των κυρίων συνιστωσών (PCs) σε σχέση με τις μεταβλητές στη μήτρα συσχέτισης της PCA.

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6
Phe	0,851	0,029	-0,200	0,367	0,123	-0,138
An	0,675	-0,321	0,307	0,248	-0,009	-0,261
Me-PHE	0,385	-0,228	0,195	0,280	0,685	0,100
DMP	0,654	-0,166	-0,175	0,482	-0,275	0,102
Fluo	0,887	-0,020	-0,127	0,378	0,104	-0,034
Py	0,831	0,133	-0,271	0,387	0,090	0,035
Me-Py	0,425	-0,571	0,036	0,401	-0,211	0,239
Ret	0,097	-0,408	0,391	0,383	-0,559	0,123
4H-Cy	0,785	0,298	-0,344	0,225	-0,075	-0,048
BaA	0,737	0,213	0,115	0,327	0,038	-0,333
Chr	0,734	0,260	-0,437	0,172	-0,043	-0,234
BbF	0,910	0,134	0,215	-0,188	-0,077	0,030
BkF	0,904	0,168	-0,181	-0,163	0,045	-0,065
BeP	0,885	0,038	0,275	-0,264	0,105	0,018
BaP	0,898	0,061	0,178	-0,164	-0,099	0,151
Per	0,678	-0,145	0,398	-0,128	-0,093	0,216
Anth	0,678	-0,095	0,293	-0,400	0,010	-0,043
IP	0,714	-0,171	0,465	-0,331	-0,077	-0,229
DBA	0,667	0,236	0,453	-0,020	0,069	-0,089
BghiP	0,796	-0,088	0,460	-0,256	-0,013	-0,045
Cor	0,224	0,346	0,396	0,266	0,294	0,525
ΣΠΑΥ	0,951	0,010	0,250	-0,137	-0,008	-0,059
T	-0,644	0,139	0,628	0,220	-0,019	-0,028
RH	0,583	-0,602	-0,384	-0,288	0,031	0,018
WS	-0,355	0,443	0,594	0,393	-0,086	-0,133
AP	0,740	-0,512	-0,234	-0,004	0,052	-0,079
PM _{2,5}	0,502	0,751	-0,249	-0,238	-0,231	-0,038
PM ₁₀	0,040	0,879	0,106	0,121	-0,067	-0,030
NO ₂	0,741	0,274	-0,261	-0,158	-0,096	0,325
NO _x	0,765	0,336	-0,210	-0,120	-0,074	0,321

Στο Σχήμα 53 μπορεί κανείς να διακρίνει τη συνεισφορά κάθε μεταβλητής στους δύο παράγοντες, που το σύνολο τους μπορεί σε μεγαλύτερο ποσοστό να ομαδοποιήσει τα δείγματα (60,09%). Συγκεκριμένα, όπως αναφέρθηκε διεξοδικά και παραπάνω με βάση τον Πίνακα 34, παρατηρείται ότι ο παράγοντας 1 παρουσιάζει θετικές τιμές φόρτωσης με όλα τα μέλη ΠΑΥ, περισσότερο με τα βαρύτερα μέλη (BaA, Chr, BbF, BkF, BeP, BaP, IP, DBA, BghiP) και PM_{2,5}, με το ΣΠΑΥ και με τα NO₂ και NO_x, αλλά και με τις μεταβλητές της σχετικής υγρασίας (RH) και της ατμοσφαιρικής πίεσης (AP), ενώ αρνητικά σχετίζεται με τη θερμοκρασία (T) και την ταχύτητα του ανέμου (WS). Ο παράγοντας 2 παρουσιάζει θετικές, συγχρόνως όμως μικρές τιμές φόρτωσης με τα περισσότερα μέλη ΠΑΥ, τα NO_x και NO₂, ενώ σε αντίθεση με τον παράγοντα 1, σχετίζεται θετικά με τη θερμοκρασία (T) και περισσότερο με την ταχύτητα του ανέμου (WS), τα σωματίδια PM_{2,5} και PM₁₀, ενώ αρνητικά σχετίζεται με την σχετική υγρασία (RH) και την ατμοσφαιρική πίεση (AP).

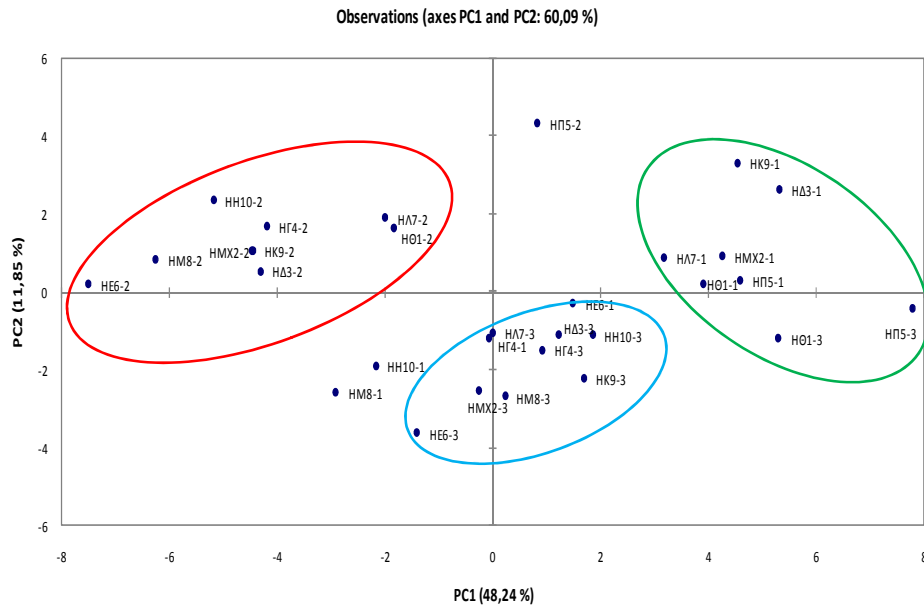


Σχήμα 53. Συσχέτιση των μεταβλητών ως τιμές παρακολούθησης με τις δύο κύριες συνιστώσες κατά την εφαρμογή PCA στα δείγματα της παρούσας εργασίας.

Αξίζει σε αυτό το σημείο να υπενθυμίσει κανείς ότι ο διαχωρισμός των σημείων με βάση τον τύπο χαρακτηρισμού τους, για τη διευκόλυνση της επισταμένης παρατήρησης των Σχημάτων της PCA, έγινε με βάση την αρίθμηση τους, δηλαδή τα αστικά σημεία με υψηλότερη κυκλοφορία (Υ.Κ.) αποτελούν τα σημεία από το 1 μέχρι το 5 (HΘ1, HMX2, ΗΔ3, ΗΓ4, ΗΠ5) και τα αστικά σημεία με χαμηλότερη κυκλοφορία (Χ.Κ.) αποτελούν τα σημεία από το 6 έως το 10 (HE6, ΗΛ7, ΗΜ8, ΗΚ9, ΗΗ10). Στο Σχήμα 54 μπορεί κανείς να διακρίνει την εποχιακή ομαδοποίηση των δειγμάτων της παρούσας εργασίας, όπου στο κόκκινο ελλειπτικό σχήμα, πάνω αριστερά στο γράφημα, βρίσκονται όλα τα καλοκαιρινά δείγματα, επηρεαζόμενα θετικά από τον παράγοντα PC2, ο οποίος, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, σχετίζεται περισσότερο με τις φωτοχημικές αντιδράσεις των ΠΑΥ και τη διασπορά τους στην ατμόσφαιρα. Όσον αφορά τον παράγοντα 1 (PC1), ο οποίος σχετίζεται με διάφορα είδη πηγών εκπομπής ΠΑΥ, όπως εκπομπές από βενζινοκίνητα και πετρελαιοκίνητα οχήματα, καύση λιπαντικών λαδιών κ.α., φαίνεται να επηρεάζει λιγότερο τη συγκεκριμένη εποχή τα επίπεδα των ΠΑΥ σε σχέση με τις υπόλοιπες εποχές, όμως μεταξύ των καλοκαιρινών δειγμάτων, περισσότερο φαίνεται να επηρεάζονται σημεία υψηλότερης κυκλοφορίας όπως το ΗΠ5-2 και ΗΘ1-2, αλλά και σημεία χαμηλότερης κυκλοφορίας με έντονη επιρροή τοπικών πηγών, όπως το ΗΛ7-2.

Περισσότερο από τον PC1 και λιγότερο από τον PC2 επηρεάζονται τα πιο πολλά ανοιξιάτικα δείγματα (πράσινη έλλειψη) και φθινοπωρινά δείγματα (γαλάζια έλλειψη). Συγκεκριμένα, περισσότερο από τον PC1, ο οποίος σχετίζεται με καύσεις από οχήματα και ίσως από λιπαντικά λάδια, επηρεάζονται τα σημεία της πρώτης περιόδου της άνοιξης (ΗΔ3-1, ΗΚ9-1, ΗΜΧ2-1 και ΗΛ7-1), ενώ το ΗΕ6-1 επηρεάζεται λιγότερο από το συγκεκριμένο παράγοντα, αλλά και τα σημεία ΗΠ5-1 και ΗΘ1-1 την άνοιξη, τα οποία ανήκουν στη δεύτερη περίοδο δειγματοληψίας και φαίνεται να επηρεάζονται εξίσου με αυτά της πρώτης περιόδου. Εκείνα τα ανοιξιάτικα δείγματα που επηρεάζονται λιγότερο από τον PC1 είναι τα ΗΜ8-1 και ΗΗ10-1, που πράγματι παρουσίασαν τις μικρότερες συγκεντρώσεις ΣΠΑΥ τη συγκεκριμένη εποχή, ενώ αυτά που επηρεάζονται περισσότερο από τον PC1, είναι τα φθινοπωρινά δείγματα ΗΠ5-3 και ΗΘ1-3, τα οποία δεν ομαδοποιήθηκαν στα αντίστοιχα

φθινοπωρινά δείγματα, που βρίσκονται μέσα στο γαλάζιο ελλειπτικό σχήμα. Τα φθινοπωρινά δείγματα που επηρεάζονται περισσότερο από τον παράγοντα PC1 είναι τα σημεία της δεύτερης περιόδου δειγματοληψίας ΗΠ5-3, ΗΘ1-3, ΗΓ4-3, ΗΗ10-3 και λιγότερο το σημείο ΗΜ8-3, όπου εμφάνισε τη μικρότερη συγκέντρωση μεταξύ των σημείων αυτής της περιόδου, αλλά και τα σημεία ΗΔ3-3, ΗΚ9-3 και ΗΛ7-3, όπου πράγματι εμφάνισαν παρόμοια ή μεγαλύτερη συγκέντρωση ΣΠΑΥ σε σχέση με το σημείο ΗΜ8-3. Αυτά που επηρεάζονται λιγότερο από τον PC1 αυτήν την εποχή είναι τα σημεία ΗΕ6-3 και ΗΜΧ2-3, όπου πράγματι εμφάνισαν τη μικρότερη συγκέντρωση ΣΠΑΥ, σε σχέση με τα υπόλοιπα φθινοπωρινά σημεία.

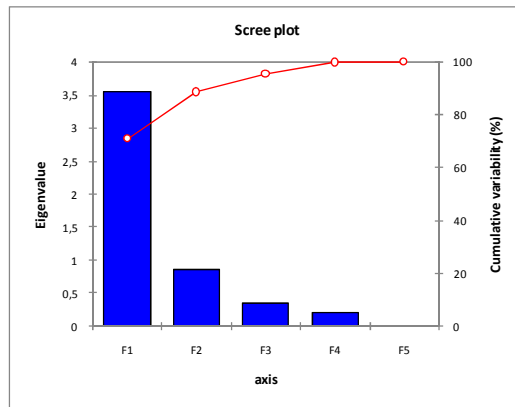


Σχήμα 54. PCA μεταξύ των σημείων δειγματοληψίας (ΗΘ1-1= ΗΘ1 την άνοιξη, ΗΘ1-2 = ΗΘ1 το καλοκαίρι, ΗΘ1-3 = ΗΘ1 το φθινόπωρο) με εφαρμογή όλων των παραμέτρων που ανιχνεύτηκαν στην παρούσα εργασία (πράσινο=άνοιξη, κόκκινο=καλοκαίρι, γαλάζιο=φθινόπωρο). Τα αστικά σημεία ΗΘ1, ΗΜΧ2, ΗΔ3, ΗΓ4, ΗΠ5 αποτελούν σημεία υψηλότερης κυκλοφορίας (Υ.Κ.), ενώ τα αστικά σημεία ΗΕ6, ΗΛ7, ΗΜ8, ΗΚ9, ΗΗ10 αποτελούν σημεία χαμηλότερης κυκλοφορίας (Χ.Κ.).

Επιδιώκοντας μια περισσότερο εμπειριστατωμένη ανάλυση της έκφρασης φυσικοχημικών διεργασιών όπως η διασπορά και οι φωτοχημικές αντιδράσεις των ΠΑΥ σ'ένα στατιστικό παράγοντα, έγινε προσπάθεια εφαρμογής PCA στα δείγματα, με μεταβλητές μόνο το ΣΠΑΥ και τους μετεωρολογικούς παράγοντες που επικρατούσαν σε κάθε περίοδο δειγματοληψίας. Παρατηρήθηκε ότι πέντε κύριοι παράγοντες μπορούν να ερμηνεύσουν την μεταβλητότητα των επιπέδων των ΠΑΥ σε κάθε δείγμα, από τους οποίους μόνον ο ένας είναι στατιστικά σημαντικός (ιδιοτιμή >1), όπως φαίνεται στον Πίνακα 35 και στο Σχήμα 55.

Πίνακας 35. Ιδιοτιμές, μεταβλητότητα (%) και άθροισμα (%) των παραγόντων φόρτωσης στην PCA.

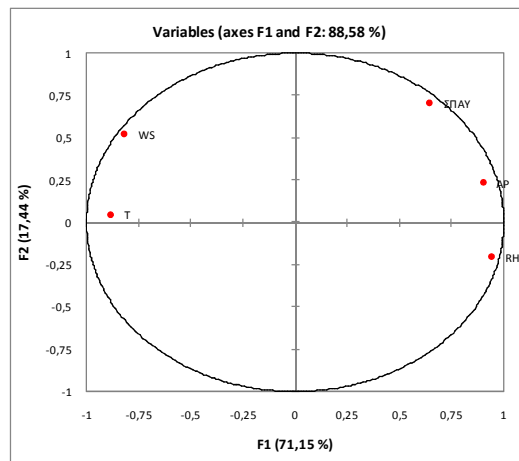
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
Ιδιοτιμή	3,557	0,872	0,347	0,212	0,012
Μεταβλητότητα (%)	71,148	17,436	6,938	4,237	0,241
Άθροισμα %	71,148	88,584	95,522	99,759	100,000

**Σχήμα 55. Ιδιοτιμές και αθροιστική μεταβλητότητα (%) των παραγόντων φόρτωσης στην PCA.**

Το συμπέρασμα που εξάγεται από τη μελέτη συσχέτισης των μεταβλητών με τον παράγοντα 1 (PC1), είναι η ισχυρά αρνητική του συσχέτιση με τη θερμοκρασία ($r=-0,885$) και την ταχύτητα του ανέμου ($r=-0,818$), ενώ ισχυρά θετική συσχέτιση παρατηρήθηκε με τη σχετική υγρασία ($r=0,940$) και την ατμοσφαιρική πίεση ($r=0,899$), καταδεικνύοντας έτσι τον ισχυρό δεσμό του PC1 με τις φυσικοχημικές διεργασίες που υφίστανται οι ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα και οι οποίοι έχουν μελετηθεί διεξοδικά σε προηγούμενη παράγραφο (Πίν. 36 και Σχ. 56).

Πίνακας 36. Τιμές φόρτωσης των κυρίων συνιστωσών (PCs) σε σχέση με τις μεταβλητές που εφαρμόστηκαν στη μήτρα συσχέτισης της PCA.

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
ΣΠΑΥ	0,643	0,705	0,250	-0,164	-0,009
T	-0,885	0,048	0,397	0,237	-0,026
RH	0,940	-0,205	0,220	0,141	0,075
WS	-0,818	0,524	-0,198	0,116	0,062
AP	0,899	0,235	-0,198	0,309	-0,042



Σχήμα 56. Συσχέτιση των μεταβλητών ΣΠΑΥ και των μετεωρολογικών συνθηκών, ως τιμές παρακολούθησης με τις δύο κύριες συνιστώσες κατά την εφαρμογή PCA στα δείγματα της παρούσας εργασίας.

Στο Σχήμα 57 μπορεί κανείς να διακρίνει την ομαδοποίηση των σημείων ανάλογα με την εποχή δειγματοληψίας. Συγκεκριμένα, τρεις ομάδες δειγμάτων, μια στα αριστερά του Σχήματος 57, που την αποτελούν τα καλοκαιρινά δείγματα, η επομένη ομάδα που την αποτελούν τα φθινοπωρινά δείγματα και τέλος στα δεξιά του Σχήματος 57, βρίσκονται τα ανοιξιάτικα δείγματα.

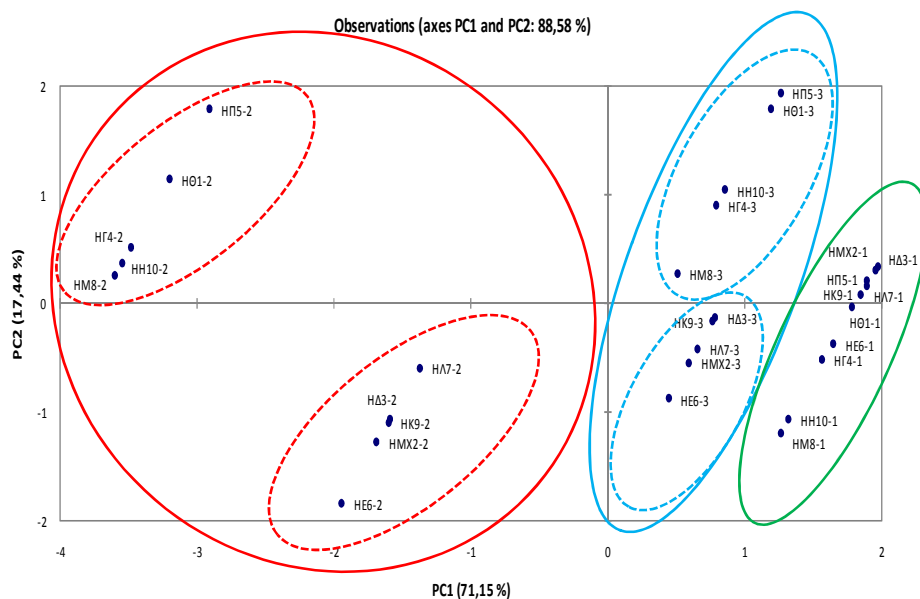
Τα καλοκαιρινά δείγματα είναι χωρισμένα σε δύο υποομάδες, ανάλογα με την περίοδο δειγματοληψίας τη συγκεκριμένη εποχή. Η μια υποομάδα περιλαμβάνει τα σημεία ΗΘ1-2, ΗΓ4-2, ΗΠ5-2, ΗΜ8-2, ΗΗ10-2 της περιόδου 2 και φαίνεται να επηρεάζονται λιγότερο από τον PC1, αφού αυτήν την περίοδο επικρατούσαν οι μεγαλύτερες θερμοκρασίες και η υψηλότερη μέση ταχύτητα ανέμου, ενώ η άλλη υποομάδα περιλαμβάνει τα σημεία ΗΜΧ2-2, ΗΔ3-2, ΗΕ6-2, ΗΛ7-2, ΗΚ9-2, τα οποία αποτελούν την περίοδο 1 και φαίνεται να επηρεάζονται και αυτά αρνητικά από τον PC1, λιγότερο όμως από αυτά της περιόδου 2, όπως σωστά είχε υποτεθεί παραπάνω.

Τα φθινοπωρινά δείγματα φαίνεται να επηρεάζονται περισσότερο από τον παράγοντα 1, γεγονός που οφείλεται στις χαμηλότερες θερμοκρασίες που επικρατούσαν τη συγκεκριμένη εποχή, σε σύγκριση με τα καλοκαιρινά δείγματα, όπως έχει καταδεικτεί και παραπάνω. Και σ' αυτήν την περίπτωση τα δείγματα χωρίζονται σε δύο υποομάδες, ανάλογα με την περίοδο που αυτά λήφθηκαν. Περισσότερο δε επηρεάζονται από τον PC1 τα δείγματα της περιόδου 1 (ΗΜΧ2-3, ΗΔ3-3, ΗΕ6-3, ΗΚ9-3, ΗΛ7-3), τα οποία, όπως και στην περίπτωση των καλοκαιρινών δειγμάτων την αντίστοιχη περίοδο, λήφθηκαν σε συνθήκες με χαμηλότερη μέση θερμοκρασία και ταχύτητα ανέμου, σε σχέση με τα αντίστοιχα δείγματα της περιόδου 2, που επηρεάζονται λιγότερο από αυτόν τον παράγοντα.

Τα ανοιξιάτικα δείγματα φαίνεται να επηρεάζονται περισσότερο απ' όλα τα υπόλοιπα, από τον PC1, αφού εκείνη την εποχή επικρατούσαν οι χαμηλότερες θερμοκρασίες και η χαμηλότερη μέση ταχύτητα ανέμου, όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω. Ακόμα, αυτό που παρατηρείται είναι ότι τα δείγματα αυτής της εποχής δε φαίνεται να σχηματίζουν ιδιαίτερα υποομάδες, όπως τις άλλες εποχές, γεγονός που

σχετίζεται άμεσα με τις χαμηλότερες θερμοκρασίες που επικρατούσαν τη συγκεκριμένη εποχή.

Συνοψίζοντας λοιπόν, παρατηρείται ότι τα επίπεδα των ΠΑΥ, περισσότερο στα καλοκαιρινά δείγματα και λιγότερο στα ανοιξιάτικα, επηρεάζονται από φυσικές διεργασίες όπως οι φωτοχημικές αντιδράσεις και η επαναϊώρηση, γεγονός που υποδείχτηκε και από την εφαρμογή της προηγούμενης PCA, όπου το σύνολο των καλοκαιρινών δειγμάτων σχετιζόταν θετικά με τον παράγοντα PC2, αποδεικνύοντας έτσι και την ορθότητα της υπόθεσης συσχέτισης του παράγοντα PC2 της προηγούμενης PCA με τον παράγοντα PC1 της παρούσας PCA, όπου και οι δύο φαίνεται να σχετίζονται περισσότερο με τις χημικές διεργασίες και αλληλεπιδράσεις των ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα της αστικής περιοχής που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία.



Σχήμα 57. PCA μεταξύ των σημείων δειγματοληψίας (H01-1=H01 την άνοιξη, H01-2=H01 το καλοκαίρι, H01-3=H01 το φθινόπωρο) με εφαρμογή του ΣΠΑΥ και των μετεωρολογικών παραμέτρων (πράσινο=άνοιξη, κόκκινο=καλοκαίρι, γαλάζιο=φθινόπωρο). Τα αστικά σημεία H01, HMX2, HΔ3, ΗΓ4, ΗΠ5 αποτελούν σημεία υψηλότερης κυκλοφορίας (Υ.Κ.), ενώ τα αστικά σημεία ΗΕ6, ΗΛ7, ΗΜ8, ΗΚ9, ΗΗ10 αποτελούν σημεία χαμηλότερης κυκλοφορίας (Χ.Κ.).

7.16 Ανάλυση κατά Cluster (Hierarchical Cluster Analysis, HCA)

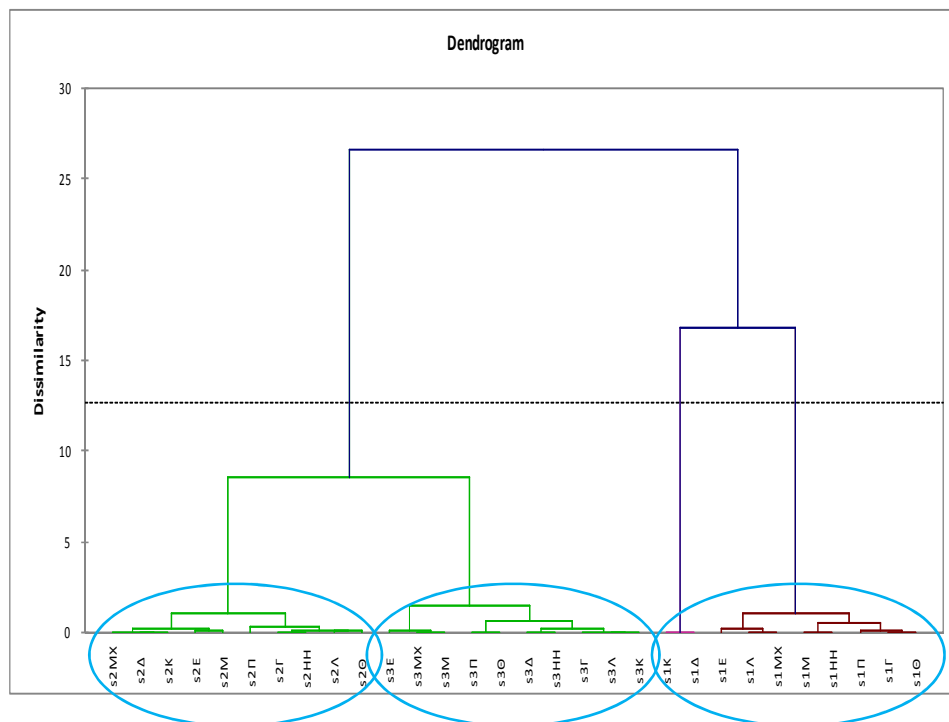
Η ανάλυση αυτή (κατά Ward) που αναγνωρίζει ομογενοποιημένες ομάδες δειγμάτων, εφαρμόστηκε με βάση τη μέση διασύνδεση μεταξύ των ομάδων στην Ευκλείδεια Μήτρα των Αποστάσεων (Euclidean Distances Matrix, EDM) και χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1939 από τον Tryon. Με λίγα λόγια, περιλαμβάνει έναν αριθμό από διαφορετικούς αλγόριθμους και μεθόδους με στόχο την ομαδοποίηση δειγμάτων σε αντίστοιχες κατηγορίες (Silva et al., 2010). Σαν αποτέλεσμα, εξάγεται ένα δενδρόγραμμα (Vertical

Hierarchical Tree Plot), στο οποίο, χαμηλώνοντας το κατώτερο όριο της απόστασης διασύνδεσης μεταξύ των δειγμάτων, δύο ή περισσότερα δείγματα ενώνονται σε ένα σύμπλεγμα (Nisbet et al., 2009).

Οι αποστάσεις (ομοιότητες ή ανομοιότητες) μεταξύ των δειγμάτων οδηγούν στο σχηματισμό των συμπλεγμάτων του δενδρογράμματος και αποτελούν ένα ενιαίο σύνολο κανόνων που χρησιμεύουν ως κριτήρια για την ομαδοποίηση ή το διαχωρισμό των δειγμάτων. Ο πιο κοινός τύπος απόστασης που εν γένει χρησιμοποιείται και χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα εργασία είναι η Ευκλείδεια Απόσταση (Euclidean Distance) και αποτελεί τη γεωμετρική απόσταση στον πολυδιάστατο χώρο. Υπολογίζεται από τη σχέση:

$$d(X, Y) = \left\{ \sum_{i=1}^n (X_i - Y_i)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

Αυτό που χρήζει αναφοράς είναι ότι οι αποστάσεις αυτές υπολογίζονται με βάση μη κανονικοποιημένα δεδομένα. Αυτή η μέθοδος έχει πολλά πλεονεκτήματα, για παράδειγμα η απόσταση μεταξύ δύο δειγμάτων δεν επηρεάζεται από την προσθήκη καινούριων δειγμάτων στην ανάλυση, που ενδέχεται να αποτελούν ακραίες τιμές (outliers).



Σχήμα 58. Δενδρογράμμα HCA με τις ομάδες δεδομένων. Οι κωδικοί υποδηλώνουν σημεία (S1Δ: ΗΔ3 την άνοιξη κτλ).

Από το δενδρογράμμα φαίνεται μια ξεκάθαρη ομαδοποίηση των δειγμάτων με βάση τρεις ομάδες δεδομένων (Σχ. 58). Η πρώτη ομάδα (από δεξιά στα αριστερά) ανταποκρίνεται στα δείγματα της άνοιξης (S1), η επόμενη ομάδα συμπεριλαμβάνει δείγματα του φθινοπώρου (S3) και τέλος η ομάδα στα αριστερά του δενδρογράμματος περιλαμβάνει τα δείγματα του καλοκαιριού (S2). Αξίζει να σημειωθεί ότι, σύμφωνα με το δενδρογράμμα, η ομάδα S2 (δείγματα καλοκαιριού) ανήκει στον ίδιο κλάδο συσχέτισης με την ομάδα S3 (δείγματα φθινοπώρου), ενώ η ομάδα S1 (δείγματα άνοιξης) ανήκει σε ξεχωριστό κλάδο,

γεγονός που υποδεικνύει τη διαφορετική συμπεριφορά των ρυπαντών ανάλογα με τις υπάρχουσες μετεωρολογικές συνθήκες κάθε εποχής, καθιστώντας έτσι ως βασικό κριτήριο της, τη διακύμανση της θερμοκρασίας ή της σχετικής υγρασίας μεταξύ των εποχών δειγματοληψίας. Παρόμοια συμπεράσματα εξήγαγε και οι Silva et al. (2010), οι οποίοι κατέδειξαν ως βασικό κριτήριο διαφοροποίησης των συγκεντρώσεων ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα του Sao Paolo και της Araraquara της Βραζιλίας, τη βροχόπτωση και τη θερμοκρασία.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από την παύσα διατριβή ήταν τα εξής:

- ✓ Ο αριθμητικός μέσος όρος της συγκέντρωσης των σωματιδίων $PM_{2.5}$ στην πόλη του Ηρακλείου ήταν $16,47 (\pm 3,05) \mu g/m^3$ και είχε εύρος από $12,33 \mu g/m^3$ (HM8_3), μέχρι $22,39 \mu g/m^3$ (HK9_1).
- ✓ Δεν παρατηρήθηκε σημαντική σχετική επιβάρυνση στα σημεία υψηλότερης κυκλοφορίας (μέση τιμή συγκέντρωσης $16,66 \mu g/m^3$), σε σύγκριση με τα αντίστοιχα σημεία χαμηλότερης κυκλοφορίας (μέση τιμή συγκέντρωσης $16,29 \mu g/m^3$), γεγονός που ενδέχεται να σημαίνει κοινές πηγές εκπομπής και διαδικασίες απομάκρυνσης.
- ✓ Παρατηρείται παρόμοια εποχιακή τάση, ανεξάρτητα του τύπου χαρακτηρισμού των σημείων. Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις βρέθηκαν την άνοιξη ($18,10 \mu g/m^3$ και $18,25 \mu g/m^3$ για τα σημεία υψηλότερης κυκλοφορίας και χαμηλότερης κυκλοφορίας αντίστοιχα), ακολουθεί το καλοκαίρι ($17,03 \mu g/m^3$ και $16,91 \mu g/m^3$ αντίστοιχα), ενώ μικρότερες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν το φθινόπωρο ($14,84 \mu g/m^3$ και $13,71 \mu g/m^3$ αντίστοιχα).
- ✓ Η εποχικότητα που εμφανίζουν τα σωματίδια $PM_{2.5}$ ενδέχεται να οφείλεται στην έξαρση του φαινομένου της αφρικανικής σκόνης την άνοιξη, αλλά και σε άλλους παράγοντες, όπως η επαναιώρηση, το βάθος ανάμειξης και ο σχηματισμός ανάστροφης στρωμάδας το καλοκαίρι.
- ✓ Τα περισσότερα σημεία παρουσιάζουν τιμές συγκέντρωσης σωματιδίων $PM_{2.5}$ που υπερκαλύπτουν το μέγιστο επιτρεπτό όριο που έχει θεσπιστεί από την EPA ($15 \mu g/m^3$), αφορά όμως ετήσιο μέσο όρο τιμών σε τριετή βάση. Το όριο των ημερήσιων μετρήσεων επιπέδων $PM_{2.5}$ ($35 \mu g/m^3$) απέχει πολύ από το σύνολο των σημείων της παρούσας εργασίας. Το ίδιο ισχύει και για τον ετήσιο μέσο όρο που έχει θεσπιστεί από την ΕΕ ($25 \mu g/m^3$), ενδέχεται όμως να ξεπεραστεί τον χειμώνα, καθώς συνήθως αυξάνονται τα επίπεδα των σωματιδίων.
- ✓ Η μικρότερη συγκέντρωση λεπτών σωματιδίων βρέθηκε στην περιοχή της Φινοκαλιάς ($11,15 \mu g/m^3$), ενώ στην οροφή του Τμήματος Χημείας του Π.Κ. εμφάνισαν συγκέντρωση $14,93 \mu g/m^3$, παρόμοια με τις συγκεντρώσεις των αστικών σημείων την αντίστοιχη εποχή (φθινόπωρο).
- ✓ Παρατηρείται ισχυρή συσχέτιση μεταξύ των σωματιδίων $PM_{2.5}$ και PM_{10} ($r=0,65$, $p<0,001$), ενώ ακόμη μεγαλύτερη συσχέτιση παρατηρήθηκε μεταξύ των σωματιδίων $PM_{2.5-10}$ και PM_{10} ($r=0,825$, $p<0,001$). Εποχιακά, μεγαλύτερη συσχέτιση σωματιδίων $PM_{2.5}$ και PM_{10} παρατηρήθηκε την άνοιξη ($r=0,741$, $p<0,001$) και το καλοκαίρι ($r=0,667$, $p<0,01$), ενώ μέτρια εμφανίστηκε το φθινόπωρο ($r=0,521$, $p<0,06$).
- ✓ Το εύρος των τιμών του λόγου $PM_{2.5}/PM_{10}$ στην παρούσα εργασία κυμάνθηκε από 0,32 έως 0,62, που υποδηλώνει μεταβλητότητα στη χημική σύσταση των αερολυμάτων. Το αντίστοιχο όριο που αφορά σημεία αστικής κυκλοφορίας και αστικού υπόβαθρου από την WHO, κυμαίνεται μεταξύ 0,42 και 0,82, ενώ με βάση την EPA, κυμαίνεται μεταξύ 0,3 και 0,7.
- ✓ Υψηλότερες τιμές του λόγου $PM_{2.5}/PM_{10}$ εμφανίστηκαν την άνοιξη, εξαιτίας της ενίσχυσης των δευτερογενών αερολυμάτων που παράγονται κατά τη διάρκεια της

καύσης πετρελαίου ή βιομάζας, ενώ μειώνεται αισθητά το καλοκαίρι, εξαιτίας της επαναιώρησης και της χαμηλής κατακρήμνισης τη συγκεκριμένη εποχή.

- ✓ Η μέση τιμή συγκέντρωσης ΣΠΑΥ που ανιχνεύτηκε στα αστικά σημεία δειγματοληψίας ήταν $0,635 (\pm 0,258) \text{ ng/m}^3$ και το εύρος τους κυμάνθηκε από $0,159 \text{ ng/m}^3$ (HE6 το καλοκαίρι) έως $1,210 \text{ ng/m}^3$ (HP5 το φθινόπωρο).
- ✓ Τα αφθονότερα μέλη ΠΑΥ ήταν το BghiP ($0,134 \pm 0,064 \text{ ng/m}^3$), το BbF ($0,091 \pm 0,039 \text{ ng/m}^3$), το BeP ($0,068 \pm 0,030 \text{ ng/m}^3$) και το IP ($0,086 \pm 0,049 \text{ ng/m}^3$). Τα μέλη με μικρότερο μοριακό βάρος (Phe, An, Fluo, Py) παρουσίασαν σταθερά μικρότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με αυτά μεγαλύτερου μοριακού βάρους.
- ✓ Τα αστικά σημεία υψηλότερης κυκλοφορίας (Υ.Κ.) παρουσίασαν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε σύγκριση με τα αστικά σημεία χαμηλότερης κυκλοφορίας (Χ.Κ.), εκτός από τα σημεία ΗΛ7 και ΗΚ9, των οποίων οι τιμές συγκέντρωσης είναι εφάμιλλες σημείων Υ.Κ.
- ✓ Η συγκέντρωση του ΣΠΑΥ που ανιχνεύτηκε στη Φινοκαλιά ήταν $0,035 \text{ ng/m}^3$, ενώ στην οροφή του Τμήματος Χημείας του Π.Κ., η αντίστοιχη συγκέντρωση ήταν $0,590 \text{ ng/m}^3$, μικρότερη όμως από τη μέση τιμή συγκέντρωσης των αστικών σημείων την αντίστοιχη εποχή (φθινόπωρο).
- ✓ Η ολική συνεισφορά των θεωρούμενων καρκινογόνων ΠΑΥ (ή CANPAHs) καταλαμβάνει περίπου το 66% του ΣΠΑΥ, ενώ οι περισσότεροι από τους CANPAHs (BghiP, IP, BbF, BkF) βρέθηκαν να έχουν σημαντική συνεισφορά στα επίπεδα του ΣΠΑΥ.
- ✓ Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις ΣΠΑΥ παρουσιάστηκαν το καλοκαίρι ($0,416 \text{ ng/m}^3$), ενώ υψηλότερες παρατηρήθηκαν την άνοιξη ($0,714 \text{ ng/m}^3$) και το φθινόπωρο ($0,780 \text{ ng/m}^3$), αφού χαμηλότερες θερμοκρασίες μπορούν να επηρεάσουν την κατανομή των ΠΑΥ μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης, ενώ ανθρωπογενείς παράγοντες μπορούν να οδηγήσουν σε διακύμανση της συγκέντρωσης των ΠΑΥ, ανάλογα με την περιοχή δειγματοληψίας.
- ✓ Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ΣΠΑΥ την άνοιξη, σε σύγκριση με το φθινόπωρο, παρατηρήθηκαν στα σημεία ΗΜ-Χ2 (Υ.Κ.), ΗΔ3 (Υ.Κ.), ΗΕ6 (Χ.Κ.), ΗΚ9 (Χ.Κ.) και ΗΛ7 (Χ.Κ.) (περίοδος 1 δειγματοληψιών), ενώ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ΠΑΥ το φθινόπωρο, σε σύγκριση με την άνοιξη, ανιχνεύτηκαν στα σημεία ΗΘ1 (Υ.Κ.), ΗΓ4 (Υ.Κ.), ΗΠ5 (Υ.Κ.), ΗΜ8 (Χ.Κ.) και ΗΗ10 (Χ.Κ.) (περίοδος 2 δειγματοληψιών), γεγονός που ενδέχεται να οφείλεται, εκτός από τη διαφορετική επίδραση ανθρωπογενών πηγών εκπομπής ΠΑΥ, στις διαφορετικές μετεωρολογικές συνθήκες που επικρατούσαν στις δύο αυτές περιόδους δειγματοληψίας (αύξηση της μέσης θερμοκρασίας την περίοδο 2 της άνοιξης, σε σύγκριση με την περίοδο 1).
- ✓ Τα μέλη των ΠΑΥ με 5-6 δακτυλίους είναι τα κυρίαρχα στο κλάσμα των σωματιδίων $\text{PM}_{2.5}$ και αποτελούν περίπου το 75% του συνόλου των ΠΑΥ, σε αντίθεση με τους ΠΑΥ με 3-4 δακτυλίους, που αντιπροσωπεύουν περίπου το 25%, εξαιτίας της ημιπτητικής φύσης τους.
- ✓ Η συνολική ατομική έκθεση σε ΠΑΥ, όπως εκτιμήθηκε από το $\Sigma\text{BaP}_{\text{eq}}$, βρέθηκε να είναι $0,057 \text{ ng/m}^3$. Το BaP εμφάνισε 46% συνεισφορά στα επίπεδα του $\Sigma\text{BaP}_{\text{eq}}$, ενώ άλλα μέλη που συνεισέφεραν σημαντικά ήταν το BbF (15,8%) και το IP (15,2%). Η

ποσοστιαία κατανομή του BaP_{eq} παρουσίασε διακυμάνσεις ανάλογα με τα περιβάλλοντα και εποχικότητα αντίστοιχη με αυτήν των ΠΑΥ σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας. Εξαιρέση αποτελεί το σημείο ΗΠ5 (Υ.Κ.), όπου δεν παρουσίασε αξιόλογη εποχιακή μεταβολή, αφού αποτελεί σημείο με άμεση έκθεση σε έντονη κυκλοφοριακή κίνηση. Όλα τα σημεία εμφάνισαν υψηλά ποσοστά $CANPAHs_{eq}$ (97-99%).

- ✓ Παρατηρήθηκε θετική ασθενής συσχέτιση μεταξύ του ΣΠΑΥ και των σωματιδίων $PM_{2.5}$ ($r=0,257$, $p<0,08$), ενώ εφαρμόζοντας αντίστοιχη συσχέτιση σε κάθε εποχή δειγματοληψίας, παρατηρήθηκε εξαιρετική συσχέτιση την άνοιξη ($r=0,728$, $p<0,001$) και το φθινόπωρο ($r=0,925$, $p<0,001$), δείγμα των κοινών πηγών εκπομπής τους, σε αντίθεση με το καλοκαίρι, όπου εμφανίστηκε αρκετά μειωμένη ($r=0,361$, $p<0,13$).
- ✓ Εν συγκρίσει με την παραπάνω διαπίστωση, παρατηρήθηκε μεγαλύτερη θετική συσχέτιση, στατιστικά ισχυρή, μεταξύ μελών ΠΑΥ που σχετίζονται με καύσεις (οχήματα) και των λεπτών σωματιδίων (BaA: $r=0,356$, $p<0,02$, Chr: $r=0,439$, $p<0,007$, BbF: $r=0,405$, $p<0,01$, BkF: $r=0,491$, $p<0,003$, BghiP: $r=0,437$, $p<0,007$).
- ✓ Μηδενική συσχέτιση εμφανίστηκε μεταξύ των σωματιδίων PM_{10} και του ΣΠΑΥ ($r=0,06$, $p<0,37$) συνολικά, ενώ με βάση την εποχή δειγματοληψίας, εξαιρετική συσχέτιση εμφανίστηκε την άνοιξη ($r=0,800$, $p<0,001$), ενώ μέτρια το φθινόπωρο ($r=0,496$, $p<0,07$) και το καλοκαίρι ($r=0,481$, $p<0,08$), τάση που είχε διαφανεί και με βάση τις συσχετίσεις μεταξύ των δύο αυτών κλασμάτων σωματιδίων.
- ✓ Παρατηρήθηκε εξαιρετική συσχέτιση μεταξύ του BghiP και του ΣΠΑΥ ($r=0,932$, $p<0,001$), καταδεικνύοντας τις εξατμίσεις των οχημάτων την κυριότερη πηγή εκπομπών ΠΑΥ στο κλάσμα των σωματιδίων $PM_{2.5}$.
- ✓ Παρατηρήθηκε αρνητική συσχέτιση μεταξύ του ΣΠΑΥ και της θερμοκρασίας ($r=-0,474$, $p<0,004$), αλλά και της ταχύτητας του ανέμου ($r=-0,225$, $p<0,116$), ενώ θετικά σχετίστηκε με τη σχετική υγρασία ($r=0,491$, $p<0,003$) και την ατμοσφαιρική πίεση ($r=0,644$, $p<0,001$).
- ✓ Η μέση τιμή συγκέντρωσης που εμφάνισε το NO_2 στην ατμόσφαιρα ήταν $11,32 \mu g/m^3$, ενώ μεγαλύτερη συγκέντρωση παρουσιάστηκε την άνοιξη ($15,58 \mu g/m^3$) και το φθινόπωρο ($10,31 \mu g/m^3$), σε σύγκριση με το καλοκαίρι που παρουσιάστηκε η μικρότερη μέση τιμή ($8,06 \mu g/m^3$).
- ✓ Το NO εμφάνισε μέση τιμή συγκέντρωσης $5,09 \mu g/m^3$, παρόμοιες συγκεντρώσεις εμφανίστηκαν την άνοιξη ($5,82 \mu g/m^3$) και το φθινόπωρο ($5,04 \mu g/m^3$), ενώ μικρότερη εμφανίστηκε το καλοκαίρι ($4,41 \mu g/m^3$).
- ✓ Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις εμφάνισε το NO_2 σε σχέση με το NO .
- ✓ Ισχυρότερη συσχέτιση παρατηρήθηκε μεταξύ του NO_2 και των NO_x ($r=0,928$, $p<0,001$), ενώ λιγότερο ισχυρή εμφανίστηκε μεταξύ των NO_x και του NO ($r=0,714$, $p<0,001$), εξαιτίας του μεγαλύτερου χρόνου ημιζωής του NO_2 στην ατμόσφαιρα, απ' ότι του περισσότερο δραστικού NO .
- ✓ Θετική ισχυρή συσχέτιση παρατηρήθηκε μεταξύ του NO_2 και του ΣΠΑΥ ($r=0,639$, $p<0,001$), που σημαίνει ότι και τα δύο ανακύπτουν (το NO_2 έμμεσα) από τις ίδιες πηγές καύσης. Ισχυρή συσχέτιση εμφανίστηκε και μεταξύ του ΣΠΑΥ και των NO_x ($r=0,664$, $p<0,001$), ενισχύοντας την παραπάνω υπόθεση.

- ✓ Η εφαρμογή πληθώρας διαγνωστικών λόγων κατέδειξε τις εκπομπές από τα οχήματα (βενζινοκίνητα και πετρελαιοκίνητα) τη σημαντικότερη πηγή εκπομπής ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα του Ηρακλείου.
- ✓ Οι τιμές του λόγου $BeP/(BeP+BaP)$ καταδεικνύουν περισσότερο παλιές εκπομπές από καύσεις.
- ✓ Οι τιμές του λόγου $CPAHs/TPAHs$ (%) δείχνει ότι εκπομπές και από άλλα είδη πηγών ενδέχεται να επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις των ΠΑΥ.
- ✓ Εφαρμόζοντας PCA με το σύνολο των μεταβλητών της παρούσας εργασίας (ΠΑΥ, ΣΠΑΥ, $PM_{2.5}$, PM_{10} , NO_x , NO_2 , μετεωρολογικά δεδομένα) διαπιστώθηκε τάση ομαδοποίησης ανάλογα με την εποχή δειγματοληψίας.
- ✓ Δύο είναι οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν τα επίπεδα των ΠΑΥ στην παρούσα εργασία: α) τα βενζινοκίνητα και πετρελαιοκίνητα οχήματα και πιθανώς καύση λιπαντικών λαδιών και κάρβουνου ή λιθάνθρακα και β) οι μετεωρολογικές συνθήκες που ευνοούν τη φωτοχημική διάσπαση (θερμοκρασία) και τη διασπορά των ΠΑΥ (ταχύτητα ανέμου).
- ✓ Περισσότερο τα καλοκαιρινά και λιγότερο τα ανοιξιάτικα δείγματα επηρεάζονται από τις μετεωρολογικές συνθήκες, ενώ την άνοιξη και το φθινόπωρο αυξάνεται η επίδραση των ανθρωπογενών πηγών καύσης στα επίπεδα των ΠΑΥ.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξενόγλωση βιβλιογραφία

- Abu-Allaban, M., Lowenthal, D., Gertler, A., & Labib, M. (2007). Sources of PM₁₀ and PM_{2.5} in Cairo's ambient air. *Environmental Monitoring and Assessment*, 133(1), 417-425.
- Aceves, M., & Grimalt, J. O. (1993). Seasonally dependent size distributions of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban aerosols from densely populated areas. *Environmental Science & Technology*, 27(13), 2896-2908.
- Aggarwal, A. L., Raiyani, C. V., Patel, P. D., Shah, P. G., & Chatterjee, S. K. (1982). Assessment of exposure to benzo(a)pyrene in air for various population groups in ahmedabad. *Atmospheric Environment (1967)*, 16(4), 867-870.
- Akyüz, M., & Çabuk, H. (2008). Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Zonguldak, Turkey. *Science of The Total Environment*, 405(1-3), 62-70.
- Allen, J. O., Dookeran, N. M., Smith, K. A., Sarofim, A. F., Taghizadeh, K., & Lafleur, A. L. (1996). Measurement of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with Size-Segregated Atmospheric Aerosols in Massachusetts. *Environmental Science & Technology*, 30(3), 1023-1031.
- Amodio, M., Caselli, M., de Gennaro, G., & Tutino, M. (2009). Particulate PAHs in two urban areas of Southern Italy: Impact of the sources, meteorological and background conditions on air quality. *Environmental Research*, 109(7), 812-820.
- Anderson, B. S., Hunt, J. W., Phillips, B. M., Nicely, P. A., Vlaming, V. d., Connor, V., et al. (2003). Integrated assessment of the impacts of agricultural drainwater in the Salinas River (California, USA). *Environmental Pollution*, 124(3), 523-532.
- Arsene, C., Olariu, R. I., Zampas, P., Kanakidou, M., & Mihalopoulos, N. (2011). Ion composition of coarse and fine particles in Iasi, north-eastern Romania: Implications for aerosols chemistry in the area. *Atmospheric Environment*, 45(4), 906-916.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) (1995). Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). US Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, GA.
- Avila, A., Queralt-Mitjans, I., & Alarcón, M. (1997). Mineralogical composition of African dust delivered by red rains over northeastern Spain. *J. Geophys. Res.*, 102(D18), 21977-21996.
- Baek, S. O., Goldstone, M. E., Kirk, P. W. W., Lester, J. N., & Perry, R. (1991). Phase distribution and particle size dependency of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere. *Chemosphere*, 22(5-6), 503-520.
- Bandh, C., Ishaq, R., Broman, D., Näf, C., Rönquist-Nii, Y., & Zebühr, Y. (1995). Separation for Subsequent Analysis of PCBs, PCDD/Fs, and PAHs According to Aromaticity and Planarity Using a Two-Dimensional HPLC System. *Environmental Science & Technology*, 30(1), 214-219.
- Bari, M., Baumbach, G., Kuch, B., & Scheffknecht, G. (2010). Particle-phase concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air of rural residential areas in southern Germany. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 3(2), 103-116.
- Bari, M., Baumbach, G., Kuch, B., & Scheffknecht, G. (2010). Particle-phase concentrations of

- polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air of rural residential areas in southern Germany. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 3(2), 103-116.
- Baumbach, G. (1996). Air quality control. Springer, Heidelberg, pp 83–91
- Baily, R.A., Krause, S., Clark, H.M., Ferris, J.P., Strong, R.L. (2002). Chemistry of the environment. Academic Press, San Diego, CA, USA.
- Bascom R., (1996). Health effects of outdoor air pollution. *Am. J. Resp., Crit. Care Med.*, 153, 3-50.
- Beegle, L. W., Wdowiak, T. J., & Harrison, J. G. (2001). Hydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons as a factor affecting the cosmic 6.2 micron emission band. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 57(4), 737-744.
- Beelen, R., Hoek, G., van den Brandt, P.A., Goldbohm, R.A., Fischer, P., Schouten, L.J., Jerrett, M., Hughes, E., Armstrong, B. and Brunekreef, B. (2008). Long-Term Effects of Traffic-Related Air Pollution on Mortality in a Dutch Cohort (NLCS-AIR Study). *Environ Health Perspect*, 116(2): 196–202.
- Berthod, A., & Carda-Broch, S. (2004). Determination of liquid-liquid partition coefficients by separation methods. *Journal of Chromatography A*, 1037(1-2), 3-14.
- Bi, X., Sheng, G., Peng, P. a., Chen, Y., & Fu, J. (2005). Size distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban and rural atmospheres of Guangzhou, China. *Atmospheric Environment*, 39(3), 477-487.
- Bjorseth, A., Ramdahl, T. (1985). Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, vol. 2. Marcel Dekker, NY.
- Bombaugh, K.J., Cooper, W.J., Giger, W., Grob, K., Hass, J.R., Kawahara, F.K., Leenheer, J.A., Norwood, D.L., Schwarzenbach, R.P. and Young, J.C. (1984). In: Water Analysis, Vol.III Organic Species (edited by Minear R.A. and Keith L.H.), Academic press, Ch.3, p.117.
- Bouloubassi, I., & Saliot, A. (1993). Dissolved, particulate and sedimentary naturally derived polycyclic aromatic hydrocarbons in a coastal environment: geochemical significance. *Marine Chemistry*, 42(2), 127-143.
- Bostrom, CE, Gerde, P, Hanberg, A, Jernstrom, B, Johansson, C, Kyrklund, T, Rannug, A, Törnqvist, M, Victorin, K. and Westerholm, R. (2002). Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air. *Environmental Health Perspectives*, 110:451–488.
- Bostrom, C.E., Gerde, P., Hanberg, A., Jernstrom, B., Johansson, C., Kyrklund, T., Rannug, A., Tornqvist, M., Westerholm, R., Victorin, K. (1999). Cancer Risk Assessment, Indicators and Guidelines for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in the Ambient Air. *Swedish Environmental Protection Agency*, Stockholm.
- Boulter, P. (2005). A review of emission factors and models for road vehicle non-exhaust particulate matter. TRL Project Report for DEFRA, PPR065.
- Bourotte, C., Forti, M.-C., Taniguchi, S., Bicego, M. C., & Lotufo, P. A. (2005). A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in São Paulo city, Brazil. *Atmospheric Environment*, 39(21), 3799-3811.
- Brimblecombe, P. (1987). The Big Smoke. Chapman and Hall, London, UK.

- Brook, R.D. (2008). Air pollution: what is bad for the arteries might be bad for the veins. *Arch Intern Med*, 168(9);909-911.
- Burczynski, M. E., Harvey, R. G., & Penning, T. M. (1998). Expression and Characterization of Four Recombinant Human Dihydrodiol Dehydrogenase Isoforms: Oxidation of trans-7,8-Dihydroxy-7,8-dihydrobenzo[a]pyrene to the Activated o-Quinone Metabolite Benzo[a]pyrene-7,8-dione†,‡. *Biochemistry*, 37(19), 6781-6790.
- Callen, M. S., Lopez, J. M., & Mastral, A. M. (2011). Characterization of PM₁₀-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of Spanish urban and rural areas. *Journal of Environmental Monitoring*, 13(2), 319-327.
- Caricchia, A. M., Chiavarini, S., & Pezza, M. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy). *Atmospheric Environment*, 33(23), 3731-3738.
- Chaloulakou, A., Kassomenos, P., Spyrellis, N., Demokritou, P., & Koutrakis, P. (2003). Measurements of PM₁₀ and PM_{2.5} particle concentrations in Athens, Greece. *Atmospheric Environment*, 37(5), 649-660.
- Chang, K.-F., Fang, G.-C., Chen, J.-C., & Wu, Y.-S. (2006). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Asia: A review from 1999 to 2004. *Environmental Pollution*, 142(3), 388-396.
- Chen, K. S., Li, H. C., Wang, H. K., Wang, W. C., & Lai, C. H. (2009). Measurement and receptor modeling of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in urban Kaohsiung, Taiwan. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2-3), 873-879.
- Chen, L., Devanesan, P. D., Higginbotham, S., Ariese, F., Jankowiak, R., Small, G. J., et al. (1996). Expanded Analysis of Benzo[a]pyrene–DNA Adducts Formed in Vitro and in Mouse Skin: Their Significance in Tumor Initiation. *Chemical Research in Toxicology*, 9(5), 897-903.
- Cohen, S. M. (1995). Human Relevance of Animal Carcinogenicity Studies. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 21(1), 75-80.
- Cooper, D. A. (2001). Exhaust emissions from high speed passenger ferries. *Atmospheric Environment*, 35(24), 4189-4200.
- Cooper, D. A. (2003). Exhaust emissions from ships at berth. *Atmospheric Environment*, 37(27), 3817-3830.
- Cortes, D. R., Basu, I., Sweet, C. W., & Hites, R. A. (1999). Temporal Trends in and Influence of Wind on PAH Concentrations Measured near the Great Lakes. *Environmental Science & Technology*, 34(3), 356-360.
- Costabile, F., & Allegrini, I. (2007). Measurements and analyses of nitrogen oxides and ozone in the yard and on the roof of a street-canyon in Suzhou. *Atmospheric Environment*, 41(31), 6637-6647.
- Daisey, J. M., Cheney, J. L., & Lioy, P. J. (1986). Profiles of organic particulate emissions from air pollution sources: status and needs for receptor source apportionment modeling. *Journal Name: J. Air Pollut. Control Assoc.; (United States); Journal Volume: 36:1, Medium: X; Size: Pages: vp.*
- Dallarosa, J. B., Mõnego, J. G., Teixeira, E. C., Stefens, J. L., & Wiegand, F. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles in the metropolitan area of Porto

- Alegre, Brazil. *Atmospheric Environment*, 39(9), 1609-1625.
- Dejean, S., Raynaud, C., Meybeck, M., Della Massa, J.-P., & Simon, V. (2009). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric urban area: monitoring on various types of sites. *Environmental Monitoring and Assessment*, 148(1), 27-37.
- Devos, O., Combet, E., Tassel, P., Paturel, L. (2006). Exhaust emissions of PAHs of passenger cars. *Polycyclic Aromatic Compounds* 26, 69–78.
- Demircioglu, E., Sofuoglu, A., & Odabasi, M. (2011). Atmospheric Concentrations and Phase Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Izmir, Turkey. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 39(4), 319-327.
- Dentener, F. J., Carmichael, G. R., Zhang, Y., Lelieveld, J., & Crutzen, P. J. (1996). Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere. *J. Geophys. Res.*, 101(D17), 22869-22889.
- Deshpande, A., Draxler A.F.J., Zdanowicz, V.S., Schrock, M.E., Paulson, A.J., Finneran, T.W., Sharack, B.L., Corbo, K., Arlen, L., Leimburg, E.A., Dockum, B.W., Pikanowski, R.A., May, B. and Rosman, L.B. (2000). Contaminant levels in muscle of four species of recreational fish from the New York Bight apex. NOAA Tech Memo NMFS NE 157; 99 p
- Di Filippo, P., Riccardi, C., Pomata, D., Gariazzo, C., & Buiarelli, F. (2010). Seasonal Abundance of Particle-Phase Organic Pollutants in an Urban/Industrial Atmosphere. *Water, Air, & Soil Pollution*, 211(1), 231-250.
- Dickhut, R. M., Canuel, E. A., Gustafson, K. E., Liu, K., Arzayus, K. M., Walker, S. E., et al. (2000). Automotive Sources of Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with Particulate Matter in the Chesapeake Bay Region. *Environmental Science & Technology*, 34(21), 4635-4640.
- Dockery, D. W., & Pope, C. A. (1994). Acute Respiratory Effects of Particulate Air Pollution. *Annual Review of Public Health*, 15(1), 107-132.
- Dongarrà, G., Manno, E., Varrica, D., Lombardo, M., & Vultaggio, M. (2010). Study on ambient concentrations of PM₁₀, PM_{10-2.5}, PM_{2.5} and gaseous pollutants. Trace elements and chemical speciation of atmospheric particulates. *Atmospheric Environment*, 44(39), 5244-5257.
- Draxler, R.R., Rolph, G.D. (2011). HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website(<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD. USA.
- Duan, F. K., He, K. B., Ma, Y. L., Yang, F. M., Yu, X. C., Cadle, S. H., et al. (2006). Concentration and chemical characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China: 2001-2002. *Science of The Total Environment*, 355(1-3), 264-275.
- Duval, M.M. and Friedlander, S.K. (1981). Source resolution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Los Angeles atmospheres: Application of a CMB with First Order Decay. U.S. EPA Report EPA-600/2-81-161; U.S. Government Printing Office: Washington, DC, 1981.
- Durán, A., de Lucas, A., Carmona, M., & Ballesteros, R. (2001). Simulation of atmospheric PAH emissions from diesel engines. *Chemosphere*, 44(5), 921-924.

- Dutton, S. J., Rajagopalan, B., Vedal, S., & Hannigan, M. P. (2010). Temporal patterns in daily measurements of inorganic and organic speciated PM_{2.5} in Denver. *Atmospheric Environment*, 44(7), 987-998.
- Eiguren-Fernandez, A., Miguel, A. H., Froines, J. R., Thurairatnam, S., & Avol, L. (2004). Seasonal and Spatial Variation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Vapor-Phase and PM_{2.5} in Southern California Urban and Rural Communities. *Aerosol Science and Technology*, 38(5), 447 - 455.
- EPA (2001). Criteria Document on Particulate Matter, draft report.
- Escudero, M., Castillo, S., Querol, X., Avila, A., Alarcón, M., Viana, M.M., Alastuey, A., Cuevas, E. and Rodríguez, S. (2005). Wet and dry African dust episodes over eastern Spain, *J. Geophys. Res.*, 110: 23-32.
- Esteve, W., Budzinski, H., & Villenave, E. (2006). Relative rate constants for the heterogeneous reactions of NO₂ and OH radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 2: PAHs adsorbed on diesel particulate exhaust SRM 1650a. *Atmospheric Environment*, 40(2), 201-211.
- Fang, G.-C., Chang, C.-N., Chu, C.-C., Wu, Y.-S., Fu, P. P.-C., Yang, I. L., et al. (2003). Characterization of particulate, metallic elements of TSP, PM_{2.5} and PM_{2.5-10} aerosols at a farm sampling site in Taiwan, Taichung. *The Science of The Total Environment*, 308(1-3), 157-166.
- Fang, G.-C., Wu, Y.-S., Chen, J.-C., Fu, P. P.-C., Chang, C.-N., Ho, T.-T., et al. (2005). Characteristic study of polycyclic aromatic hydrocarbons for fine and coarse particulates at Pastureland near Industrial Park sampling site of central Taiwan. *Chemosphere*, 60(3), 427-433.
- Fang, G.-C., Wu, Y.-S., Chen, M.-H., Ho, T.-T., Huang, S.-H., & Rau, J. Y. J.-Y. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons study in Taichung, Taiwan, during 2002-2003. *Atmospheric Environment*, 38(21), 3385-3391.
- Feng, J., Hu, M., Chan, C. K., Lau, P. S., Fang, M., He, L., et al. (2006). A comparative study of the organic matter in PM_{2.5} from three Chinese megacities in three different climatic zones. *Atmospheric Environment*, 40(21), 3983-3994.
- Fillmann, G., Watson, G. M., Howsam, M., Francioni, E., Depledge, M. H., & Readman, J. W. (2004). Urinary PAH Metabolites as Biomarkers of Exposure in Aquatic Environments. *Environmental Science & Technology*, 38(9), 2649-2656.
- Finlayson-Pitts, B. and Pitts, J. (1986). *Atmospheric Chemistry, Fundamentals and experimental techniques*. Wiley, New York, p. 727.
- Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, J. N. (2000). *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments and Applications*. Academic Press, San Diego, CA, USA.
- Fischer, P. H., Hoek, G., van Reeuwijk, H., Briggs, D. J., Lebre, E., van Wijnen, J. H., et al. (2000). Traffic-related differences in outdoor and indoor concentrations of particles and volatile organic compounds in Amsterdam. *Atmospheric Environment*, 34(22), 3713-3722.
- Franck, H.G. and Stadelhofer, J.W. (1987). *Industrial Aromatic Chemistry. Raw Products, Processes, Products*. Springer, Berlin.
- Freeman, D. J., & Cattell, F. C. R. (1990). Woodburning as a source of atmospheric polycyclic

- aromatic hydrocarbons. *Environmental Science & Technology*, 24(10), 1581-1585.
- Friedrich, R., Reis, S. (2004). Emissions of air pollutants: Measurements, calculations and uncertainties. XVIII, Stuttgart, Germany.
- Galceran, M. T., Moyano, E., & Poza, J. M. (1995). Pentafluorobenzyl derivatives for the gas chromatographic determination of hydroxy-polycyclic aromatic hydrocarbons in urban aerosols. *Journal of Chromatography A*, 710(1), 139-147.
- Gerasopoulos, E., Koulouri, E., Kalivitis, N., Kouvarakis, G., Saarikoski, S., Mäkelä, T., Hillamo, R. and Mihalopoulos, N. (2007). Size-segregated mass distributions of aerosols over Eastern Mediterranean: seasonal variability and comparison with AERONET columnar size-distributions. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 10: 2551-2561
- Glavas, S. D., Nikolakis, P., Ambatzoglou, D., & Mihalopoulos, N. (2008). Factors affecting the seasonal variation of mass and ionic composition of PM_{2.5} at a central Mediterranean coastal site. *Atmospheric Environment*, 42(21), 5365-5373.
- Godoi, A. F. L., Ravindra, K., Godoi, R. H. M., Andrade, S. J., Santiago-Silva, M., Van Vaeck, L., et al. (2004). Fast chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol samples from sugar cane burning. *Journal of Chromatography A*, 1027(1-2), 49-53.
- Gogou, A., Stratigakis, N., Kanakidou, M., & Stephanou, E. G. (1996). Organic aerosols in Eastern Mediterranean: components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories. *Organic Geochemistry*, 25(1-2), 79-96.
- Golomb, D., Ryan, D., Underhill, J., Wade, T., & Zembar, S. (1997). Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts Bay--II. Polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Environment*, 31(9), 1361-1368.
- Goriaux, M., Jourdain, B., Temime, B., Besombes, J. L., Marchand, N., Albinet, A., et al. (2006). Field Comparison of Particulate PAH Measurements Using a Low-Flow Denuder Device and Conventional Sampling Systems. *Environmental Science & Technology*, 40(20), 6398-6404.
- Greenberg, A., Darack, F., Harkov, R., Lioy, P., & Daisey, J. (1985). Polycyclic aromatic hydrocarbons in New Jersey: A comparison of winter and summer concentrations over a two-year period. *Atmospheric Environment (1967)*, 19(8), 1325-1339.
- Grimmer, G., Jacob, J., & Naujack, K. W. (1981). Profile of the polycyclic aromatic hydrocarbons from lubricating oils inventory by GCGC/MS — PAH in environmental materials, part 1. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 306(5), 347-355.
- Grimmer, G., Jacob, J. and Naujack, K.W. (1983). Profile of the polycyclic aromatic compounds from crude oils—inventory by GC/GC-MS: PAH in environmental materials, part 3. *Fresenius Journal for Analytical Chemistry*, 316: 29–36.
- Grosjean, D., Fung, K., & Harrison, J. (1983). Interactions of polycyclic aromatic hydrocarbons with atmospheric pollutants. *Environmental Science & Technology*, 17(11), 673-679.
- Gu, Z., Feng, J., Han, W., Li, L., Wu, M., Fu, J., et al. (2010). Diurnal variations of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with PM_{2.5} in Shanghai, China. *Journal of Environmental Sciences*, 22(3), 389-396.
- Guo, H., Lee, S. C., Ho, K. F., Wang, X. M., & Zou, S. C. (2003). Particle-associated polycyclic

- aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 37(38), 5307-5317.
- Guo, Z., Lin, T., Zhang, G., Hu, L., & Zheng, M. (2009). Occurrence and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and n-alkanes in PM_{2.5} in the roadside environment of a major city in China. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2-3), 888-894.
- Gutiérrez-Dabán, A., Fernández-Espinosa, A. J., Ternero-Rodríguez, M., & Fernández-Álvarez, F. (2005). Particle-size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air in southern Spain. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381(3), 721-736.
- Halasinski, T. M., Salama, F. and Allamandola, L. J. (2005). Investigation of the Ultraviolet, Visible, and Near-Infrared Absorption Spectra of Hydrogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Cations. *ApJ* 628;555.
- Han, X., & Naeher, L. P. (2006). A review of traffic-related air pollution exposure assessment studies in the developing world. *Environment International*, 32(1), 106-120.
- Han, S., Bian, H., Feng, Y., Liu, A., Li, X., Zeng, F. and Zhang, X. (2011). Analysis of the Relationship between O₃, NO and NO₂ in Tianjin, China. *Aerosol and Air Quality Research*, 11: 128-139.
- Harrad, S., Ibarra, C., Diamond, M., Melymuk, L., Robson, M., Douwes, J., et al. (2008). Polybrominated diphenyl ethers in domestic indoor dust from Canada, New Zealand, United Kingdom and United States. *Environment International*, 34(2), 232-238.
- Harrison, R. M., Smith, D. J. T., & Luhana, L. (1996). Source Apportionment of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Collected from an Urban Location in Birmingham, U.K. *Environmental Science & Technology*, 30(3), 825-832.
- Hays, M. D., Fine, P. M., Geron, C. D., Kleeman, M. J., & Gullett, B. K. (2005). Open burning of agricultural biomass: Physical and chemical properties of particle-phase emissions. *Atmospheric Environment*, 39(36), 6747-6764.
- Hester, R.E., Harrison, R.M. (1995). Volatile organic compounds in the atmosphere. Royal Society of Chemistry, Machester, Great Britain.
- Hester, RE. and Harrison, RM. (2009). Air Quality in Urban Environments. The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Science Park, Milton Road, Cambridge, UK.
- Hien, T. T., Nam, P. P., Yasuhiro, S., Takayuki, K., Norimichi, T., & Hiroshi, B. (2007). Comparison of particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons and their variability causes in the ambient air in Ho Chi Minh City, Vietnam and in Osaka, Japan, during 2005-2006. *Science of The Total Environment*, 382(1), 70-81.
- Ho, K. F., Lee, S. C., & Chiu, G. M. Y. (2002). Characterization of selected volatile organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and carbonyl compounds at a roadside monitoring station. *Atmospheric Environment*, 36(1), 57-65.
- Ho, K. F., Lee, S. C., & Chiu, G. M. Y. (2002). Characterization of selected volatile organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and carbonyl compounds at a roadside monitoring station. *Atmospheric Environment*, 36(1), 57-65.
- Hoek, G., Beelen, R., de Hoogh, K., Vienneau, D., Gulliver, J., Fischer, P., et al. (2008). A review of land-use regression models to assess spatial variation of outdoor air pollution. *Atmospheric Environment*, 42(33), 7561-7578.
- Hoffman, E., Charette, J. and Stroobant, V. (1996). Mass Spectrometry; Principles and Applications. John Wiley and Sons Ltd, France, 9-10.

- Hong, H., Yin, H., Wang, X., & Ye, C. (2007). Seasonal variation of PM₁₀-bound PAHs in the atmosphere of Xiamen, China. *Atmospheric Research*, 85(3-4), 429-441.
- Huang, X.-F., He, L.-Y., Hu, M., & Zhang, Y.-H. (2006). Annual variation of particulate organic compounds in PM_{2.5} in the urban atmosphere of Beijing. *Atmospheric Environment*, 40(14), 2449-2458.
- Jacobson, M.C., Hansson, H.C., Noone, K.J., Charlson, R.J. (2000). Organic atmospheric aerosols: review and state of the science. *Reviews of Geophysics* 38, 267-294.
- Jang, J.-K., & Li, A. (2001). Separation of PCBs and PAHs in sediment samples using silica gel fractionation chromatography. *Chemosphere*, 44(6), 1439-1445.
- Jones, C. C., Chughtai, A. R., Murugaverl, B., & Smith, D. M. (2004). Effects of air/fuel combustion ratio on the polycyclic aromatic hydrocarbon content of carbonaceous soots from selected fuels. *Carbon*, 42(12-13), 2471-2484.
- Jung, K. H., Patel, M. M., Moors, K., Kinney, P. L., Chillrud, S. N., Whyatt, R., et al. (2010). Effects of heating season on residential indoor and outdoor polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon, and particulate matter in an urban birth cohort. *Atmospheric Environment*, 44(36), 4545-4552.
- 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(16), 2545-2560.
- Kamens, R. M., Karam, H., Guo, J., Perry, J. M., & Stockburger, L. (1989). The behavior of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons on atmospheric soot particles. *Environmental Science & Technology*, 23(7), 801-806.
- Kanaroglou, P. S., Jerrett, M., Morrison, J., Beckerman, B., Arain, M. A., Gilbert, N. L., et al. (2005). Establishing an air pollution monitoring network for intra-urban population exposure assessment: A location-allocation approach. *Atmospheric Environment*, 39(13), 2399-2409.
- Karaca, F., Alagha, O., & Ertürk, F. (2005). Statistical characterization of atmospheric PM₁₀ and PM_{2.5} concentrations at a non-impacted suburban site of Istanbul, Turkey. *Chemosphere*, 59(8), 1183-1190.
- Kavouras, I. G., Koutrakis, P., Tsapakis, M., Lagoudaki, E., Stephanou, E. G., Von Baer, D., et al. (2001). Source Apportionment of Urban Particulate Aliphatic and Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Using Multivariate Methods. *Environmental Science & Technology*, 35(11), 2288-2294.
- Kavouras, I. G., Lawrence, J., Koutrakis, P., Stephanou, E. G., & Oyola, P. (1999). Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmospheric Environment*, 33(30), 4977-4986.
- Kenty, K. L., Poor, N. D., Kronmiller, K. G., McClenny, W., King, C., Atkeson, T., et al. (2007). Application of CALINE4 to roadside NO/NO₂ transformations. *Atmospheric Environment*, 41(20), 4270-4280.
- Khalili, N. R., Scheff, P. A., & Holsen, T. M. (1995). PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and, gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmospheric Environment*, 29(4), 533-542.

- Kim Oanh, N. T., Albina, D. O., Ping, L., & Wang, X. (2005). Emission of particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbons from select cookstove-fuel systems in Asia. *Biomass and Bioenergy*, 28(6), 579-590.
- Kleeman, M. J., & Cass, G. R. (1998). Source contributions to the size and composition distribution of urban particulate air pollution. *Atmospheric Environment*, 32(16), 2803-2816.
- Koçak, M., Mihalopoulos, N., & Kubilay, N. (2007). Contributions of natural sources to high PM₁₀ and PM_{2.5} events in the eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 41(18), 3806-3818.
- Kohler, M., & Künniger, T. (2003). Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) from creosoted railroad ties and their relevance for life cycle assessment (LCA). *European Journal of Wood and Wood Products*, 61(2), 117-124.
- Kong, S., Ding, X., Bai, Z., Han, B., Chen, L., Shi, J., et al. (2010). A seasonal study of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{2.5} and PM_{2.5-10} in five typical cities of Liaoning Province, China. *Journal of Hazardous Materials*, 183(1-3), 70-80.
- Kouvarakis, G., Tsigaridis, K., Kanakidou, M. and Mihalopoulos, N. (2000). Temporal variations of surface regional background ozone over Crete Island in the southeast Mediterranean. *J. Geophys. Res.*, 105-4: 4399-4407
- Kumata, H., Uchida, M., Sakuma, E., Uchida, T., Fujiwara, K., Tsuzuki, M., et al. (2006). Compound Class Specific 14C Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with PM₁₀ and PM_{1.1} Aerosols from Residential Areas of Suburban Tokyo. *Environmental Science & Technology*, 40(11), 3474-3480.
- Lee, M.L., Novonty, M.V., Bartle, K.D. (1981). Analytical Chemistry of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Academic Press, NY.
- Lee, S. (2005). Encyclopedia of chemical processing. Taylor and Francis, London, UK.
- Lee, R. G. M., Coleman, P., Jones, J. L., Jones, K. C., & Lohmann, R. (2005). Emission Factors and Importance of PCDD/Fs, PCBs, PCNs, PAHs and PM₁₀ from the Domestic Burning of Coal and Wood in the U.K. *Environmental Science & Technology*, 39(6), 1436-1447.
- Lega, R., Ladwig, G., Meresz, O., Clement, R. E., Crawford, G., Salemi, R., et al. (1997). Quantitative determination of organic priority pollutants in sewage sludge by GC/MS. *Chemosphere*, 34(8), 1705-1712.
- Li, C. K., & Kamens, R. M. (1993). The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modeling. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 27(4), 523-532.
- Li, J., Zhang, G., Li, X. D., Qi, S. H., Liu, G. Q., & Peng, X. Z. (2006). Source seasonality of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a subtropical city, Guangzhou, South China. *Science of The Total Environment*, 355(1-3), 145-155.
- Li, P.-h., Wang, Y., Li, Y.-h., Wang, Z.-f., Zhang, H.-y., Xu, P.-j., et al. (2010). Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons deposition in PM_{2.5} and cloud/fog water at Mount Taishan (China). *Atmospheric Environment*, 44(16), 1996-2003.
- Li, Z., Porter, E. N., Sjödin, A., Needham, L. L., Lee, S., Russell, A. G., et al. (2009). Characterization of PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Atlanta--

- Seasonal variations at urban, suburban, and rural ambient air monitoring sites. *Atmospheric Environment*, 43(27), 4187-4193.
- Li, Z., Sjodin, A., Porter, E. N., Patterson Jr, D. G., Needham, L. L., Lee, S., et al. (2009). Characterization of PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Atlanta. *Atmospheric Environment*, 43(5), 1043-1050.
- Ligocki, M. P., & Pankow, J. F. (1989). Measurements of the gas/particle distributions of atmospheric organic compounds. *Environmental Science & Technology*, 23(1), 75-83.
- Lodovici, M., Venturini, M., Marini, E., Grechi, D., & Dolara, P. (2003). Polycyclic aromatic hydrocarbons air levels in Florence, Italy, and their correlation with other air pollutants. *Chemosphere*, 50(3), 377-382.
- Louie, P. K. K., Watson, J. G., Chow, J. C., Chen, A., Sin, D. W. M., & Lau, A. K. H. (2005). Seasonal characteristics and regional transport of PM_{2.5} in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 39(9), 1695-1710.
- Ma, W.-L., Li, Y.-F., Qi, H., Sun, D.-Z., Liu, L.-Y., & Wang, D.-G. (2010). Seasonal variations of sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to a northeastern urban city, China. *Chemosphere*, 79(4), 441-447.
- McMaster, M. and McMaster, C. (1998). GC/MS, A Practical User's Guide, Wiley-VCH, USA, 5-7.
- Mader, B. T., & Pankow, J. F. (2000). Gas/solid partitioning of semivolatile organic compounds (SOCs) to air filters. 1. Partitioning of polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans and polycyclic aromatic hydrocarbons to teflon membrane filters. *Atmospheric Environment*, 34(28), 4879-4887.
- Mader, B. T., & Pankow, J. F. (2001). Gas/Solid Partitioning of Semivolatile Organic Compounds (SOCs) to Air Filters. 3. An Analysis of Gas Adsorption Artifacts in Measurements of Atmospheric SOC and Organic Carbon (OC) When Using Teflon Membrane Filters and Quartz Fiber Filters. *Environmental Science & Technology*, 35(17), 3422-3432.
- Manahan, S.E. (1994). Environmental Chemistry. Lewis Publisher 6th edit., New York.
- Mandalakis, M., Tsapakis, M., Tsoga, A., & Stephanou, E. G. (2002). Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece). *Atmospheric Environment*, 36(25), 4023-4035.
- Mandalakis, M., Zebühr, Y., & Gustafsson, Ö. (2004). Efficient isolation of polyaromatic fraction from aliphatic compounds in complex extracts using dimethylformamide-pentane partitionings. *Journal of Chromatography A*, 1041(1-2), 111-117.
- Manoli, E., Voutsas, D., & Samara, C. (2002). Chemical characterization and source identification/apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Environment*, 36(6), 949-961.
- Mantis, J., Chaloulakou, A., & Samara, C. (2005). PM₁₀-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Greater Area of Athens, Greece. *Chemosphere*, 59(5), 593-604.
- Marchand, N., Besombes, J. L., Chevron, N., Masclet, P., Aymoz, G. and Jaffrezo, J.L. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmospheres of two French alpine

- valleys: sources and temporal patterns. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 4-5: 1181
- Mari, M., Harrison, R. M., Schuhmacher, M., Domingo, J. L., & Pongpiachan, S. (2010). Inferences over the sources and processes affecting polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere derived from measured data. *Science of The Total Environment*, 408(11), 2387-2393.
- Marr, L. C., Kirchstetter, T. W., Harley, R. A., Miguel, A. H., Hering, S. V., & Hammond, S. K. (1999). Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Motor Vehicle Fuels and Exhaust Emissions. *Environmental Science & Technology*, 33(18), 3091-3099.
- Marr, L.C., Dzepina, K., Jimenez, J.L., Riesen, F., Bethel, H.L., Arey, J., Gaffney, J.S., Marley, N.A., Molina, L.T., Molina, M.J. (2006). Sources and transformations of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6, 1733–1745.
- Masclet, P., Bresson, M. A., & Mouvier, G. (1987). Polycyclic aromatic hydrocarbons emitted by power stations, and influence of combustion conditions. *Fuel*, 66(4), 556-562.
- Masclet, P., Mouvier, G., & Nikolaou, K. (1986). Relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Environment (1967)*, 20(3), 439-446.
- Mastral, A. M., Callén, M., & Murillo, R. (1996). Assessment of PAH emissions as a function of coal combustion variables. *Fuel*, 75(13), 1533-1536.
- Masucci, J.A. and Caldwell, G.W. (1995). Techniques for gas chromatography/mass spectrometry. John Wiley and Sons, Inc. New York, 323-391.
- Mazquiarán, M. A. B., & Cantón Ortiz de Pinedo, L. (2007). Organic composition of atmospheric urban aerosol: Variations and sources of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Research*, 85(3-4), 288-299.
- McDow, S. R., & Huntzicker, J. J. (1990). Vapor adsorption artifact in the sampling of organic aerosol: Face velocity effects. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 24(10), 2563-2571.
- McMurry, J. (1998). Οργανική Χημεία. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο.
- McMurry, P. H. (2000). A review of atmospheric aerosol measurements. *Atmospheric Environment*, 34(12-14), 1959-1999.
- McMurry, P.H., Zhang, X. and Lee, C.-T. (1996). Issues in aerosol measurement for optics assessments. *J. Geophys. Res.*, 101: 19,189-19,197.
- Miège, C., Dugay, J., & Hennion, M. C. (2003). Optimization, validation and comparison of various extraction techniques for the trace determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges by liquid chromatography coupled to diode-array and fluorescence detection. *Journal of Chromatography A*, 995(1-2), 87-97.
- Mihalopoulos, N., Stephanou, E., Kanakidou, M., Pilitsidis, S. and Bousquet, P. (1997). Tropospheric aerosol ionic composition above the Eastern Mediterranean Area, *Tellus, Ser. B*, 314–326.
- Miguel, A. H., & Pereira, P. A. P. (1989). Benzo(k)fluoranthene, Benzo(ghi)perylene, and Indeno(1,2,3-cd)pyrene: New Tracers of Automotive Emissions in Receptor Modeling. *Aerosol Science and Technology*, 10(2), 292 - 295.
- Miller, L., Lemke, L. D., Xu, X., Molaroni, S. M., You, H., Wheeler, A. J., et al. (2010). Intra-

- urban correlation and spatial variability of air toxics across an international airshed in Detroit, Michigan (USA) and Windsor, Ontario (Canada). *Atmospheric Environment*, 44(9), 1162-1174.
- Miller, F.G., Gardner, D.E., Graham, J.A., Lee, R.E., Jr Wilson, W.E., Bachmann, J.D. (1979). Size considerations for establishing a standard for inhalable particles. *J. Air Pollut. Control Assoc.* 29;610-615.
- Monn, C. (2001). Exposure assessment of air pollutants: a review on spatial heterogeneity and indoor/outdoor/personal exposure to suspended particulate matter, nitrogen dioxide and ozone. *Atmospheric Environment*, 35(1), 1-32.
- Morawska, L., Thomas, S., Bofinger, N., Wainwright, D., & Neale, D. (1998). Comprehensive characterization of aerosols in a subtropical urban atmosphere: particle size distribution and correlation with gaseous pollutants. *Atmospheric Environment*, 32(14-15), 2467-2478.
- Morawska, L., & Zhang, J. (2002). Combustion sources of particles. 1. Health relevance and source signatures. *Chemosphere*, 49(9), 1045-1058.
- Müller, J. F., Hawker, D. W., & Connell, D. W. (1998). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Brisbane, Australia. *Chemosphere*, 37(7), 1369-1383.
- Natusch, D. F. S., & Tomkins, B. A. (1978). Isolation of polycyclic organic compounds by solvent extraction with dimethyl sulfoxide. *Analytical Chemistry*, 50(11), 1429-1434.
- Neilson, A.H. (1998). PAHs and Related Compounds. Springer, Berlin.
- Nielsen, T. (1996). Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city. *Atmospheric Environment*, 30(20), 3481-3490.
- Nielsen, T. (1996). Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city. *Atmospheric Environment*, 30(20), 3481-3490.
- Nisbet, I. C. T., & LaGoy, P. K. (1992). Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 16(3), 290-300.
- Nisbet, R., Elder, J. and Miner, G. (2009). Handbook of Statistical Analysis and Data Mining Applications. Elsevier Academic Press, MA, USA.
- Nishioka, M., Jones, B. A., Tarbet, B. J., Bradshaw, J. S., & Lee, M. L. (1986). Gas chromatographic retention behavior of polycyclic aromatic compounds on smectic liquid-crystalline polysiloxane stationary phases. *Journal of Chromatography A*, 357, 79-91.
- Offenberg, J. H., & Baker, J. E. (2002). Precipitation Scavenging of Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons along an Urban to Over-water Transect. *Environmental Science & Technology*, 36(17), 3763-3771.
- PAHs position paper (2001). Ambient air pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.
- Pandis, S. N., Harley, R. A., Cass, G. R., & Seinfeld, J. H. (1992). Secondary organic aerosol formation and transport. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 26(13), 2269-2282.
- Pankow, J. F., Storey, J. M. E., & Yamasaki, H. (1993). Effects of relative humidity on gas/particle partitioning of semivolatile organic compounds to urban particulate matter. *Environmental Science & Technology*, 27(10), 2220-2226.

- Park, S. S., Kim, Y. J., & Kang, C. H. (2002). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment*, 36(17), 2917-2924.
- Paturel, L., Saber, A., Combet, E., Joumard, R. (1996). Analysis of PAH emissions from passenger cars by high resolution spectrofluorimetry. *Polycyclic Aromatic Compounds* 9, 331-339.
- Pekey, B., Bozkurt, Z. B., Pekey, H., Doğan, G., Zararsız, A., Efe, N., et al. (2010). Indoor/outdoor concentrations and elemental composition of PM₁₀/PM_{2.5} in urban/industrial areas of Kocaeli City, Turkey. *Indoor Air*, 20(2), 112-125.
- Peltonen, K., & Kuljukka, T. (1995). Air sampling and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Chromatography A*, 710(1), 93-108.
- Pérez, N., Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., López, J. M., & Viana, M. (2008). Partitioning of major and trace components in PM₁₀-PM_{2.5}-PM1 at an urban site in Southern Europe. *Atmospheric Environment*, 42(8), 1677-1691.
- Perraudin, E., Budzinski, H., & Villenave, E. (2007). Kinetic Study of the Reactions of Ozone with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Atmospheric Model Particles. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 56(1), 57-82.
- Perrone, M. G., Gualtieri, M., Ferrero, L., Porto, C. L., Udisti, R., Bolzacchini, E., et al. (2010). Seasonal variations in chemical composition and in vitro biological effects of fine PM from Milan. *Chemosphere*, 78(11), 1368-1377.
- Pickle, T., Allen, D. T., & Pratsinis, S. E. (1990). The sources and size distributions of aliphatic and carbonyl carbon in Los Angeles aerosol. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 24(8), 2221-2228.
- Pistikopoulos, P., Masclet, P., & Mouvier, G. (1990). A receptor model adapted to reactive species: Polycyclic aromatic hydrocarbons; Evaluation of source contributions in an open urban site--I. Particle compounds. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 24(5), 1189-1197.
- Pisupati, S. V., Wasco, R. S., & Scaroni, A. W. (2000). An investigation on polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from pulverized coal combustion systems. *Journal of Hazardous Materials*, 74(1-2), 91-107.
- Pitts Jr, J. N., Paur, H.-R., Zielinska, B., Arey, J., Winer, A. M., Ramdahl, T., et al. (1986). Factors influencing the reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on filters and ambient POM with ozone. *Chemosphere*, 15(6), 675-685.
- Pope C.A. III, Dockery D.W., Air pollution and health. Academic Press, San Diego, CA, 1999.
- Potin, O., Rafin, C., & Veignie, E. (2004). Bioremediation of an aged polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)-contaminated soil by filamentous fungi isolated from the soil. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 54(1), 45-52.
- Prahl, F. G., Crecelius, E., & Carpenter, R. (1984). Polycyclic aromatic hydrocarbons in Washington coastal sediments: an evaluation of atmospheric and riverine routes of introduction. *Environmental Science & Technology*, 18(9), 687-693.
- Prodi, F., & Tampieri, F. (1982). The removal of particulate matter from the atmosphere: the physical mechanisms. *Pure and Applied Geophysics*, 120(2), 286-325.
- Pufulete, M., Battershill, J., Boobis, A., & Fielder, R. (2004). Approaches to carcinogenic risk assessment for polycyclic aromatic hydrocarbons: a UK perspective. *Regulatory*

- Toxicology and Pharmacology*, 40(1), 54-66.
- Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T., Viana, M. M., Castillo, S., Pey, J., et al. (2008). Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM₁₀ and PM_{2.5}) across Spain 1999-2005. *Atmospheric Environment*, 42(17), 3964-3979.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Plana, F., Ruiz, C. R., Cots, N., et al. (2001). PM₁₀ and PM_{2.5} source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. *Atmospheric Environment*, 35(36), 6407-6419.
- Raiyani, C. V., Jani, J. P., Desai, N. M., Shah, S. H., Shah, P. G., & Kashyap, S. K. (1993). Assessment of indoor exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons for urban poor using various types of cooking fuels. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 50(5), 757-763.
- Ravindra, K., Mittal, A.K., Van Grieken, R. (2001). Health risk assessment of urban suspended particulate matter with special reference to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Reviews on Environmental Health* 16, 169-189.
- Ravindra, K., Bencs, L., Wauters, E., de Hoog, J., Deutsch, F., Roekens, E., et al. (2006). Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmospheric Environment*, 40(4), 771-785.
- Ravindra, K., Sokhi, R., & Van Grieken, R. (2008). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, 42(13), 2895-2921.
- Ravindra, K., Wauters, E., & Van Grieken, R. (2008). Variation in particulate PAHs levels and their relation with the transboundary movement of the air masses. *Science of The Total Environment*, 396(2-3), 100-110.
- Ring, J., Eberlein-Koenig, B., & Behrendt, H. (2001). Environmental pollution and allergy. *Annals of Allergy, Asthma & Immunology*, 87(6, Supplement 1), 2-6.
- Roda, A., Pistillo, A., Jus, A., Armanino, C., & Baraldini, M. (1994). Analysis of air particulate benzo[a]pyrene by a specific enzyme immunoassay: correlation with chemical and atmospheric parameters. *Analytica Chimica Acta*, 298(1), 53-64.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., & Simoneit, B. R. T. (1991). Sources of fine organic aerosol. 1. Charbroilers and meat cooking operations. *Environmental Science & Technology*, 25(6), 1112-1125.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., & Simoneit, B. R. T. (1993). Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environmental Science & Technology*, 27(4), 636-651.
- Rogge, W. F., Mazurek, M. A., Hildemann, L. M., Cass, G. R., & Simoneit, B. R. T. (1993). Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: Identification, abundance and seasonal variation. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 27(8), 1309-1330.
- Rolph, G.D. (2003). Real-time Environmental Applications and Display System (READY) Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD. USA.

- Ruehl, C. R., Ham, W. A. and Kleeman, M. J. (2011). Temperature-induced volatility of molecular markers in ambient airborne particulate matter. *Atmos. Chem. Phys.*, 11: 67–76
- Saborit, J. M. D., Aquilina, N. J., Meddings, C., Baker, S., Vardoulakis, S., & Harrison, R. M. (2009). Measurement of Personal Exposure to Volatile Organic Compounds and Particle Associated PAH in Three UK Regions. *Environmental Science & Technology*, 43(12), 4582-4588.
- Saliba, N. A., El Jam, F., El Tayar, G., Obeid, W., & Roumie, M. (2010). Origin and variability of particulate matter (PM₁₀ and PM_{2.5}) mass concentrations over an Eastern Mediterranean city. *Atmospheric Research*, 97(1-2), 106-114.
- Salma, I., Balásházy, I., Winkler-Heil, R., Hofmann, W., & Záray, G. (2002). Effect of particle mass size distribution on the deposition of aerosols in the human respiratory system. *Journal of Aerosol Science*, 33(1), 119-132.
- Sanderson, E. G., Raqbi, A., Vyskocil, A., & Farant, J. P. (2004). Comparison of particulate polycyclic aromatic hydrocarbon profiles in different regions of Canada. *Atmospheric Environment*, 38(21), 3417-3429.
- Sasaki, J. C., Arey, J., Eastmond, D. A., Parks, K. K., & Grosovsky, A. J. (1997). Genotoxicity induced in human lymphoblasts by atmospheric reaction products of naphthalene and phenanthrene. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 393(1-2), 23-35.
- Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N. (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics—From Air Pollution to Climate Change*, John Wiley, New York.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M. (1993). In: Schwarzenbach, R. (Ed.), *Environmental Organic Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore.
- Schauer, C., Niessner, R., & Pöschl, U. (2003). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Air Particulate Matter: Decadal and Seasonal Trends, Chemical Degradation, and Sampling Artifacts. *Environmental Science & Technology*, 37(13), 2861-2868.
- Schauer, C., Niessner, R., & Pöschl, U. (2003). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Air Particulate Matter: Decadal and Seasonal Trends, Chemical Degradation, and Sampling Artifacts. *Environmental Science & Technology*, 37(13), 2861-2868.
- Schauer, J. J., & Cass, G. R. (2000). Source Apportionment of Wintertime Gas-Phase and Particle-Phase Air Pollutants Using Organic Compounds as Tracers. *Environmental Science & Technology*, 34(9), 1821-1832.
- Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R., & Simoneit, B. R. T. (2002). Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 5. C1–C32 Organic Compounds from Gasoline-Powered Motor Vehicles. *Environmental Science & Technology*, 36(6), 1169-1180.
- Scheff, P. A., & Valiozis, C. (1990). Characterization and source identification of respirable particulate matter in Athens, Greece. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 24(1), 203-211.
- Schnelle-Kreis, J., Gebefügi, I., Welzl, G., Jaensch, T., & Kettrup, A. (2001). Occurrence of particle-associated polycyclic aromatic compounds in ambient air of the city of Munich. *Atmospheric Environment*, 35(Supplement 1), 71-81.

- Schwela, D. (2000). Air pollution and health in urban areas. *Rev Environ Health*, 15(1-2):13-42.
- Sharma, H., Jain, V. K., & Khan, Z. H. (2007). Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the urban environment of Delhi. *Chemosphere*, 66(2), 302-310.
- Silva, F. S., Cristale, J., André, P. A., Saldiva, P. H. N., & Marchi, M. R. R. (2010). PM_{2.5} and PM₁₀: The influence of sugarcane burning on potential cancer risk. *Atmospheric Environment*, 44(39), 5133-5138.
- Sin, D. W. M., Wong, Y. C., Choi, Y. Y., Lam, C. H., & Louie, P. K. K. (2003). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Hong Kong. *Journal of Environmental Monitoring*, 5(6), 989-996.
- Sjögren, M., Li, H., Rannug, U., & Westerholm, R. (1995). Multivariate Analysis of Exhaust Emissions from Heavy-Duty Diesel Fuels. *Environmental Science & Technology*, 30(1), 38-49.
- Soclo, H. H., Garrigues, P., & Ewald, M. (2000). Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coastal Marine Sediments: Case Studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas. *Marine Pollution Bulletin*, 40(5), 387-396.
- Stracquadanio, M., Apollo, G., & Trombini, C. (2007). A Study of PM_{2.5} and PM_{2.5}-Associated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at an Urban Site in the Po Valley (Bologna, Italy). *Water, Air, & Soil Pollution*, 179(1), 227-237.
- Su, Y., Lei, Y. D., Wania, F., Shoeib, M., & Harner, T. (2006). Regressing Gas/Particle Partitioning Data for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Science & Technology*, 40(11), 3558-3564.
- Subramanyam, V., Valsaraj, K. T., Thibodeaux, L. J., & Reible, D. D. (1994). Gas-to-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban atmosphere. *Atmospheric Environment*, 28(19), 3083-3091.
- Tan, J.-H., Bi, X.-H., Duan, J.-C., Rahn, K. A., Sheng, G.-Y., & Fu, J.-M. (2006). Seasonal variation of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons associated with PM₁₀ in Guangzhou, China. *Atmospheric Research*, 80(4), 250-262.
- Tang, N., Hattori, T., Taga, R., Igarashi, K., Yang, X., Tamura, K., et al. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulates and their relationship to emission sources in the Pan-Japan Sea countries. *Atmospheric Environment*, 39(32), 5817-5826.
- Tham, Y., Takeda, K., & Sakugawa, H. (2008). Exploring the Correlation of Particulate PAHs, Sulfur Dioxide, Nitrogen Dioxide and Ozone, A Preliminary Study. *Water, Air, & Soil Pollution*, 194(1), 5-12.
- Tian, F., Chen, J., Qiao, X., Wang, Z., Yang, P., Wang, D., et al. (2009). Sources and seasonal variation of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Dalian, China: Factor analysis with non-negative constraints combined with local source fingerprints. *Atmospheric Environment*, 43(17), 2747-2753.
- Tsapakis, M., Lagoudaki, E., Stephanou, E. G., Kavouras, I. G., Koutrakis, P., Oyola, P., et al. (2002). The composition and sources of PM_{2.5} organic aerosol in two urban areas of Chile. *Atmospheric Environment*, 36(23), 3851-3863.

- Tsapakis, M., & Stephanou, E. G. (2003). Collection of gas and particle semi-volatile organic compounds: use of an oxidant denuder to minimize polycyclic aromatic hydrocarbons degradation during high-volume air sampling. *Atmospheric Environment*, 37(35), 4935-4944.
- Tsapakis, M., & Stephanou, E. G. (2005). Occurrence of gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: study of sources and ambient temperature effect on the gas/particle concentration and distribution. *Environmental Pollution*, 133(1), 147-156.
- Turpin, B. J., Huntzicker, J. J., Larson, S. M., & Cass, G. R. (1991). Los Angeles summer midday particulate carbon: primary and secondary aerosol. *Environmental Science & Technology*, 25(10), 1788-1793.
- Valavanidis, A., Fiotakis, K. and Vlahogianni, T. (2008). Airborne Particulate Matter and Human Health: Toxicological Assessment and Importance of Size and Composition of Particles for Oxidative Damage and Carcinogenic Mechanisms. *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, 26:4, 339-362
- Valaoras, G., Huntzicker, J. J., & White, W. H. (1988). On the contribution of motor vehicles to the athenian "Nephos": An application of factor signatures. *Atmospheric Environment (1967)*, 22(5), 965-971.
- Van Roosbroeck, S., Jacobs, J., Janssen, N. A. H., Oldenwening, M., Hoek, G., & Brunekreef, B. (2007). Long-term personal exposure to PM_{2.5}, soot and NO_x in children attending schools located near busy roads, a validation study. *Atmospheric Environment*, 41(16), 3381-3394.
- Vardavas, C., Connoly, G., Dockery, D. and Behrakis, P. (2010). Hellenic Air Monitoring Study, Wave 1: May, 2010. Hellenic Anticancer Society, Harvard School of Public Health.
- Vasilakos, C., Levi, N., Maggos, T., Hatzianestis, J., Michopoulos, J., & Helmis, C. (2007). Gas-particle concentration and characterization of sources of PAHs in the atmosphere of a suburban area in Athens, Greece. *Journal of Hazardous Materials*, 140(1-2), 45-51.
- Vassilakos, C., Saraga, D., Maggos, T., Michopoulos, J., Pateraki, S., & Helmis, C. G. (2005). Temporal variations of PM_{2.5} in the ambient air of a suburban site in Athens, Greece. *Science of The Total Environment*, 349(1-3), 223-231.
- Venkataraman, C., Negi, G., Brata Sardar, S., & Rastogi, R. (2002). Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol emissions from biofuel combustion. *Journal of Aerosol Science*, 33(3), 503-518.
- Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Cuevas, E., & Rodríguez, S. (2002). Influence of African dust on the levels of atmospheric particulates in the Canary Islands air quality network. *Atmospheric Environment*, 36(38), 5861-5875.
- Vingarzan, R. (2004). A review of surface ozone background levels and trends. *Atmospheric Environment*, 38(21), 3431-3442.
- Visser, T., Sarobe, M., Jenneskens, L. W., & Wesseling, J. W. Identification of isomeric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in pyrolysates from ethynylated PAH by gas chromatography-Fourier infrared spectroscopy. Their relevance for the understanding of PAH rearrangement and interconversion processes during combustion. *Fuel*, 77(9-

- 10), 913-920.
- Wang, G., Kawamura, K., Watanabe, T., Lee, S., Ho, K., & Cao, J. (2006). High loadings and source strengths of organic aerosols in China. *Geophys. Res. Lett.*, 33(22), L22801.
- Wania, F., & Mackay, D. (1996). Tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Journal Name: Environmental Science and Technology; Journal Volume: 30; Journal Issue: 9; Other Information: PBD: Sep 1996, Medium: X; Size: pp. 390A-396A.*
- Wang, X.H., Ye, C.X., Yin, H.L., Zhuang, M.Z., Wu, S.P., Mu, J.L. and Hong, H.S. (2007). Contamination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Bound to PM₁₀/PM_{2.5} in Xiamen, China. *Aerosol Air Qual. Res.* 7: 260-276.
- Watanabe, N. and Oonuki, Y. (1999). Inhalation of diesel engine exhaust affects spermatogenesis in growing male rats. *Environ Health Perspect.* 107(7): 539–544.
- Wickramasinghe, A. P., Karunaratne, D. G. G. P., & Sivakanesan, R. (2011). PM₁₀-bound polycyclic aromatic hydrocarbons: Concentrations, source characterization and estimating their risk in urban, suburban and rural areas in Kandy, Sri Lanka. *Atmospheric Environment*, 45(16), 2642-2650.
- Wild, S. R., & Jones, K. C. (1995). Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget. *Environmental Pollution*, 88(1), 91-108.
- Wilson, R. and Spengler, J. (1996). Particles in our air concentration and health effects. Harvard School of Public Health, Harvard University Press.
- Wilson, W.E. and Suh, H.H. (1997). Fine particles and coarse particles: concentration relationships relevant to epidemiological studies. *J. Air and Waste Manage. Assoc.* 47:1238-1249.
- Wing, M.R. and Bada, J.L. (1992). The origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in meteorites. *Origins of Life and the Evolution of the Biosphere* 21, 375–383.
- Wingfors, H., Sjödin, Å., Haglund, P., & Brorström-Lundén, E. (2001). Characterisation and determination of profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons in a traffic tunnel in Gothenburg, Sweden. *Atmospheric Environment*, 35(36), 6361-6369.
- World Health organization (WHO). World Health Report 2002: Reducing Risks, Promoting Life, 2002, (<http://www.who.int/whr/en/S>).
- Wu, S-P., Wang, X-H., Yan, J-M., Zhang, M-M. and Hong, H-S. (2008). Diurnal Variations of Particle-bound PAHs at a Traffic Site in Xiamen, China. *Aerosol and Air Quality Research*, 10 (5) :497-506
- Xue, W., & Warshawsky, D. (2005). Metabolic activation of polycyclic and heterocyclic aromatic hydrocarbons and DNA damage: A review. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 206(1), 73-93.
- Yan, B., Zheng, M., Hu, Y., Ding, X., Sullivan, A. P., Weber, R. J., et al. (2009). Roadside, Urban, and Rural Comparison of Primary and Secondary Organic Molecular Markers in Ambient PM_{2.5}. *Environmental Science & Technology*, 43(12), 4287-4293.
- Yang, H.-H., Lee, W.-J., Chen, S.-J., & Lai, S.-O. (1998). PAH emission from various industrial stacks. *Journal of Hazardous Materials*, 60(2), 159-174.
- Yassaa, N., Youcef Meklati, B., Cecinato, A., & Marino, F. (2001). Particulate n-alkanes, n-alkanoic acids and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Algiers City

- Area. *Atmospheric Environment*, 35(10), 1843-1851.
- Yin, J., Harrison, R. M., Chen, Q., Rutter, A., & Schauer, J. J. (2010). Source apportionment of fine particles at urban background and rural sites in the UK atmosphere. *Atmospheric Environment*, 44(6), 841-851.
- Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Vingarzan, R., Mitchell, R. H., Goyette, D., & Sylvestre, S. (2002). PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33(4), 489-515.
- Zakey, A.S., Abdel-Wahab, M.M., Petterson, J.B.C., Gatari, M.J. and Hallquist M. (2008). Seasonal and spatial variation of atmospheric particulate matter in a developing megacity, the Greater Cairo, Egypt. *Atmósfera*, 21-2: 171-189.
- Zhang, W., Xu, D., Zhuang, G., Ding, C., Wang, G., Chang, J., et al. (2007). A Pilot Study on Using Urinary 1-Hydroxypyrene Biomarker for Exposure to PAHs in Beijing. *Environmental Monitoring and Assessment*, 131(1), 387-394.
- Zheng, M., & Fang, M. (2000). Particle-associated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere of Hong Kong. *Water, Air, & Soil Pollution*, 117(1), 175-189.
- Zmirou, D., Masclet, P., Boudet, C., Dor, F., & Déchenaux, J. (2000). Personal Exposure to Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a General Adult Population and Lung Cancer Risk Assessment. *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 42(2), 121-126.
- Zuloaga, O., Etxebarria, N., Fernández, L. A., & Madariaga, J. M. (2000). Optimization and comparison of MAE, ASE and Soxhlet extraction for the determination of HCH isomers in soil samples. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 367(8), 733-737.

Ελληνική Βιβλιογραφία

- Αποστολάκη, Μ. (2004). Μελέτη της παρουσίας των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων και των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα και στις επιφάνειες εσωτερικών χώρων. Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Κρήτης.
- Βαλαβανίδης, Α. (2000). Περιβάλλον και κακοήθεις νεοπλασίες. Εκδ. Βήτα, Αθήνα, σελ. 99.
- Βαρδάκα, Σ. (2006). Ένα παρατηρητήριο ατμοσφαιρικής ρύπανσης για τον Υμηττό: Πρόταση περιβαλλοντικής διαχείρισης ενός περιστατικού ορεινού όγκου στο μέλλον μιας βιώσιμης ανάπτυξης της Αθήνας. Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο .
- Κοπανάκης, Η. (2005). Μελέτη του επιπέδου των συγκεντρώσεων των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και των αλκανίων στην αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη PM_{2.5} στην ατμόσφαιρα της Αθήνας. Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Κρήτης.
- Κουϊμτζή, Θ. (1994). Έλεγχος Ρύπανσης Περιβάλλοντος. Εκδ. Ζήτη, Θεσσαλονίκη, σελ. 11, 34
- Πελεκασή, Κ., Σκούρτος, Μ. (1992). Η ατμοσφαιρική ρύπανση στην Ελλάδα. Εκδ. Παπαζήση, Αθήνα.
- Σπυρόπουλος, Ν. (1982). Εισαγωγή στη ρύπανση της ατμόσφαιρας-Ρύπανση και προστασία περιβάλλοντος. Αθήνα.

Τσαπάκης, Μ. (2003). Μελέτη των ατμοσφαιρικών φυσικοχημικών διεργασιών και διεργασιών μεταφοράς που καθορίζουν το ισοζύγιο των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων στο θαλάσσιο περιβάλλον της Ανατολικής Μεσογείου. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Κρήτης.

Υ.ΠΕ.ΧΩ.ΔΕ., (1995). Η Ελλάδα, οικολογικό και πολιτισμικό απόθεμα, Αθήνα, σελ. 119-120.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Το παρόν Παράρτημα περιλαμβάνει τον Πίνακα 1 και τις Εικόνες 1-6, που αφορούν τις ρετροπορίες των αερίων μαζών την περίοδο των δειγματοληψιών που έλαβαν μέρος στην παρούσα εργασία, τον Πίνακα 2, που παρουσιάζονται τα μετεωρολογικά δεδομένα (θερμοκρασία, σχετική υγρασία, ταχύτητα ανέμου, ατμοσφαιρική πίεση) καθ' όλη τη διάρκεια των δειγματοληψιών, τον Πίνακα 3, που παρουσιάζονται οι επιμέρους συγκεντρώσεις των NO₂, NO και NO_x σε όλα τα αστικά σημεία δειγματοληψίας και τον Πίνακα 4, όπου αναφέρονται αναλυτικά οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ σε όλα τα αστικά σημεία δειγματοληψίας για όλες τις εποχές, τη μέση τιμή τους, καθώς και την τυπική τους απόκλιση.

Πίνακας 1. Ρετροπορίες αερίων μαζών την περίοδο των δειγματοληψιών.

Άνοιξη – Περίοδος 2								
Ημερομηνία	B	BA	BΔ	N	NΔ	NA	A	Δ
27/4/2009		√						
28/4/2009	√							
29/4/2009								√
30/4/2009								√
1/5/2009								√
2/5/2009								√
3/5/2009				√				
4/5/2009				√				
5/5/2009		√						
6/5/2009		√						
7/5/2009			√					
8/5/2009		√						
9/5/2009		√						
10/5/2009	√							
11/5/2009	√							
Καλοκαίρι – Περίοδος 1								
Ημερομηνία	B	BA	BΔ	N	NΔ	NA	A	Δ
30/6/2009								√
1/7/2009								√
2/7/2009								√
3/7/2009			√					
4/7/2009	√							
5/7/2009	√							
6/7/2009			√					
7/7/2009	√							
8/7/2009		√						
9/7/2009		√						
10/7/2009								√
11/7/2009								√
12/7/2009								√
13/7/2009		√						
14/7/2009		√						
Καλοκαίρι – Περίοδος 2								
Ημερομηνία	B	BA	BΔ	N	NΔ	NA	A	Δ
16/7/2009		√						
17/7/2009		√						
18/7/2009		√						
19/7/2009								√

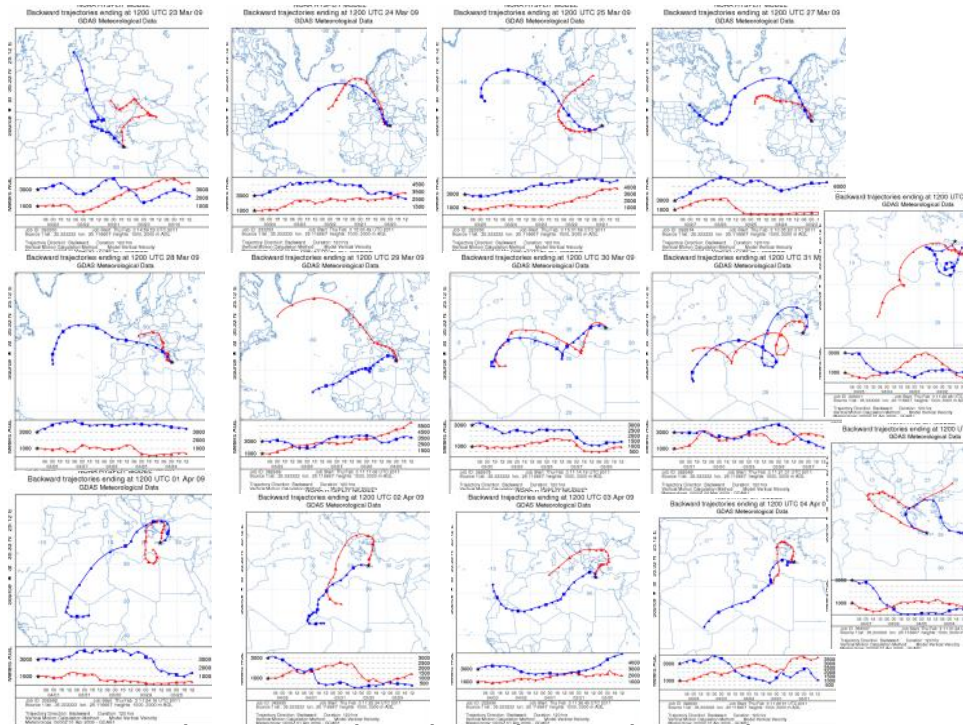
20/7/2009	✓							
21/7/2009			✓					
22/7/2009			✓					
23/7/2009	✓							
24/7/2009	✓							
25/7/2009	✓							
26/7/2009	✓							
27/7/2009			✓					
28/7/2009			✓					
29/7/2009			✓					
30/7/2009	✓							

Φθινόπωρο – Περίοδος 1

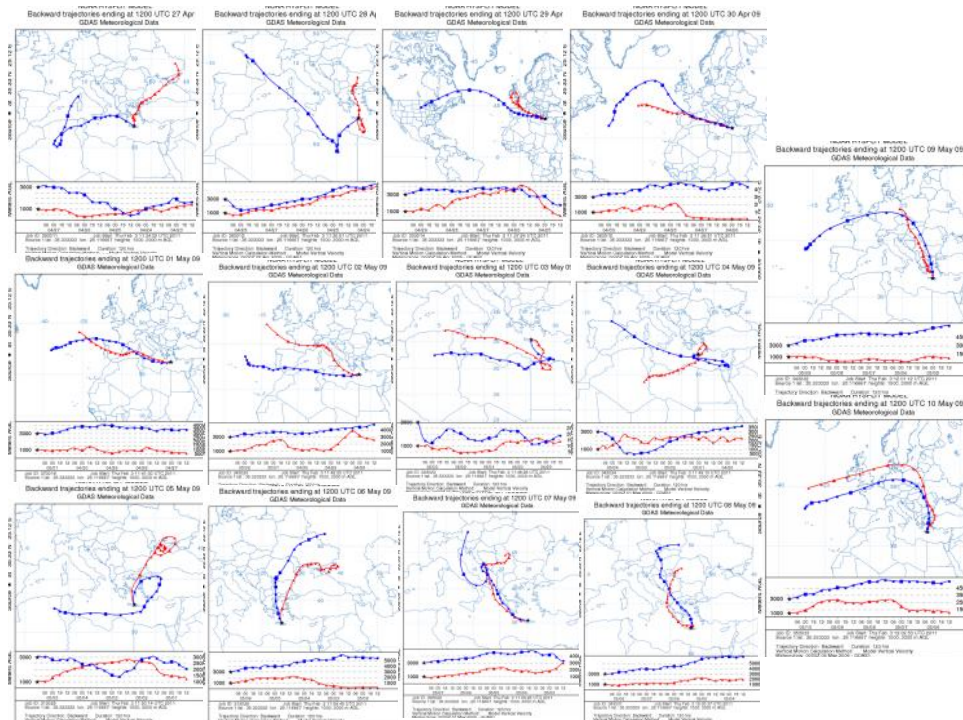
Ημερομηνία	B	BA	BΔ	N	NΔ	NA	A	Δ
10/9/2009		✓						
11/9/2009		✓						
12/9/2009		✓						
13/9/2009		✓						
14/9/2009				✓				
15/9/2009				✓				
16/9/2009				✓				
17/9/2009								✓
18/9/2009				✓				
19/9/2009	✓							
20/9/2009		✓						
21/9/2009	✓							
22/9/2009		✓						
23/9/2009		✓						
24/9/2009		✓						

Φθινόπωρο – Περίοδος 2

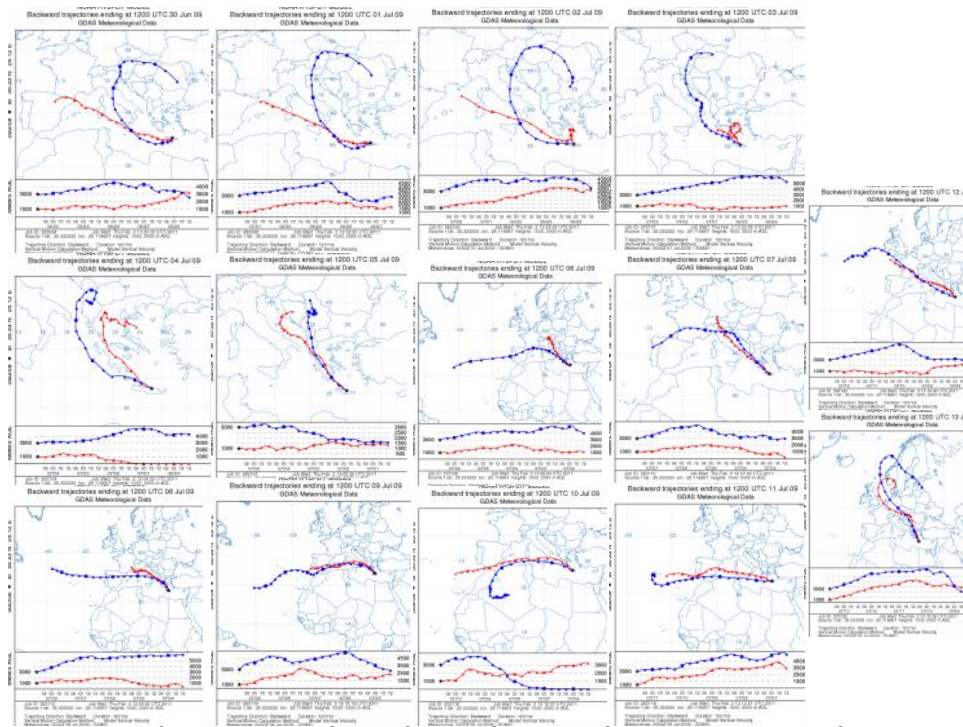
Ημερομηνία	B	BA	BΔ	N	NΔ	NA	A	Δ
30/9/2009		✓						
1/10/2009		✓						
2/10/2009		✓						
3/10/2009					✓			
4/10/2009								✓
5/10/2009								✓
6/10/2009	✓							
7/10/2009		✓						
8/10/2009		✓						
9/10/2009		✓						
10/10/2009		✓						
11/10/2009		✓						
12/10/2009		✓						
13/10/2009					✓			
14/10/2009			✓					



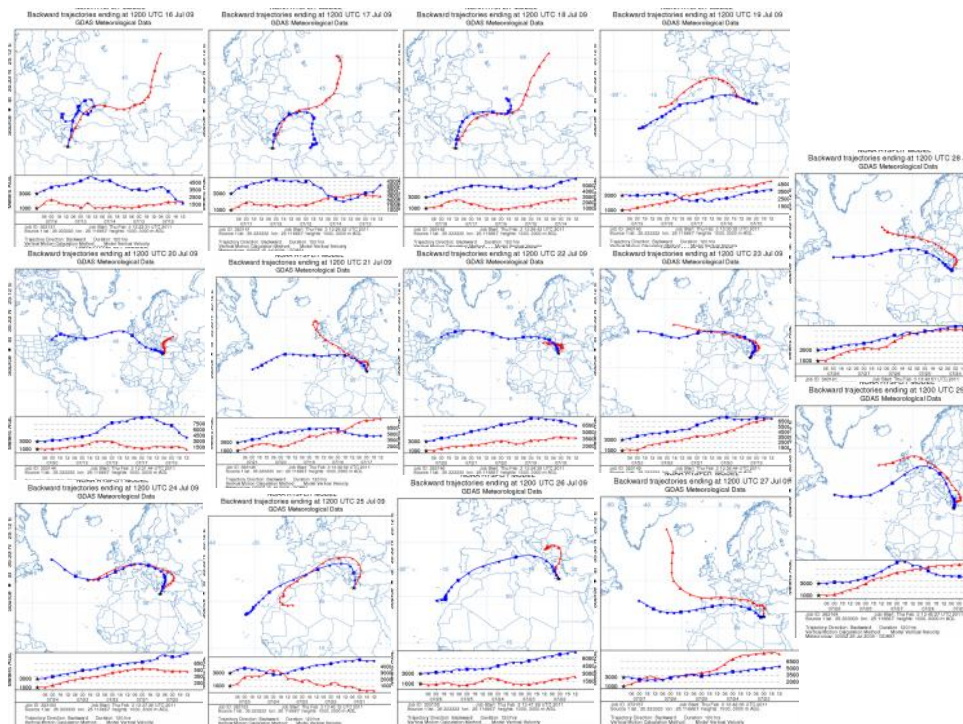
Εικόνα 1. Ρετροπορίες αερίων μαζών την περίοδο 1 της άνοιξης.



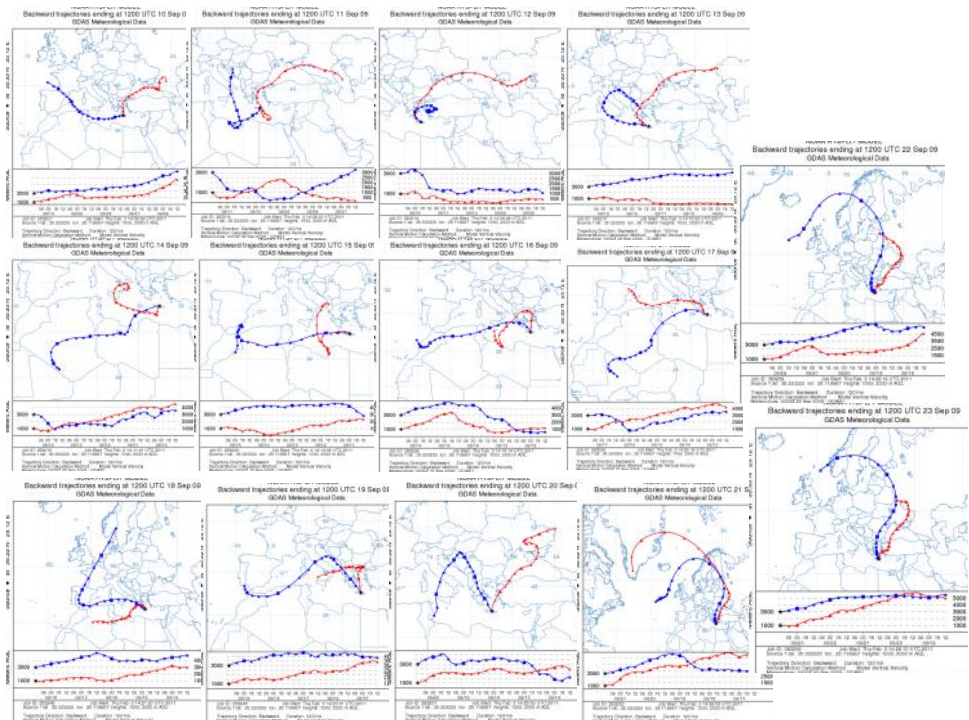
Εικόνα 2. Ρετροπορίες αερίων μαζών την περίοδο 2 της άνοιξης.



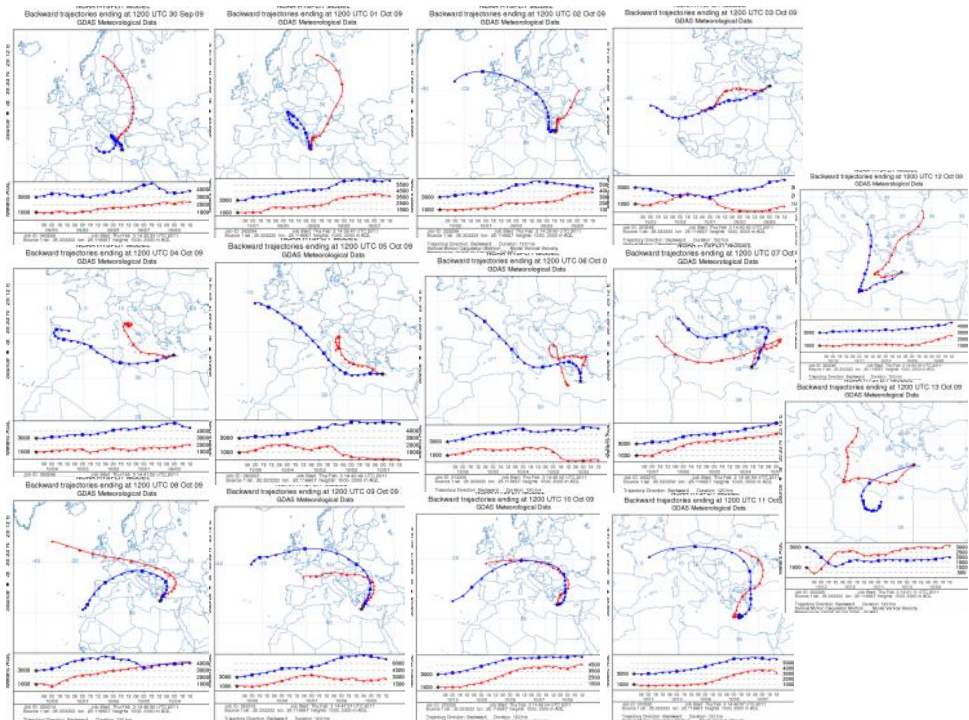
Εικόνα 3. Ρετροπορίες αερίων μαζών την περίοδο 1 του καλοκαιριού.



Εικόνα 4. Ρετροπορίες αερίων μαζών την περίοδο 2 του καλοκαιριού.



Εικόνα 5. Ρετροπορίες αερίων μαζών την περίοδο 1 του φθινοπώρου.



Εικόνα 6. Ρετροπορίες αερίων μαζών την περίοδο 2 του φθινοπώρου.

Πίνακας 2. Τιμές θερμοκρασίας, σχετικής υγρασίας, ταχύτητας ανέμου και ατμοσφαιρικής πίεσης την περίοδο των δειγματοληψιών.

Ημερομηνία	Θερμοκρασία (°C)	Σχετική Υγρασία (%)	Ταχύτητα ανέμου (Km/h)	Ατμοσφαιρική Πίεση (hPa)
Άνοιξη				
Περίοδος 1				
23/3/2009	9,2	66,44	9,0	1008,54
24/3/2009	12,3	57,63	7,4	1008,81
25/3/2009	14,3	57,02	18,0	1007,16
26/3/2009	13,3	59,39	9,3	1007,60
27/3/2009	11,6	60,15	12,9	1009,88
28/3/2009	11,4	63,76	4,8	1012,48
29/3/2009	13,2	62,84	4,8	1020,20
30/3/2009	16,8	55,24	4,3	1015,93
31/3/2009	12,9	63,00	8,6	1014,83
1/4/2009	17,2	59,91	6,3	1015,43
2/4/2009	16,8	60,97	4,3	1014,31
3/4/2009	15,9	77,91	12,9	1015,10
4/4/2009	15,3	75,94	11,9	1014,23
5/4/2009	14,6	85,78	7,1	1013,84
6/4/2009	14,1	67,67	6,4	1008,51
7/4/2009	13,7	71,96	12,1	1011,69
Μέσος Όρος	13,9	65,35	8,8	1012,4
Περίοδος 2				
27/4/2009	15,2	68,17	11,3	1012,50
28/4/2009	16,3	57,33	14,6	1018,45
29/4/2009	17,3	62,78	18,3	1011,05
30/4/2009	17,6	55,65	13,8	1011,23
1/5/2009	16,8	63,40	5,6	1012,09
2/5/2009	15,3	68,67	5,5	1011,56
3/5/2009	15,9	78,05	5,3	1011,19
4/5/2009	14,2	84,22	7,9	1013,10
5/5/2009	15,3	69,83	13,2	1008,84
6/5/2009	17,0	57,56	5,0	1011,96
7/5/2009	16,6	68,67	4,7	1015,24
8/5/2009	16,9	74,40	4,2	1018,10
9/5/2009	17,8	64,70	5,8	1013,20
10/5/2009	18,7	55,85	6,4	1012,93
11/5/2009	18,8	51,15	6,0	1011,68
Μέσος Όρος	16,6	65,36	8,5	1012,87
Καλοκαίρι				
Περίοδος 1				
30/6/2009	24,2	69,01	5,4	1011,39
1/7/2009	23,8	70,80	8,5	1007,21
2/7/2009	24,1	64,92	7,3	1010,66
3/7/2009	24,3	66,49	8,7	1009,46
4/7/2009	24,4	69,95	8,4	1005,10
5/7/2009	24,6	66,48	9,3	1004,41
6/7/2009	25,1	71,40	9,6	1006,29
7/7/2009	25,6	65,58	9,2	1006,31
8/7/2009	27,0	59,05	8,4	1009,13
9/7/2009	27,6	49,83	9,5	1008,41
10/7/2009	29,2	41,83	9,7	1009,33
11/7/2009	29,4	34,86	9,2	1007,17
12/7/2009	26,1	53,96	11,5	1006,11
13/7/2009	25,3	57,97	11,9	1007,35
14/7/2009	25,4	56,88	9,6	1008,45

Μέσος Όρος	25,7	59,93	9,1	1007,79
Περίοδος 2				
16/7/2009	26,3	58,68	15,9	1009,83
17/7/2009	27,6	54,72	12,2	1008,16
18/7/2009	29,3	38,63	9,2	1008,71
19/7/2009	28,6	45,53	5,8	1007,34
20/7/2009	26,7	62,98	6,0	1008,61
21/7/2009	27,1	56,69	15,1	1009,74
22/7/2009	26,1	52,29	16,9	1008,14
23/7/2009	25,7	59,03	14,3	1009,87
24/7/2009	27,4	44,65	11,3	1011,69
25/7/2009	29,4	34,37	6,3	1008,36
26/7/2009	30,7	32,74	4,8	1007,71
27/7/2009	26,7	63,71	11,3	1007,97
28/7/2009	25,7	54,38	15,1	1007,81
29/7/2009	24,9	56,22	12,1	1008,55
30/7/2009	25,5	54,78	13,5	1007,88
Μέσος Όρος	27,2	51,29	11,3	1008,69
Ημερομηνία	Θερμοκρασία (°C)	Σχετική Υγρασία (%)	Ταχύτητα ανέμου (Κm/h)	Ατμοσφαιρική Πίεση (hPa)
Φθινόπωρο				
Περίοδος 1				
10/9/2009	22,3	69,85	4,7	1011,19
11/9/2009	19,4	88,01	2,6	1008,04
12/9/2009	22,2	72,32	7,9	1005,09
13/9/2009	22,6	70,38	12,9	1012,79
14/9/2009	24,6	57,28	12,6	1012,95
15/9/2009	25,5	63,69	9,5	1014,25
16/9/2009	23,4	70,04	8,2	1011,68
17/9/2009	23,6	58,32	4,2	1012,85
18/9/2009	23,4	67,68	4,5	1010,58
19/9/2009	22,2	68,69	8,4	1012,08
20/9/2009	22,4	65,49	14,6	1012,81
21/9/2009	21,4	56,38	12,7	1014,55
22/9/2009	21,1	57,90	9,1	1012,01
23/9/2009	21,3	62,37	8,4	1013,45
24/9/2009	20,1	63,19	13,2	1015,18
Μέσος Όρος	22,4	66,11	8,9	1011,97
Περίοδος 2				
30/9/2009	25,6	65,81	6,8	1014,79
1/10/2009	21,2	65,76	4,0	1012,14
2/10/2009	22,7	54,79	10,0	1012,11
3/10/2009	24,2	60,01	20,8	1013,54
4/10/2009	22,8	70,80	3,7	1012,58
5/10/2009	21,8	69,28	7,4	1013,51
6/10/2009	21,1	68,53	10,5	1009,38
7/10/2009	21,6	68,32	12,7	1014,19
8/10/2009	20,8	68,61	8,2	1015,93
9/10/2009	20,3	70,24	5,8	1012,43
10/10/2009	20,4	68,83	5,1	1013,09
11/10/2009	20,3	64,57	8,8	1014,01
12/10/2009	20,6	62,13	9,0	1011,39
13/10/2009	22,2	58,41	22,5	1010,59
14/10/2009	20,1	56,39	8,5	1010,69
Μέσος Όρος	21,7	64,83	9,6	1012,69

Πίνακας 3. Συγκεντρώσεις NO₂, NO και NO_x κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών.

Σημεία δειγματοληψίας	NO ₂ (μg/m ³)			NO (μg/m ³)			NO _x (μg/m ³)		
	Άνοιξη	Καλοκαίρι	Φθινόπωρο	Άνοιξη	Καλοκαίρι	Φθινόπωρο	Άνοιξη	Καλοκαίρι	Φθινόπωρο
ΗΘ1	16,53	9,24	14,46	2,30	2,24	2,72	18,83	11,48	17,19
ΗΜ-Χ2	19,10	5,27	9,94	6,58	5,81	4,19	25,68	11,09	14,13
ΗΔ3	18,10	6,88	8,35	9,50	4,65	5,74	27,60	11,52	14,10
ΗΓ4	11,15	12,93	12,63	1,56	7,82	1,90	12,71	20,75	14,53
ΗΠ5	23,19	12,24	13,56	8,60	9,63	10,87	31,80	21,87	24,42
ΗΕ6	9,00	5,17	8,05	5,20	3,14	3,63	14,19	8,30	11,68
ΗΛ7	22,20	11,33	12,08	4,96	4,11	4,44	27,16	15,44	16,52
ΗΜ8	9,91	3,66	7,28	3,14	1,13	2,24	13,05	4,78	9,52
ΗΚ9	19,72	10,20	11,01	8,51	4,32	6,55	28,23	14,51	17,56
ΗΗ10	6,96	3,69	5,75	7,83	1,32	8,13	14,79	5,00	13,87

Πίνακας 4. Συγκεντρώσεις ΠΑΥ στα σημεία δειγματοληψίας.

Σημείο ΗΚ9					
ΠΑΥ	άνοιξη	καλοκαίρι	φθινόπωρο	average	stdev
Phe	0,019	0,006	0,017	0,014	0,007
An	0,002	0,000	0,003	0,002	0,002
C1-Phe	0,000	0,000	0,003	0,001	0,002
C2-Phe	0,000	0,002	0,004	0,002	0,002
C3-Phe	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000
C4-Phe	0,001	0,000	0,002	0,001	0,001
3.6 DMP	0,002	0,000	0,001	0,001	0,001
2.6 DMP	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001
2.7 DMP	0,002	0,000	0,002	0,001	0,001
1.3/2.10/3.9/3.10 DMP	0,001	0,001	0,002	0,001	0,000
1.6/2.9 DMP	0,002	0,000	0,000	0,001	0,001
Fluo	0,040	0,011	0,033	0,028	0,015
1.7 DMP	0,001	0,000	0,000	0,001	0,001
2.3 DMP	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000
1.9/4.9 DMP	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001
1.8 DMP	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Py	0,046	0,013	0,034	0,031	0,017
C1-202	0,002	0,000	0,003	0,002	0,002
C1-202	0,000	0,000	0,004	0,001	0,002
C1-202	0,001	0,000	0,003	0,001	0,001
Ret	0,000	0,000	0,002	0,001	0,001
4H-Cy	0,025	0,005	0,011	0,014	0,011
BaA	0,029	0,014	0,022	0,022	0,008
Chr	0,089	0,017	0,037	0,048	0,037
BbF	0,131	0,073	0,111	0,105	0,030
BkF	0,063	0,024	0,040	0,042	0,020
BeP	0,072	0,060	0,078	0,070	0,009
BaP	0,030	0,022	0,037	0,030	0,007
Per	0,004	0,001	0,010	0,005	0,004
Anth	0,032	0,019	0,033	0,028	0,008
IP	0,096	0,051	0,078	0,075	0,023
DBA	0,009	0,000	0,003	0,004	0,005
BghiP	0,123	0,091	0,113	0,109	0,016
Cor	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Σύνολο	0,827	0,411	0,687	0,642	0,211

Σημείο ΗΕ6					
ΠΑΥ	άνοιξη	καλοκαίρι	φθινόπωρο	average	stdev
Phe	0,018	0,003	0,015	0,012	0,008
An	0,002	0,000	0,004	0,002	0,002
C1-Phe	0,001	0,000	0,002	0,001	0,001
C2-Phe	0,000	0,000	0,002	0,001	0,001
C3-Phe	0,002	0,000	0,001	0,001	0,001
C4-Phe	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
3.6 DMP	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000
2.6 DMP	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001
2.7 DMP	0,001	0,000	0,000	0,001	0,001
1.3/2.10/3.9/3.10 DMP	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001
1.6/2.9 DMP	0,001	0,000	0,002	0,001	0,001
Fluo	0,036	0,006	0,032	0,025	0,016
1.7 DMP	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001
2.3 DMP	0,001	0,000	0,002	0,001	0,001
1.9/4.9 DMP	0,001	0,000	0,002	0,001	0,001
1.8 DMP	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000
Py	0,036	0,006	0,034	0,025	0,016
C1-202	0,004	0,000	0,004	0,003	0,002
C1-202	0,002	0,000	0,004	0,002	0,002
C1-202	0,001	0,000	0,003	0,002	0,002
Ret	0,000	0,000	0,002	0,001	0,001
4H-Cy	0,019	0,003	0,008	0,010	0,008
BaA	0,021	0,008	0,017	0,015	0,006
Chr	0,035	0,012	0,031	0,026	0,012
BbF	0,095	0,024	0,049	0,056	0,036
BkF	0,049	0,008	0,020	0,025	0,021
BeP	0,071	0,021	0,035	0,042	0,026
BaP	0,033	0,006	0,012	0,017	0,014
Per	0,006	0,002	0,002	0,003	0,002
Anth	0,029	0,006	0,018	0,018	0,011
IP	0,064	0,022	0,062	0,049	0,024
DBA	0,003	0,000	0,000	0,001	0,002
BghiP	0,111	0,032	0,080	0,074	0,040
Cor	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Σύνολο	0,647	0,159	0,449	0,418	0,245

Σημείο ΗΛ7					
ΠΑΥ	άνοιξη	καλοκαίρι	φθινόπωρο	average	stdev
Phe	0,013	0,008	0,015	0,012	0,003
An	0,003	0,001	0,002	0,002	0,001
C1-Phe	0,001	0,000	0,003	0,001	0,001
C2-Phe	0,000	0,001	0,002	0,001	0,001
C3-Phe	0,002	0,000	0,002	0,001	0,001
C4-Phe	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
3.6 DMP	0,000	0,002	0,001	0,001	0,001
2.6 DMP	0,002	0,002	0,003	0,002	0,001
2.7 DMP	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000
1.3/2.10/3.9/3.10 DMP	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001
1.6/2.9 DMP	0,002	0,002	0,000	0,001	0,001
Fluo	0,027	0,014	0,026	0,022	0,007
1.7 DMP	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001
2.3 DMP	0,003	0,000	0,002	0,002	0,002
1.9/4.9 DMP	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001
1.8 DMP	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001

Py	0,030	0,017	0,024	0,023	0,007
C1-202	0,004	0,001	0,003	0,003	0,002
C1-202	0,003	0,000	0,003	0,002	0,002
C1-202	0,000	0,000	0,003	0,001	0,002
Ret	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001
4H-Cy	0,013	0,006	0,012	0,010	0,004
BaA	0,017	0,021	0,017	0,019	0,002
Chr	0,026	0,024	0,022	0,024	0,002
BbF	0,139	0,089	0,085	0,104	0,030
BkF	0,055	0,029	0,031	0,039	0,014
BeP	0,099	0,068	0,069	0,079	0,017
BaP	0,041	0,024	0,024	0,029	0,010
Per	0,008	0,006	0,007	0,007	0,001
Anth	0,039	0,020	0,022	0,027	0,010
IP	0,089	0,084	0,076	0,083	0,007
DBA	0,002	0,003	0,004	0,003	0,001
BghiP	0,169	0,146	0,135	0,150	0,018
Cor	0,006	0,005	0,010	0,007	0,003
Σύνολο	0,797	0,579	0,605	0,660	0,119

Σημείο ΗΜ-Χ2					
ΠΑΥ	άνοιξη	καλοκαίρι	φθινόπωρο	average	stdev
Phe	0,015	0,007	0,016	0,013	0,005
An	0,003	0,001	0,002	0,002	0,001
C1-Phe	0,002	0,000	0,003	0,002	0,002
C2-Phe	0,001	0,002	0,000	0,001	0,001
C3-Phe	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000
C4-Phe	0,000	0,002	0,000	0,001	0,001
3.6 DMP	0,001	0,000	0,002	0,001	0,001
2.6 DMP	0,001	0,000	0,003	0,001	0,001
2.7 DMP	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001
1.3/2.10/3.9/3.10 DMP	0,000	0,000	0,002	0,001	0,001
1.6/2.9 DMP	0,001	0,002	0,003	0,002	0,001
Fluo	0,037	0,013	0,033	0,028	0,013
1.7 DMP	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001
2.3 DMP	0,003	0,000	0,000	0,001	0,002
1.9/4.9 DMP	0,002	0,000	0,001	0,001	0,001
1.8 DMP	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001
Py	0,037	0,015	0,035	0,029	0,012
C1-202	0,005	0,002	0,004	0,004	0,001
C1-202	0,002	0,001	0,006	0,003	0,002
C1-202	0,001	0,000	0,004	0,002	0,002
Ret	0,000	0,000	0,003	0,001	0,002
4H-Cy	0,019	0,003	0,016	0,013	0,009
BaA	0,023	0,012	0,023	0,019	0,006
Chr	0,046	0,015	0,040	0,033	0,016
BbF	0,142	0,060	0,069	0,090	0,045
BkF	0,062	0,017	0,027	0,035	0,024
BeP	0,097	0,030	0,046	0,058	0,035
BaP	0,039	0,014	0,021	0,025	0,013
Per	0,007	0,004	0,006	0,005	0,002
Anth	0,033	0,023	0,022	0,026	0,006
IP	0,096	0,054	0,068	0,073	0,022
DBA	0,002	0,004	0,000	0,002	0,002
BghiP	0,194	0,062	0,100	0,119	0,068
Cor	0,010	0,000	0,000	0,003	0,006
Σύνολο	0,886	0,348	0,561	0,598	0,271
Σημείο ΗΔ3					

ΠΑΥ	άνοιξη	καλοκαίρι	φθινόπωρο	average	stdev
Phe	0,028	0,006	0,018	0,017	0,011
An	0,002	0,001	0,003	0,002	0,001
C1-Phe	0,001	0,000	0,003	0,001	0,001
C2-Phe	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
C3-Phe	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001
C4-Phe	0,001	0,000	0,002	0,001	0,001
3.6 DMP	0,002	0,001	0,002	0,002	0,001
2.6 DMP	0,002	0,001	0,003	0,002	0,001
2.7 DMP	0,002	0,002	0,002	0,002	0,000
1.3/2.10/3.9/3.10 DMP	0,002	0,000	0,003	0,001	0,001
1.6/2.9 DMP	0,003	0,000	0,001	0,001	0,001
Fluo	0,041	0,012	0,039	0,031	0,016
1.7 DMP	0,002	0,000	0,000	0,001	0,001
2.3 DMP	0,001	0,000	0,002	0,001	0,001
1.9/4.9 DMP	0,000	0,000	0,002	0,001	0,001
1.8 DMP	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001
Py	0,049	0,014	0,039	0,034	0,018
C1-202	0,002	0,001	0,003	0,002	0,001
C1-202	0,000	0,000	0,004	0,001	0,002
C1-202	0,001	0,000	0,002	0,001	0,001
Ret	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
4H-Cy	0,025	0,006	0,006	0,012	0,011
BaA	0,029	0,010	0,023	0,021	0,010
Chr	0,089	0,022	0,041	0,051	0,034
BbF	0,131	0,068	0,078	0,092	0,034
BkF	0,063	0,023	0,041	0,042	0,020
BeP	0,080	0,049	0,071	0,067	0,016
BaP	0,034	0,021	0,023	0,026	0,007
Per	0,004	0,002	0,003	0,003	0,001
Anth	0,035	0,019	0,022	0,025	0,009
IP	0,101	0,057	0,089	0,082	0,023
DBA	0,006	0,002	0,004	0,004	0,002
BghiP	0,138	0,099	0,159	0,132	0,031
Cor	0,000	0,000	0,012	0,004	0,007
Σύνολο	0,876	0,418	0,702	0,665	0,231

Σημείο ΗΓ4					
ΠΑΥ	άνοιξη	καλοκαίρι	φθινόπωρο	average	stdev
Phe	0,011	0,008	0,011	0,010	0,002
An	0,001	0,001	0,002	0,002	0,000
C1-Phe	0,001	0,002	0,002	0,002	0,001
C2-Phe	0,000	0,001	0,002	0,001	0,001
C3-Phe	0,002	0,000	0,001	0,001	0,001
C4-Phe	0,002	0,000	0,000	0,001	0,001
3.6 DMP	0,004	0,002	0,001	0,002	0,002
2.6 DMP	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
2.7 DMP	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
1.3/2.10/3.9/3.10 DMP	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1.6/2.9 DMP	0,002	0,000	0,003	0,002	0,001
Fluo	0,020	0,015	0,019	0,018	0,003
1.7 DMP	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000
2.3 DMP	0,002	0,000	0,001	0,001	0,001
1.9/4.9 DMP	0,000	0,003	0,001	0,001	0,002
1.8 DMP	0,000	0,002	0,000	0,001	0,001
Py	0,022	0,014	0,016	0,017	0,004
C1-202	0,003	0,002	0,001	0,002	0,001

C1-202	0,002	0,001	0,001	0,002	0,001
C1-202	0,000	0,002	0,002	0,001	0,001
Ret	0,001	0,004	0,000	0,002	0,002
4H-Cy	0,012	0,007	0,005	0,008	0,004
BaA	0,020	0,022	0,015	0,019	0,004
Chr	0,037	0,024	0,025	0,028	0,007
BbF	0,097	0,045	0,094	0,079	0,029
BkF	0,035	0,015	0,036	0,028	0,012
BeP	0,071	0,031	0,091	0,064	0,031
BaP	0,027	0,013	0,024	0,021	0,007
Per	0,002	0,003	0,006	0,003	0,002
Anth	0,031	0,015	0,087	0,044	0,038
IP	0,084	0,043	0,189	0,105	0,075
DBA	0,004	0,000	0,006	0,003	0,003
BghiP	0,116	0,066	0,221	0,134	0,079
Cor	0,011	0,000	0,000	0,004	0,006
Σύνολο	0,622	0,339	0,862	0,608	0,262

Σημείο ΗΠ5

ΠΑΥ	άνοιξη	καλοκαίρι	φθινόπωρο	average	stdev
Phe	0,019	0,014	0,021	0,018	0,004
An	0,002	0,002	0,005	0,003	0,002
C1-Phe	0,002	0,002	0,003	0,003	0,000
C2-Phe	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000
C3-Phe	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001
C4-Phe	0,002	0,003	0,000	0,002	0,002
3.6 DMP	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001
2.6 DMP	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2.7 DMP	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001
1.3/2.10/3.9/3.10 DMP	0,002	0,000	0,001	0,001	0,001
1.6/2.9 DMP	0,003	0,001	0,004	0,002	0,002
Fluo	0,037	0,031	0,044	0,037	0,007
1.7 DMP	0,002	0,001	0,000	0,001	0,001
2.3 DMP	0,001	0,002	0,003	0,002	0,001
1.9/4.9 DMP	0,001	0,000	0,002	0,001	0,001
1.8 DMP	0,001	0,001	0,000	0,001	0,000
Py	0,040	0,034	0,038	0,037	0,003
C1-202	0,003	0,002	0,003	0,003	0,001
C1-202	0,003	0,001	0,003	0,002	0,001
C1-202	0,002	0,000	0,003	0,002	0,002
Ret	0,000	0,000	0,004	0,001	0,002
4H-Cy	0,020	0,015	0,017	0,017	0,003
BaA	0,027	0,030	0,037	0,031	0,005
Chr	0,053	0,035	0,043	0,043	0,009
BbF	0,102	0,104	0,198	0,135	0,055
BkF	0,040	0,034	0,047	0,040	0,006
BeP	0,098	0,087	0,126	0,103	0,020
BaP	0,042	0,031	0,056	0,043	0,012
Per	0,008	0,004	0,018	0,010	0,007
Anth	0,045	0,029	0,054	0,043	0,012
IP	0,107	0,091	0,184	0,128	0,050
DBA	0,003	0,010	0,018	0,011	0,008
BghiP	0,189	0,172	0,263	0,208	0,048
Cor	0,003	0,026	0,011	0,014	0,012
Σύνολο	0,863	0,765	1,210	0,946	0,233

Σημείο ΗΜ8

ΠΑΥ	άνοιξη	καλοκαίρι	φθινόπωρο	average	stdev
Phe	0,007	0,008	0,015	0,010	0,004

An	0,001	0,001	0,004	0,002	0,001
C1-Phe	0,001	0,002	0,003	0,002	0,001
C2-Phe	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
C3-Phe	0,001	0,004	0,000	0,002	0,002
C4-Phe	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000
3.6 DMP	0,001	0,000	0,002	0,001	0,001
2.6 DMP	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2.7 DMP	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000
1.3/2.10/3.9/3.10 DMP	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
1.6/2.9 DMP	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001
Fluo	0,014	0,016	0,029	0,020	0,008
1.7 DMP	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001
2.3 DMP	0,002	0,000	0,004	0,002	0,002
1.9/4.9 DMP	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1.8 DMP	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
Py	0,011	0,015	0,021	0,016	0,005
C1-202	0,002	0,002	0,001	0,002	0,000
C1-202	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001
C1-202	0,001	0,002	0,004	0,002	0,001
Ret	0,003	0,000	0,003	0,002	0,002
4H-Cy	0,006	0,006	0,010	0,007	0,002
BaA	0,016	0,013	0,021	0,017	0,004
Chr	0,025	0,016	0,030	0,024	0,007
BbF	0,051	0,040	0,088	0,060	0,025
BkF	0,020	0,013	0,022	0,018	0,004
BeP	0,047	0,023	0,054	0,041	0,016
BaP	0,020	0,006	0,024	0,017	0,009
Per	0,001	0,001	0,005	0,003	0,002
Anth	0,019	0,005	0,024	0,016	0,010
IP	0,053	0,020	0,101	0,058	0,041
DBA	0,000	0,000	0,006	0,002	0,003
BghiP	0,084	0,053	0,176	0,105	0,064
Cor	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Σύνολο	0,394	0,251	0,652	0,432	0,203

Σημείο Η01					
ΠΑΥ	άνοιξη	καλοκαίρι	φθινόπωρο	average	stdev
Phe	0,023	0,015	0,015	0,018	0,004
An	0,004	0,002	0,004	0,004	0,001
C1-Phe	0,002	0,002	0,004	0,003	0,001
C2-Phe	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001
C3-Phe	0,004	0,002	0,000	0,002	0,002
C4-Phe	0,003	0,001	0,000	0,001	0,001
3.6 DMP	0,002	0,003	0,002	0,002	0,000
2.6 DMP	0,002	0,000	0,000	0,001	0,001
2.7 DMP	0,000	0,002	0,000	0,001	0,001
1.3/2.10/3.9/3.10 DMP	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001
1.6/2.9 DMP	0,003	0,001	0,003	0,002	0,001
Fluo	0,042	0,027	0,032	0,034	0,008
1.7 DMP	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000
2.3 DMP	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001
1.9/4.9 DMP	0,001	0,002	0,002	0,002	0,001
1.8 DMP	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001
Py	0,038	0,028	0,028	0,031	0,006
C1-202	0,002	0,001	0,003	0,002	0,001
C1-202	0,001	0,002	0,004	0,002	0,002
C1-202	0,000	0,000	0,003	0,001	0,001

Ret	0,000	0,002	0,003	0,002	0,002
4H-Cy	0,018	0,013	0,014	0,015	0,002
BaA	0,042	0,018	0,030	0,030	0,012
Chr	0,051	0,027	0,035	0,038	0,012
BbF	0,103	0,078	0,156	0,113	0,040
BkF	0,056	0,025	0,061	0,047	0,020
BeP	0,102	0,056	0,126	0,095	0,035
BaP	0,033	0,021	0,051	0,035	0,015
Per	0,002	0,004	0,006	0,004	0,002
Anth	0,031	0,020	0,055	0,035	0,018
IP	0,072	0,054	0,218	0,115	0,090
DBA	0,005	0,004	0,006	0,005	0,001
BghiP	0,142	0,117	0,291	0,184	0,094
Cor	0,000	0,016	0,000	0,005	0,009
Σύνολο	0,785	0,548	1,159	0,831	0,308

Σημείο ΗΗ10					
ΠΑΥ	άνοιξη	καλοκαίρι	φθινόπωρο	average	stdev
Phe	0,011	0,008	0,014	0,011	0,003
An	0,002	0,002	0,003	0,002	0,001
C1-Phe	0,000	0,000	0,002	0,001	0,001
C2-Phe	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
C3-Phe	0,003	0,000	0,002	0,002	0,002
C4-Phe	0,002	0,000	0,002	0,001	0,001
3.6 DMP	0,002	0,000	0,000	0,001	0,001
2.6 DMP	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2.7 DMP	0,003	0,000	0,000	0,001	0,002
1.3/2.10/3.9/3.10 DMP	0,000	0,003	0,000	0,001	0,002
1.6/2.9 DMP	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001
Fluo	0,019	0,014	0,025	0,019	0,006
1.7 DMP	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001
2.3 DMP	0,000	0,002	0,003	0,001	0,001
1.9/4.9 DMP	0,000	0,002	0,001	0,001	0,001
1.8 DMP	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001
Py	0,018	0,015	0,022	0,019	0,003
C1-202	0,004	0,002	0,002	0,002	0,001
C1-202	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000
C1-202	0,000	0,002	0,002	0,001	0,001
Ret	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
4H-Cy	0,010	0,010	0,011	0,011	0,001
BaA	0,019	0,027	0,029	0,025	0,005
Chr	0,025	0,023	0,038	0,028	0,008
BbF	0,059	0,043	0,116	0,073	0,038
BkF	0,021	0,008	0,044	0,025	0,018
BeP	0,040	0,026	0,104	0,057	0,041
BaP	0,014	0,012	0,025	0,017	0,007
Per	0,004	0,000	0,009	0,004	0,005
Anth	0,018	0,014	0,028	0,020	0,007
IP	0,065	0,034	0,189	0,096	0,082
DBA	0,000	0,000	0,005	0,002	0,003
BghiP	0,097	0,041	0,230	0,123	0,097
Cor	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Σύνολο	0,439	0,292	0,909	0,546	0,323

