

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ»

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣ
ΤΩΝ ΠΟΛΥΧΛΩΡΙΩΜΕΝΩΝ ΔΙΦΑΙΝΥΛΙΩΝ ΚΑΙ
ΤΩΝ ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΩΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ
ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΚΑΙ ΣΤΙΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ
ΕΣΩΤΕΡΙΚΩΝ ΧΩΡΩΝ

ΜΑΡΙΑ Κ. ΑΠΟΣΤΟΛΑΚΗ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ, ΙΟΥΝΙΟΣ 2004

Περίληψη

Παρά την απαγόρευση της παραγωγής των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (*Polychlorinated Biphenyls, PCBs*) από τη δεκαετία του 1970, πολλά προϊόντα που παρασκευάστηκαν τότε και περιείχαν *PCBs*, χρησιμοποιούνται μέχρι και σήμερα, και ως εκ τούτου αποτελούν πιθανή πηγή ρύπανσης του χώρου στον οποίο βρίσκονται. Μετασχηματιστές και πυκνωτές που περιέχουν ως διηλεκτρικό υγρό εμπορικά μίγματα *PCBs*, συνεχίζουν να βρίσκονται ακόμη και σήμερα σε λειτουργία, λόγω του μεγάλου χρόνου ζωής τους και του υψηλού κόστους αντικατάστασής τους. Συχνά οι εξοπλισμοί αυτοί βρίσκονται σε εσωτερικούς χώρους, όπου ο σύγχρονος άνθρωπος καταναλώνει σημαντικό χρόνο. Για το λόγο αυτό η διερεύνηση της παρουσίας των *PCBs* σε εσωτερικούς χώρους είναι ιδιαίτερης σημασίας.

Η παρούσα εργασία περιλαμβάνει την μελέτη της παρουσίας των *PCBs* τόσο στην ατμόσφαιρα, όσο και στις επιφάνειες κτιρίου, το οποίο χρησιμοποιείται ως χώρος εργασίας. Στο συγκεκριμένο κτίριο υπήρχε ηλεκτρικός εξοπλισμός (μετασχηματιστές), που λειτουργούσε με εμπορικό μίγμα *PCBs*. Οι δειγματοληψίες έγιναν σε δύο περιόδους, πριν και μετά την απομάκρυνση των μετασχηματιστών, ούτως ώστε να εκτιμηθεί η διακύμανση των συγκεντρώσεων των *PCBs* στο κτίριο.

Γενικά, οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων στο χώρο των μετασχηματιστών (υπόγειο) ήταν από τις υψηλότερες που έχουν μετρηθεί σε εσωτερικούς μη βιομηχανικούς χώρους, ενώ στο υπόλοιπο κτίριο κυμαίνονταν στα ίδια ή υψηλότερα επίπεδα με άλλες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε κατοικίες ή χώρους εργασίας. Τα επίπεδα στους χώρους εργασίας του κτιρίου ήταν από 130 ως 1.829 φορές υψηλότερα από τα αντίστοιχα που προσδιορίστηκαν πρόσφατα στην ατμόσφαιρα διαφόρων περιοχών της Αθήνας.

Οι υψηλές συγκεντρώσεις των *PCBs* στην ατμόσφαιρα του κτιρίου είχαν ως αποτέλεσμα την προσρόφηση ή εναπόθεση των ενώσεων αυτών στις επιφάνειές του. Η εκρόφηση και επαναιώρησή τους από τις επιφάνειες, έχει ως αποτέλεσμα τη συνεχή εκπομπή *PCBs* στους χώρους του κτιρίου, η οποία διατηρεί τα επίπεδα των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων πολύ υψηλά, ακόμη και μετά την απομάκρυνση των μετασχηματιστών.

Σε μεγαλύτερη αναλογία στην ατμόσφαιρα και στις επιφάνειες του κτιρίου βρίσκονταν τα μέλη με πέντε και έξι άτομα χλωρίου στη χημική τους δομή και είναι αυτά που θεωρούνται ως τα πλέον τοξικά και ανθεκτικά στην αποδόμηση. Η στατιστική σύγκριση σε επίπεδο μελών έδειξε με σημαντική πιθανότητα ότι το εμπορικό μίγμα που χρησιμοποιήθηκε στον ηλεκτρικό εξοπλισμό ήταν το *Clorphen A60* ή το *Aroclor 1260*.

Λαμβάνοντας υπ' όψιν τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των *PCBs*, υπολογίστηκε ότι οι εργαζόμενοι του κτιρίου εκτίθενται σε αυτά, κατά μέσο όρο 49 φορές περισσότερο από ό,τι κάτοικοι της Αθήνας που δεν εργάζονται σε ρυπασμένο χώρο. Ο μέσος όρος της ημερήσιας

έκθεσης των εργαζομένων του κτιρίου μέσω της εισπνοής και της δερματικής επαφής ήταν 1,08 $\mu\text{g PCBs/}\text{}\mu\text{g/}\text{}\mu\text{g}$ άτομο/ ημέρα.

Παράλληλα με τα PCBs, στην ατμόσφαιρα και στις επιφάνειες του κτιρίου μελετήθηκε η παρουσία των Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων (ΠΑΥ). Οι συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν στην ατμόσφαιρα του κτιρίου ήταν στα ίδια επίπεδα με συγκεντρώσεις που έχουν μετρηθεί σε σπίτια καπνιστών και η κυριότερη πηγή των αέριων ΠΑΥ ήταν ο καπνός του τσιγάρου. Και στην περίπτωση των ΠΑΥ, η εκρόφιση και επαναιώρηση από τις επιφάνειες του κτιρίου φάνηκε ότι παίζει σημαντικό ρόλο στην ρύθμιση των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεών τους.

Η σύγκριση των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων των PCBs και των ΠΑΥ επιβεβαίωσε την παρουσία εσωτερικής πηγής εκπομπής PCBs μέσα στο χώρο των υπογείων και απέκλεισε το πιθανό ενδεχόμενο μεταφοράς τους από τον εξωτερικό χώρο και συγκέντρωσής τους σε υψηλά επίπεδα, λόγω ανεπαρκούς αερισμού.

Abstract

Although the production of polychlorinated biphenyls (PCBs) was banned in the late 1970s, electrical equipment such as transformers and condensers, manufactured before that period is still in use. As this equipment contains PCBs it poses a contamination threat especially for the indoor environment where is located and where people spend a great proportion of their day time. Moreover, PCB-filled transformers and capacitors are still kept in service, because of the expense of replacing them and of the long useful life of such appliances. For these reasons the study of PCBs concentrations in indoor environments is very important.

The present work includes the study of the occurrence of polychlorinated biphenyls in indoor air and surfaces of an office building in Athens. Inside this building electrical equipment (transformers), containing PCBs was used from the mid seventies. Two intensive sampling campaigns took place, one before and the other after the removal of the transformers, in order to determine the variation of PCBs contamination levels inside the building.

In general, air concentrations of PCBs in the basement of the building, where the transformers were located, exceeded those measured in other indoor, non-industrialized environments. In the other floors of the building, PCBs levels were comparable or higher than those measured in homes or other work places. Indoor air concentrations in the building were 130 up to 1,829 times higher than outdoor air concentrations which had been recently measured in various sites around the city of Athens.

Because of the high indoor concentrations, PCBs have been sorbed or deposited onto surfaces within the building. Due to desorption and resuspension, a more prolonged emission in the building took place. Consequently, indoor air concentrations remained elevated even after transformers were removed.

Congener distribution of PCBs in all samples (air and surface) was enriched with high molecular weight congeners having five and six chlorine atoms, which are the more persistent and more toxic congeners. The statistical comparison among individual congeners suggested that Clophen A 60 or Aroclor 1260 might have been the technical mixtures of PCBs used in the transformers.

Taking into account the indoor air concentrations of PCBs, it was estimated that people working at the building were exposed to PCBs via inhalation 49 times more than Athens residents who did not work in contaminated buildings. The arithmetic mean of daily exposure of employees via inhalation and dermal contact was 1.08 $\mu\text{gPCBs/person/day}$.

Concurrently the study of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the building has shown that indoor air concentrations of PAHs were in the same range with those determined in smoker homes. The most important indoor source of PAHs in the gas phase was

the tobacco smoke. As for PCBs, also for PAHs indoor surfaces acted as a “buffer” of their air concentration.

The comparison of PCBs and PAHs indoor air concentrations stated an indoor source for PCBs and excluded the possibility that PCBs were transported from outdoor air.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
2	ΠΟΛΥΧΛΩΡΙΩΜΕΝΑ ΔΙΦΑΙΝΥΛΙΑ	5
2.1	ΓΕΝΙΚΑ	5
2.1.1	Ονοματολογία.....	6
2.1.2	Παραγωγή PCBs.....	7
2.1.3	Χρήσεις των PCBs.....	10
2.1.3.1	Χρήση των PCBs σε μετασχηματιστές.....	12
2.2	ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	13
2.2.1	Τάση Ατμών	14
2.2.2	Υδατοδιαλυτότητα.....	14
2.2.3	Λιποφιλία.....	15
2.2.4	Σταθερά Henry	15
2.2.5	Ανθεκτικότητα.....	16
2.3	PCBs ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	17
2.3.1	Πηγές εκπομπής των PCBs στο περιβάλλον	17
2.3.2	Παρουσία των PCBs στο περιβάλλον.....	18
2.3.3	Το γίνεσθαι των PCBs στο περιβάλλον	19
2.4	PCBs ΣΕ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΥΣ ΧΩΡΟΥΣ	1
2.4.1	PCBs στην ατμόσφαιρα εσωτερικών χώρων	23
2.4.2	Παράγοντες που καθορίζουν την ατμοσφαιρική συγκέντρωση των PCBs σε εσ. χώρους ...	26
2.4.2.1	Κατανομή ενώσεων μεταξύ ατμόσφαιρας και επιφανειών, “sink-effect”	27
2.4.2.2	Ρυθμός αερισμού	30
2.4.2.3	Χημική δραστηριότητα ρυπαντή (αντίδραση με ρίζες OH).....	31
2.4.3	Δευτερογενείς πηγές εκπομπής PCBs σε εσωτερικούς χώρους.....	32
2.4.4	Ρυθμίσεις για τις συγκεντρώσεις των PCBs σε εσωτερικούς χώρους	34
2.5	ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ PCBs	37
2.5.1	Γενικά συμπτώματα και καρκινογένεση.....	37
2.5.2	Μέλη με δομές αντίστοιχες των διοξινών (dioxin-like).....	38
2.6	ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΕΚΘΕΣΗ ΣΕ PCBs	42
2.6.1	PCBs και ανθρώπινα επίπεδα	42
2.6.2	Τρόποι έκθεσης.....	42
2.6.2.1	Διατροφή.....	43
2.6.2.2	Αναπνοή.....	44
2.6.2.3	Απορρόφηση μέσω δέρματος	45
2.6.3	Επίπεδα στο αίμα λόγω ρυπασμένου εσωτερικού χώρου	46
3	ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ	47
3.1	ΓΕΝΙΚΑ	47
3.1.1	Πηγές των ΠΑΥ στο περιβάλλον	47
3.1.1.1	ΠΑΥ πυρολυτικής προέλευσης	49
3.1.1.2	ΠΑΥ πετρογενούς προέλευσης.....	49
3.1.1.3	ΠΑΥ βιογενούς προέλευσης.....	50
3.1.2	Μοριακοί διαγνωστικοί λόγοι.....	50
3.2	ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	53
3.2.1	Τάση Ατμών	53
3.2.2	Διαλυτότητα	54
3.2.3	Σταθερά Henry	54
3.3	ΠΑΥ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ	55
3.3.1	Γενικά.....	55
3.3.2	Αέρια-σωματιδιακή κατανομή των ΠΑΥ.....	55
3.3.3	Χημικές διεργασίες απομάκρυνσης των ΠΑΥ	55

3.4	ΠΑΥ ΣΕ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΥΣ ΧΩΡΟΥΣ.....	57
3.4.1	Γενικά.....	57
3.4.2	Καπνός τσιγάρου.....	57
3.4.3	Καύσεις σε εσωτερικούς χώρους.....	58
3.4.4	Μαγείρεμα.....	59
3.4.5	Άλλες πηγές.....	59
3.4.6	Συνεισφορά των εσωτερικών πηγών.....	60
3.4.7	Συνεισφορά των εξωτερικών πηγών.....	60
3.5	ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΠΑΥ.....	62
4	ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ.....	64
5	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	66
5.1	ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΕΣ.....	66
5.1.1	Δειγματοληψία ατμοσφαιρικών δειγμάτων.....	66
5.1.2	Δειγματοληψία επιφανειακών δειγμάτων.....	67
5.1.3	Δειγματοληψία στο κτίριο της Δημόσιας Υπηρεσίας.....	68
5.2	ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	72
5.2.1	Υλικά.....	72
5.2.2	Εκχύλιση δειγμάτων.....	72
5.2.3	Διαχωρισμός οργανικού υλικού.....	73
5.2.3.1	Κατεργασία 1 ^{ου} κλάσματος.....	74
5.2.3.2	Κατεργασία 2 ^{ου} κλάσματος.....	75
5.2.4	Ποσοτικός προσδιορισμός.....	75
5.2.4.1	Ποσοτικός προσδιορισμός των PCBs.....	76
5.2.4.2	Ταυτοποίηση Μελών PCBs.....	78
5.2.5	Ποσοτικός Προσδιορισμός των ΠΑΥ.....	82
5.2.6	Ανάλυση τυφλών δειγμάτων.....	83
5.3	ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ.....	86
5.3.1	Αέρια Χρωματογραφία – Φασματογράφος μάζας παγίδας ιόντων.....	86
5.3.1.1	Αρχή Λειτουργίας Φασματογράφου Μάζας Παγίδας Ιόντων.....	87
5.3.1.2	Λειτουργικές παράμετροι του ITMS/MS.....	90
5.3.2	Αέρια Χρωματογραφία - Φασματογράφος μάζας με τετραπολικό φίλτρο.....	93
6	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΠΟΛΥΧΛΩΡΙΩΜΕΝΑ ΔΙΦΑΙΝΥΛΙΑ.....	95
6.1	ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ.....	95
6.1.1	Εισαγωγή.....	95
6.1.2	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ατμοσφαιρικών δειγμάτων.....	95
6.1.2.1	Πρώτη Δειγματοληψία.....	95
6.1.2.2	Δεύτερη Δειγματοληψία.....	97
6.1.3	Σύγκριση με άλλες μελέτες.....	98
6.1.4	Αναλυτικές συγκεντρώσεις.....	99
6.1.4.1	Πρώτη δειγματοληψία.....	99
6.1.4.2	Δεύτερη Δειγματοληψία.....	102
6.1.5	Σύγκριση με την ατμόσφαιρα του εξωτερικού χώρου.....	105
6.1.6	Κατανομή των PCBs στα ατμοσφαιρικά δείγματα.....	106
6.1.7	Σύγκριση με την κατανομή των PCBs στην ατμόσφαιρα της Αθήνας.....	110
6.1.8	Συγκεντρώσεις στο χώρο των μετασχηματιστών.....	111
6.1.9	Διακύμανση της ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης στους χώρους του κτιρίου.....	113
6.1.10	Συνολική ποσότητα PCBs στην ατμόσφαιρα του κτιρίου.....	116
6.1.11	Συγκεντρώσεις στον άμεσο περιβάλλοντα εξωτερικό χώρο του κτιρίου.....	117
6.1.12	Σύγκριση επιλεγμένων μελών με άλλες μελέτες.....	121
6.1.13	Σύγκριση των επιπέδων των PCBs πριν και μετά την απομάκρυνση των μετα/στών.....	122
6.1.14	Αντίδραση των PCBs με ρίζες OH.....	124
6.1.15	Σύγκριση της κατανομής των PCBs πριν και μετά την απομάκρυνση των μετα/στών.....	127
6.2	ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΥΓΡΟ.....	129
6.2.1	Ποσοτική ανάλυση διηλεκτρικού υγρού.....	129

6.2.2	Συσχέτιση του δηλ. υγρού με τα ατμοσφαιρικά δείγματα στους χώρους των υπογείων	130
6.2.3	Στατιστική Ανάλυση και συσχέτιση με εμπορικά μίγματα	132
6.2.4	Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών (PCA)	132
6.3	ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗ.....	135
6.3.1	Γενικά.....	135
6.3.2	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα.....	136
6.3.3	Αναλυτικές συγκεντρώσεις.....	137
6.3.4	Κατανομή PCBs στις επιφάνειες του κτιρίου.....	141
6.3.5	Σύγκριση δειγμάτων αέρα - επιφάνειας.....	143
6.3.6	Σύγκριση της κατανομής των PCBs σε ατμόσφαιρα και επιφάνειες.....	144
6.3.7	Σύγκριση πρωτογενούς και δευτερογενών πηγής εκπομπής	145
6.4	ΣΤΕΡΕΟ ΥΛΙΚΟ.....	147
6.4.1	Ανάλυση στερεού δείγματος	147
6.5	ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΟΤΗΤΑΣ.....	149
6.5.1	Εισαγωγή.....	149
6.5.2	Τιμές ημερήσιας πρόσληψης PCBs μέσω της αναπνευστικής οδού.....	150
6.5.3	Ομοεπίπεδα (dioxin-like) PCBs στους εσωτερικούς χώρους του κτιρίου	152
6.5.4	Δερματική απορρόφηση PCBs από τις επιφάνειες	156
6.5.5	Ημερήσια πρόσληψη PCBs των εργαζομένων του κτιρίου.....	158
7	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ	160
7.1	ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ	160
7.1.1	Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα.....	160
7.1.2	Αναλυτικές Συγκεντρώσεις	162
7.1.3	Σύγκριση πρώτης και δεύτερης δειγματοληψίας.....	165
7.1.4	Σύγκριση με άλλες μελέτες.....	167
7.1.5	Συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στον άμεσο περιβάλλοντα εξωτερικό χώρο	168
7.1.6	Σύγκριση εσωτερικού-εξωτερικού χώρου	171
7.1.7	Σύγκριση του λόγου I/O	172
7.1.8	Διαγνωστικοί λόγοι και εκτίμηση πηγών	174
7.2	ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΟΤΗΤΑΣ.....	177
7.2.1	Απορρόφηση καρκινογόνων ΠΑΥ μέσω της αναπνοής.....	177
7.2.2	Αξιολόγηση επικινδυνότητας λόγω της παρουσίας των ΠΑΥ	178
7.3	ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ PCBs ΚΑΙ ΠΑΥ	180
7.4	ΠΑΥ ΣΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ.....	182
8	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	186
8.1	ΠΟΛΥΧΛΩΡΙΩΜΕΝΑ ΔΙΦΑΙΝΥΛΙΑ	186
8.1.1	Πριν την απομάκρυνση του ηλεκτρικού εξοπλισμού	186
8.1.2	Μετά την απομάκρυνση του ηλεκτρικού εξοπλισμού	187
8.2	ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ.....	189
9	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	192
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι	203
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ.....	205

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τεράστια προβλήματα που προξένησε και συνεχίζει να προξενεί η ατμοσφαιρική ρύπανση στις βιομηχανικές χώρες έθεσαν σε δεύτερη μοίρα τα θέματα που άπτονται της ποιότητας του αέρα που αναπνέουμε στους εσωτερικούς χώρους.

Σύμφωνα με τα στοιχεία πρόσφατης έρευνας που πραγματοποιήθηκε στις Η.Π.Α., οι άνθρωποι ξοδεύουν το 88% του χρόνου τους σε εσωτερικούς χώρους, το 7% μέσα σε κάποιο όχημα και μόνο το 5% σε εξωτερικούς χώρους (Robinson and Nelson, 1995). Λαμβάνοντας υπόψη το μεγάλο ποσοστό χρόνου που καταναλώνει ο σημερινός άνθρωπος σε εσωτερικούς χώρους όπως το σπίτι, ο εργασιακός χώρος, οι χώροι διασκέδασης κ.τ.λ., αντιλαμβανόμαστε πόσο σημαντικός είναι ο έλεγχος της ποιότητας της ατμόσφαιρας των χώρων αυτών.

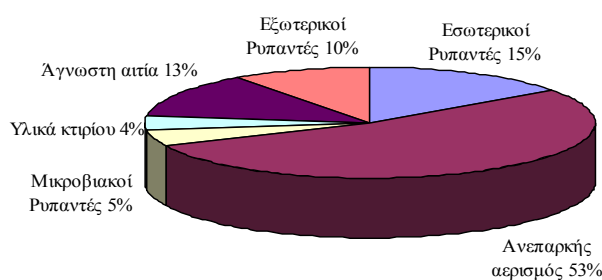
Η πρώτη αναγνώριση της σημασίας της υγιεινής του αέρα των εσωτερικών χώρων έγινε από τον Max Von Pettenkofer το 1875, ο οποίος μελέτησε τις επιπτώσεις των εστιών θέρμανσης στην ατμόσφαιρα τέτοιων χώρων, ενώ το 1958 ο Phair συνέδεσε την κακή ποιότητά του με δυσμενείς επιδράσεις στην υγεία. Γενικά πάντως, πριν τη δεκαετία του 1970 τα προβλήματα που σχετιζόνταν με την ποιότητα της ατμόσφαιρας σε κατοικίες και μη-βιομηχανικούς χώρους εργασίας, μελετούνταν περιστασιακά και το επίπεδο του ενδιαφέροντος ήταν χαμηλό (Stolwijk, 1992). Ως ιδιαίτερο πρόβλημα η ποιότητα της ατμόσφαιρας των εσωτερικών χώρων αναγνωρίζεται μετά το 1974.

Σήμερα, η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών (Environmental Protection Agency, EPA) κατατάσσει την ρύπανση της ατμόσφαιρας των εσωτερικών χώρων μεταξύ των πρώτων τεσσάρων περιβαλλοντικών κινδύνων στην Αμερική (Hess-Kosa K., 2002), ενώ σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας, το 40% των κτιρίων παγκοσμίως εμφανίζει προβλήματα υγιεινής.

Η κακή ποιότητα της ατμόσφαιρας στα σύγχρονα κτίρια έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση διαφόρων ασθενειών (πονοκέφαλοι, ερεθισμοί ματιών, άσθμα κ.α.). Η υπερευαισθησία που εμφανίζει ένας μεγάλος αριθμός ατόμων, λόγω ενεργοποίησης ενός ειδικού μηχανισμού αντίδρασης του ανοσοποιητικού συστήματος που προκαλείται από την έκθεση στα υλικά των κτιρίων και που δεν μπορεί να αποδοθεί σε άλλη φανερή αιτία, εκφράζεται με τον όρο «Σύνδρομο του Παθολόγου Κτιρίου» (Sick Building Syndrome, SBS).

Ένα σημαντικό στοιχείο που συνέβαλλε αρνητικά στην ποιότητα της ατμόσφαιρας των εσωτερικών χώρων, είναι οι αλλαγές που έγιναν στο σχεδιασμό και την κατασκευή των κτιρίων μετά την ενεργειακή κρίση του 1973, ώστε να αυξηθεί η εξοικονόμηση ενέργειας. Οι αλλαγές αυτές είχαν ως συνέπεια αφενός τη μείωση του ρυθμού αερισμού (ο ρυθμός αερισμού σε σύγχρονες κατοικίες κυμαίνεται από 0,2 έως 0,3 ανταλλαγές αέρα ανά ώρα (air exchange h^{-1}) (Jones, 1999; Hess-Kosa, 2002)), και αφετέρου τη μεγαλύτερη χρήση συνθετικών υλικών στην κατασκευή των κτιρίων. Με τον τρόπο αυτό ενισχύθηκε η εσωτερική εκπομπή ρυπαντών μέσα στους χώρους και η συγκέντρωσή τους σε τιμές πολύ υψηλότερες από ό,τι στους εξωτερικούς (Jones, 1999).

Σύμφωνα με μία μελέτη που πραγματοποιήθηκε μεταξύ 1971 και 1988 από το Εθνικό Ινστιτούτο Επαγγελματικής Ασφάλειας και Υγείας των Η.Π.Α. (National Institute of Occupational Safety and Health, NIOSH), από τα κτίρια που παρουσίαζαν προβλήματα στην ατμόσφαιρα, σε ποσοστό 34% τα προβλήματα αποδόθηκαν σε εσωτερικούς ρυπαντές, υλικά κτιρίου, μικρόβια ή ρυπαντές του εξωτερικού αέρα, στο 53% αποδόθηκαν στον ανεπαρκή αερισμό, ενώ στο υπόλοιπο 13% των κτιρίων τα προβλήματα της ατμόσφαιρας δεν αποδόθηκαν σε συγκεκριμένη αιτία (σχήμα 1.1) (Hess-Kosa, 2002).



Σχήμα 1.1. Ποσοστιαία συνεισφορά των κυριότερων αιτιών που επηρεάζουν την ποιότητα της ατμόσφαιρας των εσωτερικών χώρων (Hess-Kosa K., 2002)

Οι ρυπαντές των εσωτερικών χώρων μπορεί να προέρχονται από ένα πλήθος πηγών. Μπορεί να εκπέμπονται από τα υλικά κατασκευής των κτιρίων και επιπλέον να είναι παραπροϊόντα των δραστηριοτήτων που πραγματοποιούνται στους εσωτερικούς χώρους. Οι πηγές μπορούν να ταξινομηθούν σε αυτές που συνδέονται με τις δραστηριότητες των ενοίκων του κτιρίου, σε βιολογικές πηγές, σε πηγές από

καύσεις ουσιών για θέρμανση και σε πηγές από τα υλικά του κτιρίου. Επιπλέον για κάποιους ρυπαντές μία σημαντική πηγή μπορεί να είναι η διείσδυσή τους από τον εξωτερικό χώρο (Jones, 1999). Οι πιο συχνοί ρυπαντές σε εσωτερικούς χώρους και οι κυριότερες πηγές εκπομπής τους παρουσιάζονται στον πίνακα 1.1. Από αυτούς τους ρυπαντές, η κατηγορία που έχει μελετηθεί περισσότερο από κάθε άλλη, είναι οι πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds, VOCs) (Van Loy et al., 2001).

Ρυπαντές	Κυριότερες πηγές εκπομπής
Αλλεργιογόνα	Οικιακή σκόνη, κατοικίδια, έντομα
Αμίαντος	Επιβραδυντικά υλικά πυρκαγιών, μονωτικά
Διοξείδιο του άνθρακα	Μεταβολική δραστηριότητα, διαδικασίες καύσης, οχήματα σε γκαράζ
Μονοξείδιο του άνθρακα	Καύση καυσίμων, λέβητες, θερμαντικά, θερμαντήρες αερίου ή κηροζίνης, καπνός τσιγάρου
Φορμαλδεΐδη	Κοντραπλακέ, μονωτικά, επίπλωση
Μικροοργανισμοί	Άνθρωποι, ζώα, φυτά, συστήματα κλιματισμού
Διοξείδιο του Αζώτου	Εξωτερικός αέρας, καύση καυσίμων, οχήματα σε γκαράζ
Οργανικές Ενώσεις	Κόλλες, διαλύτες, υλικά κατασκευής κτιρίου, εξάτμιση, καύση, βαφές, καπνός τσιγάρου
Όζον	Φωτοχημικές αντιδράσεις
Σωματίδια	Επαναιώρηση, καπνός τσιγάρου, προϊόντα καύσης
Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες	Καύση καυσίμων, καπνός τσιγάρου
Γύρη	Εξωτερικός αέρας, δέντρα, γρασίδι, αγριόχορτα, φυτά
Ραδόνιο	Χώμα, υλικά κατασκευής κτιρίου (τσιμέντο)
Μυκητώδη σπορίδια	Χώμα, φυτά, τρόφιμα, εσωτερικές επιφάνειες
Διοξείδιο του θείου	Εξωτερικός αέρας, καύση καυσίμων

Πίνακας 1.1 Κυριότεροι ρυπαντές εσωτερικών χώρων και πηγές εκπομπής τους (Jones et al., 1999)

Γενικά, η συγκέντρωση ενός ρυπαντή σε εσωτερικό χώρο εξαρτάται από:

- τον ρυθμό παραγωγής ή εκπομπής του ρυπαντή,
- τον ρυθμό απομάκρυνσης του ρυπαντή από την ατμόσφαιρα μέσω αντίδρασης ή εναπόθεσης,
- τον ρυθμό ανταλλαγής αέρα με την εξωτερική ατμόσφαιρα και
- τη συγκέντρωση του ρυπαντή στον εξωτερικό χώρο (Maroni et al., 1995).

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η παρουσία δύο κατηγοριών ρυπαντών στην εσωτερική ατμόσφαιρα και στις επιφάνειες κτιρίου, στο οποίο στεγάζεται Δημόσια Υπηρεσία στην Αθήνα. Οι ρυπαντές που μελετήθηκαν ανήκουν στην

κατηγορία των ημι-πτητικών οργανικών ενώσεων (Semi-volatile Organic Compounds, SOCs) και είναι τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια και οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες.

Πολυχλωριωμένα Διφαινύλια

Τα Πολυχλωριωμένα Διφαινύλια (Polychlorinated Biphenyls, PCBs) αποτελούν μία σημαντική κατηγορία ρυπαντών της ατμόσφαιρας εσωτερικών χώρων. Οι συγκεντρώσεις των ενώσεων αυτών είναι γενικά υψηλότερες στους εσωτερικούς από ό,τι στους εξωτερικούς χώρους τουλάχιστον κατά μία τάξη μεγέθους (MacLeod, 1981; WHO, 2000). Η ανίχνευση των ενώσεων αυτών σε εσωτερικούς χώρους οφείλεται κατά κύριο λόγο σε πηγές που βρίσκονται μέσα στους χώρους αυτούς (Vorhees et al., 1997). Οι πηγές αυτές περιλαμβάνουν διάφορα προϊόντα οικιακής χρήσεως, υλικά κατασκευής των κτιρίων, καθώς επίσης και ηλεκτρικό εξοπλισμό που λειτουργεί με τις ενώσεις αυτές.

Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες

Οι Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) αποτελούν μία εξίσου σημαντική κατηγορία ρύπων της ατμόσφαιρας εσωτερικών χώρων. Σχηματίζονται γενικά από ατελείς καύσεις ή πυρολυτικές διεργασίες υψηλών θερμοκρασιών που περιλαμβάνουν ορυκτά καύσιμα ή άλλα οργανικά υλικά. Τέτοιες διεργασίες στο περιβάλλον εσωτερικών χώρων αποτελούν κυρίως το κάπνισμα, η καύση ξύλου, κάρβουνου ή άλλων καυσίμων για θέρμανση ή μαγείρεμα και το ψήσιμο, τηγάνισμα ή κάπνισμα τροφών (Liu et al., 2001; Naumova et al., 2002).

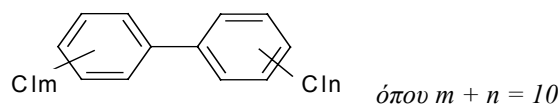
Στη συνέχεια θα παρουσιαστεί η κάθε κατηγορία ενώσεων ξεχωριστά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2
ΠΟΛΥΧΛΩΡΙΩΜΕΝΑ ΔΙΦΑΙΝΥΛΙΑ

2 ΠΟΛΥΧΛΩΡΙΩΜΕΝΑ ΔΙΦΑΙΝΥΛΙΑ

2.1 ΓΕΝΙΚΑ

Τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs) είναι μία ομάδα συνθετικών, χλωριωμένων υδρογονανθράκων. Η γενική δομή τους αποτελείται από έναν πυρήνα διφαινυλίου, στον οποίο ένα έως δέκα άτομα υδρογόνου έχουν αντικατασταθεί από άτομα χλωρίου.



Με τον τρόπο αυτό σχηματίζονται 209 ξεχωριστές χημικές ενώσεις με γενικό τύπο $C_{10}H_{10-n}Cl_n$, οι οποίες καλούνται μέλη ή συμπαράγωγα (congeners). Τα 209 μέλη ταξινομούνται σύμφωνα με το βαθμό χλωρίωσής τους σε 10 ομόλογες ομάδες. Τα μέλη κάθε ομόλογης ομάδας, τα οποία διαφέρουν ως προς τη θέση των χλωρίων επάνω στο διφαινύλιο, καλούνται ισομερή. Οι ομόλογες ομάδες και τα αντίστοιχα ισομερή εικονίζονται στον πίνακα 2.1-1.

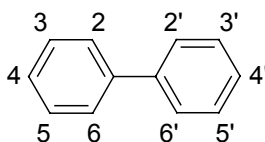
Τα PCBs είναι ιδιαίτερα σταθερές ενώσεις που δεν αποδομούνται εύκολα στο περιβάλλον. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την παρουσία τους σε όλα τα περιβαλλοντικά μέσα, σε όλα τα γεωγραφικά πλάτη και μήκη της γης και την κατάταξή τους σαν έναν από τους σημαντικότερους εκπροσώπους των **ανθεκτικών οργανικών ρυπαντών (Persistent Organic Pollutants, POPs)**.

Ομόλογη ομάδα	Τύπος	Αριθμός ισομερών	IUPAC-No.	Μοριακό Βάρος	% Χλώριο
Μονοχλωριωμένα	$C_{12}H_9Cl$	3	1-3	188,65	18,79
Διχλωριωμένα	$C_{12}H_8Cl_2$	12	4-15	223,10	31,77
Τριχλωριωμένα	$C_{12}H_7Cl_3$	24	16-39	257,54	41,30
Τετραχλωριωμένα	$C_{12}H_6Cl_4$	42	40-81	291,99	48,65
Πενταχλωριωμένα	$C_{12}H_5Cl_5$	46	82-127	326,43	54,30
Εξαχλωριωμένα	$C_{12}H_4Cl_6$	42	128-169	360,88	58,93
Επταχλωριωμένα	$C_{12}H_3Cl_7$	24	170-193	395,32	62,77
Οκταχλωριωμένα	$C_{12}H_2Cl_8$	12	194-205	429,77	65,98
Εννιαχλωριωμένα	$C_{12}HCl_9$	3	206-208	464,21	68,73
Δεκαχλωριωμένο	$C_{12}Cl_{10}$	1	209	498,66	71,10

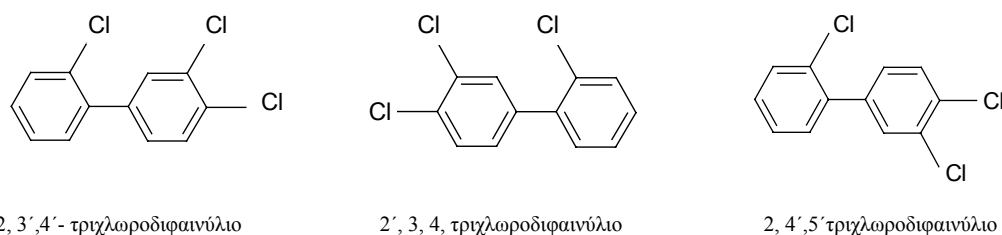
Πίνακας 2.1-1 Βασικά χαρακτηριστικά για τις δέκα ομόλογες ομάδες των PCBs (το μοριακό βάρος υπολογίστηκε με βάση τη φυσική αφθονία των ατόμων C, Cl και H).

2.1.1 Ονοματολογία

Η ονομασία του κάθε μέλους θα πρέπει να αναφέρει το συνολικό αριθμό των χλωρίων και τη θέση αυτών επάνω στο διφαινύλιο. Η αρίθμηση του διφαινυλίου στην οποία βασίζεται η ονοματολογία των PCBs είναι η εξής:



Ωστόσο για κάθε μέλος (εκτός του δεκαχλωροδιφαινυλίου), υπάρχει πάντοτε παραπάνω από ένας τρόπος αρίθμησης της θέσης των χλωρίων. Για παράδειγμα, το 2,3',4'-τριχλωροδιφαινύλιο είναι το ίδιο με το 2',3,4-τριχλωροδιφαινύλιο και επίσης το ίδιο με το 2,4',5'-τριχλωροδιφαινύλιο (σχήμα 2.1-1). Αυτό συμβαίνει γιατί οι δύο βενζολικοί δακτύλιοι είναι όμοιοι και μπορούν να περιστρέφονται ελεύθερα γύρω από το δεσμό που τους συνδέει.



Σχήμα 2.1-1 Διαφορετικοί τρόποι αρίθμησης για το ίδιο μέλος

Η ονοματολογία των PCBs που εφαρμόστηκε από την IUPAC, βασίζεται σε δύο κανόνες: α) η ονομασία ξεκινάει από τους μικρότερους αριθμούς και β) ένας τονισμένος αριθμός θεωρείται μεγαλύτερος από έναν μη τονισμένο. Έτσι για το παραπάνω παράδειγμα, η ονομασία 2,3',4'-τριχλωροδιφαινύλιο είναι εκείνη που χρησιμοποιείται από την IUPAC. Υπάρχουν επίσης και άλλοι τρόποι με τους οποίους αναφέρονται τα μέλη των PCBs. Έτσι το συγκεκριμένο μέλος μπορεί να αναφερθεί και ως : 2,3',4'-triCB, ή 2,3',4'-tri ή 2,3',4'.

Ωστόσο, επειδή οι ονομασίες αυτές ήταν αρκετά μακροσκελείς, οι Ballschmitter and Zell, το 1980, εισήγαγαν έναν πιο λειτουργικό και πιο σύντομο τρόπο ονοματολογίας των PCBs, αντιστοιχώντας σε κάθε μέλος έναν αριθμό. Έτσι αρχικά κατέταξαν τα 209 μέλη κατά αύξουσα σειρά, βασιζόμενοι στους δύο κανόνες

που χρησιμοποίησε η IUPAC και επιπλέον έναν τρίτο: ότι ο αριθμός των τονισμένων θέσεων των χλωρίων δεν μπορεί να είναι μεγαλύτερος από τον αριθμό των μη τονισμένων θέσεων. Έτσι, σύμφωνα με τους Ballschmitter and Zell, για το παραπάνω παράδειγμα η σωστή ονομασία είναι 2',3,4-τριχλωδιφαινύλιο. Στη συνέχεια αντιστοίχησαν κάθε μέλος σε έναν αριθμό, ξεκινώντας από το 1 και φθάνοντας έως το 209. Ο αριθμός αυτός καλείται αριθμός Ballschmitter, ή αριθμός "BZ" (στο συγκεκριμένο παράδειγμα ο αριθμός "BZ" είναι 33). Η ονοματολογία των 209 μελών κατά Ballschmitter & Zell παρατίθεται στο παράρτημα I.

Ο αριθμός "BZ" υιοθετήθηκε αργότερα και από την IUPAC, ωστόσο η ονομασία κάποιων μελών ήταν αρχικά υπό αμφισβήτηση, καθώς υπήρχαν διαφορές στους κανόνες ονοματολογίας κατά IUPAC και Ballschmitter and Zell, οι οποίες άλλαζαν την αύξουσα σειρά των συγκεκριμένων μελών.

2.1.2 Παραγωγή PCBs

Τα PCBs δεν μπορούν να παραχθούν φυσικά, ωστόσο μπορεί να είναι παραπροϊόντα άλλων χημικών βιομηχανικών παραγωγών ή να παράγονται ακούσια σε διάφορες διαδικασίες καύσης (Breivik et al., 2004). Η σχετική συνεισφορά του σχηματισμού τους ως παραπροϊόντα δεν είναι ακόμη γνωστή, παρόλα αυτά σύμφωνα με μία αρχική εκτίμηση, η συνεισφορά τους στο παγκόσμιο ισοζύγιο μάζας των PCBs δεν θεωρείται σημαντική (Breivik et al., 2002b).

Η σύνθεση των ενώσεων αυτών πραγματοποιήθηκε πρώτη φορά από τους Schmidt & Schulz το 1881, η εμπορική παραγωγή τους ωστόσο ξεκίνησε το 1929.

Τα PCBs άρχισαν να παράγονται υπό τη μορφή μιγμάτων με διάφορες ονομασίες, όπως Aroclor, Clophen κ.α. Η σύνθεση όλων των εμπορικών μιγμάτων περιλαμβάνει χλωρίωση του διφαινυλίου με αέριο χλώριο κάτω από θέρμανση και παρουσία καταλύτη χλωρίδιο του σιδήρου. Ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης ο βαθμός χλωρίωσης ποικίλει από 21 έως 68% (κατά βάρος σύσταση σε χλώριο) (Breivik et al., 2004). Το αρχικό προϊόν που παράγεται, καθαρίζεται υπό την επίδραση αέρα για την απομάκρυνση υπολειμμάτων HCl, και υπόκειται απόσταξη σε κενό και φιλτράρισμα (Erickson, 1997). Από τα 209 μέλη μόνο τα 130 έχουν προσδιοριστεί σε εμπορικά μίγματα, επειδή ευνοούνται ενεργειακά κατά τη διαδικασία παραγωγής (Swackhamer, 1996).

Στον πίνακα 2.1-2 παρουσιάζονται τα πιο γνωστά εμπορικά μίγματα, οι εταιρείες παραγωγής τους και η κατά βάρος σύστασή τους σε χλώριο.

Aroclor	Clophen	Phenoclor	Pyralene	Kanechlor	Fenchlor	Delor	Sovol	% κ.β.
Monsato	Bayer	Caffaro	Caffaro	Kanegafuchi	Prodelec,	Chemko		Cl
Ηνωμένες Πολιτείες	Γερμανία	Ιταλία	Ιταλία	Ιαπωνία	Γαλλία	Τσεχοσλοβακία	Πρώην ΕΣΣΔ	
1221								21
1232			2000	200				32-33
			1500					38
1242,1016	A30	DP-3	3000	300	42	2	Sovol	40-42
1248	A40	DP-4		400		3		48
1254	A50	DP5		500	54	4; 5	trichlorodiphenyl	52-54
1260	A60	DP-6		600	64			60
1262								62
								65
1268								68
								70
1270					DK			71

Πίνακας 2.1-2 Πιο γνωστά εμπορικά μίγματα, εταιρείες και χώρες παραγωγής τους και % κατά βάρος σύστασή τους σε Cl (κατά προσέγγιση) (Erickson, 1997)

Η πρώτη εταιρεία που παρήγαγε τα PCBs το 1929, ήταν η αμερικάνικη εταιρεία Monsato, η οποία τα διέθεσε στην αγορά με την ονομασία Aroclor. Τα Aroclor προσδιορίζονται από ένα τετραψήφιο αριθμό στον οποίο τα δύο πρώτα ψηφία (12) δείχνουν τα άτομα άνθρακα του διφαινυλίου και τα δύο τελευταία δείχνουν το επί τις εκατό κατά βάρος περιεχόμενο σε χλώριο. Για παράδειγμα, το Aroclor 1242 είναι ένα μίγμα χλωριωμένων διφαινυλίων που περιλαμβάνει από μόνο- έως και έπτα-χλωριωμένα ομόλογα με κ.β. περιεχόμενο σε χλώριο 42%.

Στα πρώτα 25 χρόνια της χρήσης των PCBs, λίγο ενδιαφέρον είχε εμφανιστεί σχετικά με τις τυχόν αρνητικές επιπτώσεις τους στο περιβάλλον ή στον άνθρωπο. Στα τέλη όμως της δεκαετίας του 1960, η ανίχνευσή τους, από τον Soren Jensen, σε πουλιά στη Σουηδία, καθώς και η δηλητηρίαση 1.200 ανθρώπων από ρυζέλαιο που μολύνθηκε με PCBs στο στάδιο της παρασκευής του, στο Yusho της Ιαπωνίας, το 1968, κέντρισαν το δημόσιο ενδιαφέρον. Έκτοτε έχουν ανιχνευθεί PCBs σε διάφορα περιβαλλοντικά δείγματα, ακόμη και σε απομακρυσμένες περιοχές του πλανήτη, όπως στην Αρκτική (AMAP, 1998).

Μετά την ανακάλυψη της εκτεταμένης περιβαλλοντικής ρύπανσης που προκαλούσε, η παραγωγή των PCBs στις Η.Π.Α. και σε διάφορες Ευρωπαϊκές χώρες,

μειώθηκε ή διακόπηκε εντελώς τη δεκαετία του 1970, ωστόσο κάποιες εταιρείες συνέχισαν την παραγωγή των εν λόγω ενώσεων έως και το 1993 (Breivik et al., 2002a).

Πιο πρόσφατα, τον Μάιο του 2001, 90 χώρες (μεταξύ αυτών και η Ελλάδα) δεσμεύτηκαν για την απαγόρευση της παραγωγής και της οποιασδήποτε χρήσης των POPs, μεταξύ αυτών και των PCBs, υπογράφοντας τη Συνθήκη της Στοκχόλμης. Οι χώρες αυτές δεσμεύτηκαν επίσης να απομακρύνουν και να καταστρέψουν, υπό ασφαλείς για το περιβάλλον προϋποθέσεις, τις ακόμη εν χρήσει ποσότητες των PCBs.

Παρόλα αυτά, οι συγκεκριμένες ενώσεις συνεχίζουν να ανιχνεύονται σε περιβαλλοντικά δείγματα σε όλο τον πλανήτη (Breivik et al., 2002a).

Οι Breivik et al., το 2002(a), συγκέντρωσαν στοιχεία από διάφορες μελέτες που είχαν γίνει έως τότε και υπολόγισαν ότι η παγκόσμια παραγωγή από το 1930 έως το 1993 ανερχόταν στους 1,3 εκατομμύρια τόνους. Επίσης υπολόγισαν ότι η ετήσια παραγωγή των PCBs έφθασε στη μέγιστη τιμή της το 1970, φθάνοντας τους 75,5 kt. Τα στοιχεία αυτά καθώς και οι αντίστοιχες αναφορές παρουσιάζονται στον πίνακα 2.1-3.

Εταιρεία	Χώρα	Έναρξη	Λήξη	Ποσότητα (τόνοι)	Αναφορά
Monsato	Η.Π.Α.	1930	1977	641.246	de Voogt and Brinkman (1989)
Geneva Ind	Η.Π.Α.	1971	1973	454	de Voogt and Brinkman (1989)
Kanegafuchi	Ιαπωνία	1954	1972	56.326	Tatsukawa (1976)
Mitsubishi	Ιαπωνία	1969	1972	2.461	Tatsukawa (1976)
Bayer AG	Δ.Γερμανία	1930	1983	159.062	de Voogt and Brinkman (1989)
Prodelec	Γαλλία	1930	1984	134.654	de Voogt and Brinkman (1989)
S.A. Cros	Ισπανία	1955	1984	29.012	de Voogt and Brinkman (1989)
Monsato	Ην.Βασίλειο	1954	1977	66.542	de Voogt and Brinkman (1989)
Caffaro	Ιταλία	1958	1983	31.092	de Voogt and Brinkman (1989)
Chemko	Τσεχοσλοβακία	1959	1984	21.482	Schlosserova (1994)
Orgsteklo	ΕΣΣΔ (Ρωσία)	1939	1990	141.800	AMAP (2000)
Orgsintez	ΕΣΣΔ (Ρωσία)	1972	1993	32.000	AMAP (2000)
Xi' an	Κίνα	1960	1979	8.000	Jiang et al. (1997)

Πίνακας 2.1-3 Συνολική παραγωγή PCBs σε τόνους (Breivik et al., 2002a)

Ωστόσο η πραγματική παγκόσμια παραγωγή θα πρέπει να ήταν υψηλότερη, καθώς υπήρχαν βιομηχανίες στην Πολωνία, στην Ανατολική Γερμανία και στην Αυστρία, οι οποίες παρήγαγαν PCBs σε άγνωστες ποσότητες (Breivik et al, 2002a). Στην συνολική ποσότητα που παράχθηκε περισσότερο από το 70% οφειλόταν στα τρι-, τέτρα- και πέντα-χλωριωμένα διφαινύλια και περίπου το 97% φαίνεται να έχει

χρησιμοποιηθεί στο Βόρειο Ημισφαίριο. Από τα στοιχεία της ίδιας μελέτης, προκύπτει επίσης ότι η αμερικάνικη εταιρεία Monsanto ήταν η υπεύθυνη για το 50% της παγκόσμιας παραγωγής, ενώ η Bayer της Γερμανίας, η Prodelec της Γαλλίας και η Orgsteklo της Ρωσίας συμμετείχαν κατά 10% περίπου η κάθε μία (Brievik et al., 2002a).

Στην Ελλάδα η παραγωγή και η χρήση εμπορικών μιγμάτων PCBs ήταν πολύ μικρότερη από την αντίστοιχη σε άλλες ευρωπαϊκές χώρες και στις Η.Π.Α. (Mandalakis et al., 2002).

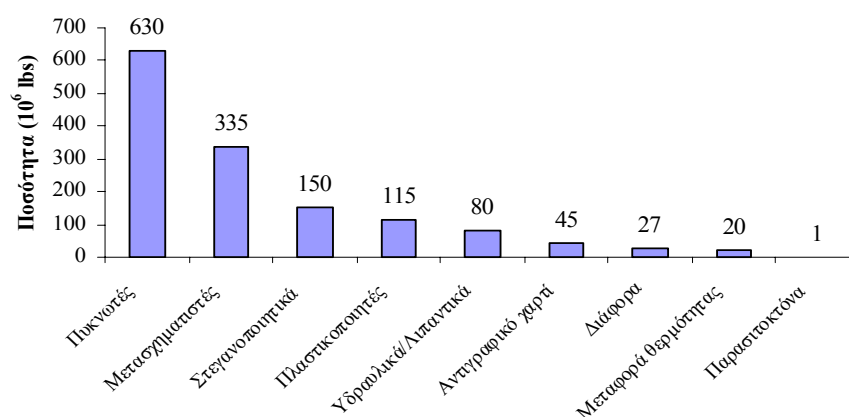
2.1.3 Χρήσεις των PCBs

Λόγω της θερμικής σταθερότητας, της χημικής αδράνειας, της μη ευφλεκτικότητας και των εξαιρετικών διηλεκτρικών ιδιοτήτων τους, τα εμπορικά μίγματα των PCBs χρησιμοποιήθηκαν σε μία ευρεία ποικιλία εφαρμογών. Η χρήση τους μπορεί να ταξινομηθεί σε τρεις κατηγορίες, όπως αναφέρεται από τους Breivik et al., (2002b):

1. **Ανοικτά συστήματα:** τα συστήματα αυτά περιλαμβάνουν εφαρμογές στις οποίες τα PCBs είναι μη ανανεώσιμα ή "καταναλώνονται" κατά τη χρήση τους. Τα συστήματα αυτά περιλαμβάνουν χρήση σε: πλαστικοποιητές, αντιγραφικό χαρτί, λιπαντικά λάδια, μελάνια, κοπτικά και λιπαντικά υγρά στη μεταλλουργία, βαφές, κόλλες, κεριά, μονωτικά υγρά, επιβραδυντικά πυρκαγιών, λάδια εμβύθισης μικροσκοπίων και διαλυτικά παρασιτοκτόνων. Στις Η.Π.Α. η κυριότερη χρήση των PCBs σε ανοικτά συστήματα ήταν στους πλαστικοποιητές, ενώ στην Ιαπωνία στο αντιγραφικό χαρτί.
2. **Κλειστά συστήματα:** αποτελούν την κύρια κατηγορία χρήσης των PCBs από τα μέσα της δεκαετίας του 1970. Στην κατηγορία αυτή οι πιο σημαντικές εφαρμογές ήταν ως διηλεκτρικό υγρό σε μετασχηματιστές και σε μεγάλους πυκνωτές. Επίσης στα κλειστά συστήματα συμπεριλαμβάνονται και οι μικρότεροι πυκνωτές, οι οποίοι περιέχουν συνήθως λίγα γραμμάρια PCBs και χρησιμοποιούνται σε ένα μεγάλο εύρος προϊόντων όπως στα αυτοκίνητα, στις οικιακές ηλεκτρικές συσκευές και στις λάμπες φθορίου.

3. **Εικονικά κλειστά συστήματα:** στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται εφαρμογές οι οποίες δεν μπορούσαν να ταξινομηθούν στις δύο παραπάνω. Τέτοια συστήματα είναι τα υδραυλικά υγρά, τα υγρά μεταφοράς θερμότητας και οι αντλίες κενού.

Στο σχήμα 2.1-2 παρουσιάζονται οι εφαρμογές των PCBs στις Η.Π.Α. το χρονικό διάστημα 1930-1975. Όπως φαίνεται η πιο συχνή χρήση τους ήταν ως διηλεκτρικά υγρά σε πυκνωτές και μετασχηματιστές.



Σχήμα 2.1-2 Εφαρμογές των PCBs στις Η.Π.Α.. (Τα στοιχεία είναι βασισμένα στις καταγραφές πωλήσεων για το χρονικό διάστημα 1930-1976) (Durfée et al., 1976)

Η χρήση των PCBs ως διηλεκτρικό υγρό σε πυκνωτές και μετασχηματιστές ήταν σημαντική και σε άλλες χώρες. Στον πίνακα 2.1-4 παρουσιάζεται το ποσοστό της συνολικής ποσότητας αυτών που χρησιμοποιήθηκε ως διηλεκτρικό υγρό στις Η.Π.Α., στην Γερμανία, στην Ιαπωνία και στη Ρωσία.

Χώρα	% της συνολικής ποσότητας των PCBs που χρησιμοποιήθηκε ως διηλεκτρικό υγρό	Σχετική αναφορά
Η.Π.Α.	61% έως το 1971, 100% μετά το 1971	USEPA, 1987
Γερμανία	55,5%	Dobson and van Esch, 1993
Ιαπωνία	66%	Neumeier, 1998
Ρωσία	75%	Kakareka et al., 2000

Πίνακας 2.1-4 Χρήση των PCBs ως διηλεκτρικό υγρό σε διάφορες χώρες (Wenborn et al., 2000)

2.1.3.1 Χρήση των PCBs σε μετασχηματιστές

Μέχρι τις αρχές της δεκαετίας 1930 ως διηλεκτρικό υγρό στους μετασχηματιστές χρησιμοποιούνταν το ορυκτέλαιο, το οποίο ήταν σχεδόν το μόνο υγρό με τις απαιτούμενες ιδιότητες. Ωστόσο, το ορυκτέλαιο ήταν επικίνδυνο ειδικά στις απότομες αυξήσεις της τάσης του ρεύματος, οι οποίες σε πολλές περιπτώσεις προκαλούσαν ηλεκτρικούς σπινθήρες και συνεπακόλουθα ανάφλεξη του ορυκτελαίου. Σε απάντηση του αυξανόμενου ενδιαφέροντος σχετικά με την επικινδυνότητα των μετασχηματιστών που λειτουργούσαν με ορυκτέλαιο, έγινε η παραγωγή των πρώτων εμπορικών μιγμάτων PCBs, τα οποία με την αδράνεια, την πυρανθεκτικότητα, και τις μονωτικές ιδιότητές τους ήταν οι ιδανικοί αντικαταστάτες του ορυκτελαίου. Έτσι, τη δεκαετία του 1930 ένα υγρό το οποίο ονομαζόταν askarel και περιείχε 40 έως 70% PCBs, χρησιμοποιήθηκε στους μετασχηματιστές, στις περιπτώσεις όπου ήταν πιθανοί σπινθήρες υψηλού δυναμικού και όπου η μείωση της πιθανότητας πυρκαγιάς ήταν πρωτίστης σημασίας (π.χ. σε μετασχηματιστές που ήταν τοποθετημένοι μέσα σε κτίρια).

Το μέγεθος και το σχήμα των μετασχηματιστών και συνεπακόλουθα ο απαιτούμενος όγκος των PCBs, που χρησιμοποιείται σε αυτούς, ποικίλει σημαντικά. Το εύρος της ποσότητας των PCBs που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε έναν μετασχηματιστή κυμαίνεται από 0,2 έως 4,1 τόνους (Kakareka et al., 2000). Ωστόσο στους περισσότερους μετασχηματιστές η ποσότητα των PCBs είναι κατά μέσο όρο από 0,9 έως 1,3 τόνοι ανά μονάδα (Breivik et al., 2002b). Σε μεγάλους μετασχηματιστές (χωρητικότητα μεγαλύτερη από 500 γαλόνια), τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα εμπορικά μίγματα ήταν το Aroclor 1254 και 1260, ενώ σε μικρότερους μετασχηματιστές χρησιμοποιούνταν κυρίως το εμπορικό μίγμα Aroclor 1242 (Lees et al., 1987).

Στην Ελλάδα, περίπου 400 μετασχηματιστές και 1.500 πυκνωτές που περιείχαν PCBs, είχε αναφερθεί ότι βρίσκονταν σε λειτουργία το έτος 1993 (βλ. Ενότητα 2.4.1) (Wagner, 1993).

2.2 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι ιδιαίτερες φυσικές και χημικές ιδιότητες των PCBs, οι οποίες τα καθιστούν κατάλληλα για το μεγάλο πλήθος εφαρμογών που αναφέρθηκε παραπάνω, είναι οι εξής:

- Χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα
- Πολύ υψηλή θερμική αγωγιμότητα
- Υψηλή χημική και θερμική αντοχή
- Υψηλό σημείο ανάφλεξης: 170-380 °C

Επιπλέον τα PCBs είναι μη-πολικές οργανικές ενώσεις που είναι διαλυτές στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες, αλλά σχεδόν αδιάλυτες στο νερό, λόγω του υψηλού συντελεστή οκτανόλης/νερού K_{ow} . Σε καθαρή μορφή τα περισσότερα μέλη είναι άχρωμοι και άοσμοι κρύσταλλοι, ενώ τα εμπορικά μίγματα είναι ιξώδη υγρά τα οποία έχουν την υφή ελαιώδους μελάσας. Επίσης τα PCBs απορροφώνται ισχυρά από το χώμα και το οργανικό υλικό και έχουν υψηλή ικανότητα βιοσυσσώρευσης. Γενικά όσο ο αριθμός χλωρίων αυξάνει, τα μέλη γίνονται λιγότερο διαλυτά, λιγότερο πτητικά και απορροφώνται ισχυρότερα από το χώμα και το ίζημα (Erickson, 1997). Επίσης τα PCBs είναι πολύ σταθερές και ανθεκτικές ενώσεις σε διάφορα περιβάλλοντα και η αποδόμησή τους στο νερό και στο έδαφος μπορεί να διαρκέσει από μερικά χρόνια έως μερικές δεκαετίες. Γενικά η ανθεκτικότητά τους αυξάνει με την αύξηση των χλωρίων στο διφαινύλιο. Στον πίνακα 2.2-1 παρουσιάζονται οι τιμές της τάσης ατμών, της υδατοδιαλυτότητας και του συντελεστή K_{ow} , για τις δέκα ομόλογες ομάδες των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων, όπως αναφέρθηκαν από τους Mackay et al., το 1992.

Ομόλογη Ομάδα	Τάση Ατμών (Pa)	Υδατοδιαλυτότητα (g/m ³)	Log K_{ow}
Μονοχλωριωμένα	0.9-2.5	1.21-5.5	4.3-4.6
Διχλωριωμένα	0.008-0.60	0.06-2.0	4.9-5.3
Τριχλωριωμένα	0.003-0.22	0.015-0.4	5.5-5.9
Τετραχλωριωμένα	0.002	0.0043-0.010	5.5-6.3
Πενταχλωριωμένα	0.0023-0.051	0.004-0.02	6.0-6.5
Εξαχλωριωμένα	0.0007-0.012	0.0004-0.0007	6.9-7.3
Επταχλωριωμένα	0.00025	0.000045-0.0002	6.7-7.0
Οκταχλωριωμένα	0.0006	0.0002-0.0003	7.1-7.4
Εννιαχλωριωμένα	--	0.000018-0.000079	7.2-8.16
Δεκαχλωριωμένο	0.00003	0.000001	8.26

Πίνακας 2.2-1 Τιμές της τάσης ατμών, υδατοδιαλυτότητας και συντελεστή κατανομής οκτανόλης- νερού (Mackay et al., 1992)

Στη συνέχεια αναλύονται οι σημαντικότερες από τις φυσικές ιδιότητες των PCBs.

2.2.1 Τάση Ατμών

Τα PCBs συγκαταλέγονται στις ημιπτητικές οργανικές ενώσεις (Semi-volatile Organic Compounds, *SOCs*) και παρουσιάζουν αρκετά μεγάλο εύρος πτητικότητας με τάσεις ατμών να κυμαίνονται από 3×10^{-5} έως 2,5 Pa στους 25°C (Mackay et al., 1992). Λόγω της χαμηλής τάσης ατμών που παρουσιάζουν, ο ακριβής προσδιορισμός της για κάθε μέλος είναι δύσκολος. Σε πολλές περιπτώσεις οι τιμές της τάσης ατμών που αναφέρονται στη βιβλιογραφία και προέρχονται από διαφορετικές πειραματικές τεχνικές δεν είναι συγκρίσιμες μεταξύ τους (Ericsson, 1997).

Σε γενικές γραμμές πάντως, η τάση ατμών των PCBs μειώνεται καθώς αυξάνεται ο αριθμός των χλωρίων στο διφαινύλιο. Επιπλέον η τάση ατμών των μελών εξαρτάται από τη θέση των χλωρίων στο μόριο. Έτσι, η παρουσία ατόμων χλωρίου σε όρθο-θέσεις προκαλεί ιδιαίτερη αύξηση της τάσης ατμών. Συνεπώς, σε μία ομόλογη ομάδα τα μέλη με τον μεγαλύτερο αριθμό όρθο χλωρίων, θα παρουσιάζουν μεγαλύτερη τάση ατμών, ενώ τα μέλη που διαθέτουν ένα ή κανένα άτομο χλωρίου σε όρθο θέση, θα παρουσιάζουν μικρότερη τάση ατμών σε σχέση με τα άλλα ισομερή (Falconer and Bidleman, 1994).

Οι τάσεις ατμών αναφέρονται συνήθως στη βιβλιογραφία στους 25 °C, ωστόσο επειδή αυτή η ιδιότητα των PCBs εξαρτάται από τη θερμοκρασία, θα πρέπει η τιμή της να διορθώνεται κατάλληλα έτσι ώστε να ανταποκρίνεται στη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Η τάση ατμών και η θερμοκρασία περιβάλλοντος θεωρούνται ως οι καθοριστικοί παράγοντες, οι οποίοι επηρεάζουν τη διεργασία κατανομής των PCBs και γενικά των ημι-πτητικών ενώσεων μεταξύ αέριας-σωματιδιακής φάσης.

2.2.2 Υδατοδιαλυτότητα

Η διαλυτότητα μιας ένωσης στο νερό ορίζεται ως η μέγιστη ποσότητα της ένωσης που μπορεί να διαλυθεί σε συγκεκριμένο όγκο καθαρού νερού σε ορισμένη θερμοκρασία. Η διαλυτότητα στο νερό είναι μία σημαντική ιδιότητα, γιατί επηρεάζει την τύχη και τις διαδικασίες μεταφοράς των χλωριωμένων οργανικών ενώσεων. Οι διαλυτότητες των PCBs στο νερό έχουν πολύ μικρές τιμές από 10^{-6} έως 5,5 g/m³ (Mackay et al., 1992). Γενικά η διαλυτότητα των PCBs ελαττώνεται καθώς αυξάνει ο

αριθμός των ατόμων χλωρίων στο μόριο του διφαινυλίου. Επιπλέον η διαλυτότητα εξαρτάται από τη θέση δέσμευσης των ατόμων χλωρίου στο διφαινυλικό μόριο.

2.2.3 Λιποφιλία

Μία παράμετρος κλειδί για την εκτίμηση της πιθανής συμπεριφοράς των PCBs στο περιβάλλον αποτελεί ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού K_{ow} . Ο συντελεστής αυτός περιγράφει την κατανομή ισορροπίας των οργανικών ενώσεων στο σύστημα οκτανόλης-νερού και καθορίζει τη λιποφιλία τους (Hansen et al., 1999).

Ο προσδιορισμός του συντελεστή έχει χρησιμοποιηθεί με σημαντική επιτυχία στον προσδιορισμό συντελεστών βιοσυγκέντρωσης, συντελεστών κατανομής οργανικού άνθρακα-νερού στο έδαφος και στα ιζήματα, στον προσδιορισμό τιμών τοξικότητας και υδατοδιαλυτότητας (Hawker and Connell, 1988) και γι' αυτό αποτελεί μία σημαντική παράμετρο για την πρόβλεψη της τύχης των PCBs στο περιβάλλον.

Ωστόσο το πλήθος των μελών καθώς και οι εξαιρετικά μικρές τιμές διαλυτότητας τους στο νερό, δημιούργησαν πολλά προβλήματα στον προσδιορισμό των συντελεστών K_{ow} .

Γενικά η τιμή K_{ow} αυξάνει με την αύξηση των χλωρίων στο διφαινύλιο (Mackay et al, 1992), συνεπώς τα πιο χλωριωμένα μέλη θα παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές K_{ow} . Από τις δέκα ομόλογες ομάδες των PCBs μόνο τα μονοχλωριωμένα διφαινύλια έχουν τιμές $\log K_{ow}$ μικρότερες από 5, ενώ για το δεκαχλωριωμένο διφαινύλιο η τιμή $\log K_{ow}$ φθάνει μέχρι 8,20. Οι παραπάνω τιμές δείχνουν την μεγάλη τάση των PCBs να συσσωρεύονται στο λίπος των ζωντανών οργανισμών και γενικά σε οποιοδήποτε περιβαλλοντικό μέσο που είναι πλούσιο σε οργανικό υλικό.

2.2.4 Σταθερά Henry

Η κατανομή μίας ένωσης στο σύστημα νερό-αέρας σε κατάσταση ισορροπίας περιγράφεται από τη σταθερά Henry (K_H), η οποία ορίζεται ως ο λόγος της τάσης ατμών της ένωσης προς τη διαλυτότητά της στο νερό. Από περιβαλλοντική άποψη, η σταθερά Henry, είναι μία παράμετρος κλειδί στην πρόβλεψη της ανταλλαγής με διάχυση των ημι-πτητικών οργανικών ενώσεων, όπως είναι τα PCBs. Η ακριβής γνώση της σταθεράς Henry και ο τρόπος που αυτή μεταβάλλεται με τις

περιβαλλοντικές συνθήκες, συμπεριλαμβανομένης της θερμοκρασίας και της ιονικής ισχύος, είναι καθοριστική στην πρόβλεψη της περιβαλλοντικής συμπεριφοράς, μεταφοράς και τύχης των PCBs (Bamford et al., 2000). Ωστόσο οι πολύ μικρές τάσεις ατμών των PCBs, ο μεγάλος αριθμός των μελών, καθώς και τα σφάλματα λόγω απωλειών προσρόφησης έχουν ως συνέπεια την ύπαρξη αναλυτικών δυσκολιών στον άμεσο προσδιορισμό των σταθερών Henry στο νερό.

Οι τιμές της σταθεράς Henry κυμαίνονται από $2,5 \times 10^{-4}$ atm·m³/mol (για το διχλωριωμένο διφαινύλιο 6) έως $0,1 \times 10^{-4}$ atm·m³/mol (για το οκταχλωριωμένο διφαινύλιο 199) σύμφωνα με την μελέτη των Brunner et al., (1990). Τιμές από άλλες μελέτες βρίσκονται περίπου στα ίδια επίπεδα (Murphy et al., 1987).

Γενικά πάντως δεν υπάρχει μία συστηματική μεταβολή της σταθεράς Henry με το μοριακό βάρος των PCBs. Ωστόσο, όταν αυτά ταξινομηθούν με βάση τον αριθμό των ορθο-χλωρίων, τότε η τιμή της σταθεράς μεταβάλλεται συστηματικότερα. Έτσι και στις πέντε ομάδες με μηδέν, ένα, δύο, τρία και τέσσερα άτομα χλωρίου σε όρθο θέσεις, η σταθερά Henry, μειώνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους. Επίσης ανάμεσα στην ομάδα με το ίδιο μοριακό βάρος η σταθερά, αυξάνεται με την αύξηση των όρθο χλωρίων (Burkhard et al., 1985).

2.2.5 Ανθεκτικότητα

Η ανθεκτικότητα των PCBs σε διάφορα περιβαλλοντικά μέσα όπως ο αέρας, το νερό, τα ιζήματα και το έδαφος, εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του κάθε μέλους. Γενικά τα PCBs είναι πολύ σταθερές ενώσεις και δεν αποδομούνται εύκολα. Η καταστροφή τους μέσω χημικών, θερμικών και βιοχημικών διεργασιών, μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Συνήθως η σκόπιμη καταστροφή τους απαιτεί υψηλή θερμότητα ή κατάλυση (Erickson, 1997). Στο περιβάλλον η αποδόμησή τους προχωράει με πολύ αργούς ρυθμούς λόγω της θερμοδυναμικής τους σταθερότητας.

Γενικά, η ανθεκτικότητα αυξάνει καθώς αυξάνει ο αριθμός των χλωρίων στο διφαινύλιο (Mackay et al., 1992).

2.3 PCBs ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

2.3.1 Πηγές εκπομπής των PCBs στο περιβάλλον

Πολλές από τις εφαρμογές των PCBs έχουν ως αποτέλεσμα την άμεση ή έμμεση εκπομπή τους στο περιβάλλον. Οι πιθανές πηγές των PCBs στο περιβάλλον είναι οι εξής:

- Η **παράνομη διάθεσή** τους π.χ. απόρριψη σε ποτάμια και χείμαρρους, από βιομηχανίες που χρησιμοποιούσαν PCBs στις διαδικασίες παραγωγής και στα προϊόντα τους,
- Η χρήση τους σε **ανοικτά συστήματα** κατά το παρελθόν, καθώς και η σημερινή **μη ελεγχόμενη χρήση** τους π.χ. χρήση ως διαλυτικά μέσα σε φυτοφάρμακα, χρήση σε μελάνια και αντιγραφικό χαρτί, διαρροή από παλιές ηλεκτρικές συσκευές και από υλικά κατασκευής κτιρίων κ.α.,
- Οι **παλαιότερες πρακτικές διάθεσής** τους π.χ. διάθεση αποβλήτων που περιείχαν PCBs σε χωματερές και
- Οι εκπομπές από **ατυχήματα** (Erickson, 1997) π.χ. ατυχήματα και φωτιές σε συσκευές που περιείχαν PCBs, όπως πυκνωτές και μετασχηματιστές.

Ωστόσο η κυριότερη χρήση των PCBs ως διηλεκτρικό υγρό σε ηλεκτρικό εξοπλισμό, αποτελεί την κυριότερη πηγή της δευτερογενούς περιβαλλοντικής ρύπανσης που προκαλούν (Wenborn et al., 2000). Στο Ηνωμένο Βασίλειο έχει υπολογιστεί ότι πάνω από το 90% των εκπομπών των PCBs οφείλεται σε διαρροές από μετασχηματιστές και πυκνωτές, που δεν έχουν συντηρηθεί επαρκώς και από διαδικασίες θρυμματισμού παλαιών ηλεκτρικών συσκευών (Wenborn et al., 2000). Πρόσφατες εκτιμήσεις των εκπομπών PCBs στην Ευρωπαϊκή ήπειρο το 1990, υποδεικνύουν ότι το 94% των ετήσιων εκπομπών PCBs προέρχονται από αυτήν την πηγή (Wenborn et al., 2000; Breivik et al., 2002b).

Επίσης αξίζει να σημειωθεί ότι έχουν αναφερθεί 3.600 ατυχήματα που σχετίζονται με εκπομπές PCBs από το 1988 έως το 1992 (Erickson, 1997), δίνοντας στα PCBs την πρώτη θέση ανάμεσα σε 800 περίπου τοξικές και χημικές ουσίες.

2.3.2 Παρουσία των PCBs στο περιβάλλον

Τα PCBs θεωρούνται ευρέως διαδομένοι ρυπαντές, καθώς έχουν βρεθεί σταθερά σε πολλά περιβάλλοντα, όπως στα θαλάσσια φυτά και είδη ζώων, στα θηλαστικά, στα πουλιά, στο έδαφος, στον αέρα και στη θάλασσα.

Σημαντική επιβάρυνση του περιβάλλοντος με PCBs, έχει αναφερθεί σε αστικές και βιομηχανικές περιοχές, όπως στις Great Lakes, στη Βαλτική Θάλασσα και στην ακτή του Τόκιο (Tanabe, 1988).

Η μεγάλη εύρος ρύπανση από PCBs έχει αποδειχθεί με την ανίχνευσή τους σε διάφορα περιβαλλοντικά δείγματα από πολικές περιοχές, όπως στον αέρα, και στο νερό, καθώς επίσης στον πάγο και στο χιόνι, σε ψάρια, πουλιά και θηλαστικά (Tanabe, 1988). Επίσης η ανίχνευσή τους στην ατμόσφαιρα πάνω από τους ωκεανούς, στο επιφανειακό νερό, στο υποκείμενο επιφανειακό νερό και σε διάφορους οργανισμούς, επιβεβαιώνει την διεξόδυση των PCBs σε όλο το παγκόσμιο περιβάλλον.

Οι Tanabe et al., (1985) προσπάθησαν να πραγματοποιήσουν έναν παγκόσμιο υπολογισμό σχετικά με τις ποσότητες των PCBs. Από τη μελέτη αυτή εκτιμάται ότι η συνολική ποσότητά τους στο περιβάλλον είναι περίπου 370.000 τόνοι. Από την ποσότητα αυτή 360.000 τόνοι, δηλαδή το 90%, φαίνεται να υπάρχει στο παράκτιο ίζημα και στο νερό των ωκεανών. Ειδικά το νερό των ωκεανών φαίνεται να περιέχει την μεγαλύτερη ποσότητα των PCBs, πράγμα το οποίο υποδεικνύει ότι οι ωκεανοί αποτελούν τον τελικό αποδέκτη των εν λόγω ενώσεων.

Επίσης αν λάβουμε υπόψη ότι η συνολική παγκόσμια παραγωγή των ενώσεων αυτών μέχρι το 1980 είχε εκτιμηθεί ότι ήταν $1,2 \times 10^6$ τόνοι (Bletchly, 1984), τότε από αυτή την ποσότητα περίπου το 31% βρίσκεται στο περιβάλλον. Παρά την καταστροφή και τον περιορισμό της παραγωγής των PCBs, μόνο το 4% της συνολικής παραγωγής έχει βιοαποδομηθεί ή αποτεφρωθεί. Το υπόλοιπο της ποσότητας, περίπου 780.000 τόνοι, βρίσκεται ακόμη σε χρήση σε παλιές ηλεκτρικές συσκευές και άλλα προϊόντα και έχει αποτεθεί σε χωματερές και σκουπιδότοπους ή έχει φυλαχτεί. Η ποσότητα αυτή είναι περίπου διπλάσια από αυτή που έχει διαφύγει ήδη στο περιβάλλον. Συνεπώς τα PCBs που έχουν απορριφθεί σε χωματερές ή έχουν αποθηκευθεί, αποτελούν το κρίσιμο σημείο στην μελλοντική περιβαλλοντική ρύπανση και στις πιθανές βιολογικές επιδράσεις τους.

2.3.3 Το γίνεσθαι των PCBs στο περιβάλλον

Στο περιβάλλον τα PCBs υφίστανται με τη μορφή μιγμάτων διαφόρων μελών, ωστόσο η σύνθεσή τους διαφέρει από την αρχική σύνθεση των εμπορικών μιγμάτων. Αυτό συμβαίνει επειδή μετά την διαφυγή τους στο περιβάλλον, η τύχη του κάθε μέλους εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητές του. Έτσι π.χ. η τάση ατμών, η υδατοδιαλυτότητα και η ανθεκτικότητα του κάθε μέλους, οι οποίες εξαρτώνται τόσο από τον αριθμό όσο και από τη θέση των χλωρίων επάνω στο διφαινύλιο, θα καθορίζουν σε σημαντικό βαθμό την τύχη του στο περιβάλλον.

Στην ατμόσφαιρα

Τα PCBs, όπως έχει ήδη αναφερθεί, ανήκουν στην κατηγορία των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων (SOCs). Έτσι ενώ οι πτητικές ενώσεις (VOCs) υφίστανται στην ατμόσφαιρα υπό αέρια μορφή και οι μη-πτητικές βρίσκονται προσκολλημένες πάνω στη σωματιδιακή ύλη της ατμόσφαιρας, οι ημιπτητικές ενώσεις παρουσιάζουν μία κατανομή της μάζας τους μεταξύ της αέριας και της σωματιδιακής φάσης. Η αέρια/σωματιδιακή κατανομή περιγράφεται από τη σταθερά K_p (σταθερά αέριας/σωματιδιακής κατανομής) σύμφωνα με την εξίσωση 2.3-1,

$$K_p = F \cdot (TSP) / A \text{ (Εξίσ. 2.3-1)}$$

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

Η αέρια/σωματιδιακή κατανομή των PCBs, επηρεάζεται όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 2.2-1, κυρίως από την τάση ατμών τους και τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σύμφωνα με μοντέλα που ανέπτυξαν ο Junge το 1977 και ο Pankow το 1987, προβλέπεται ότι όσο πιο μεγάλη είναι η πτητικότητα ενός μέλους των PCBs, δηλαδή όσο πιο λίγα άτομα χλωρίου έχει, τόσο πιο μικρό θα είναι το ποσοστό της ένωσης στη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας. Επιπλέον μελέτες πεδίου έδειξαν ότι η μείωση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού των PCBs στη σωματιδιακή φάση.

Η αέρια/σωματιδιακή κατανομή είναι μια διεργασία ιδιαίτερου ενδιαφέροντος επειδή καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τις διεργασίες ξηρής και υγρής εναπόθεσης, καθώς και τις διεργασίες μεταφοράς και καταστροφής των διαφόρων ημιπτητικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα (π.χ. η καταστροφή των ημιπτητικών

ενώσεων στην ατμόσφαιρα από ρίζες υδροξυλίου είναι πιο αποτελεσματική όταν η ένωση υφίσταται στην αέρια φάση).

Γενικά το ποσοστό των PCBs στα αιωρούμενα σωματίδια είναι ιδιαίτερα χαμηλό. Σε μελέτη των Manchester and Andren, (1989), η μέση τιμή του ποσοστού της συνολικής ποσότητας των PCBs στη σωματιδιακή φάση ήταν 8%, ενώ έχουν αναφερθεί και ακόμη μικρότερα ποσοστά της τάξης του 3% (Μανδαλάκης, 2002). Επομένως τα PCBs στην ατμόσφαιρα θα υφίστανται κυρίως στην αέρια φάση.

Στη φάση αυτή οι βασικότερες διεργασίες καταστροφής των PCBs είναι οι αντιδράσεις με ρίζες υδροξυλίου, καθώς και η φωτόλυση (Atkinson et al., 1995). Οι αντιδράσεις των PCBs με τα άλλα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας, νιτρικές ρίζες και όζον, θεωρούνται μικρής σημασίας. Η αντίδραση με ρίζες υδροξυλίου είναι η σημαντικότερη, κυρίως για τα λιγότερο χλωριωμένα μέλη (Anderson and Hites, 1996; Mandalakis et al., 2003).

Για τα μέλη που βρίσκονται κυρίως στη σωματιδιακή φάση (μέλη με επτά ή περισσότερα άτομα χλωρίου), οι κύριες διαδικασίες απομάκρυνσής τους από την ατμόσφαιρα θα είναι η ξηρή και υγρή εναπόθεση. Η ατμοσφαιρική ροή των σωματιδιακών PCBs είναι κατά πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με την αντίστοιχη ροή των αερίων (Mackay et al., 1986), ενώ η συνεισφορά των αέριων PCBs στη συνολική υγρή εναπόθεση αναμένεται να είναι πολύ μικρή, λόγω της μικρής διαλυτότητας των PCBs στο νερό.

Γενικά πάντως τα PCBs είναι πολύ σταθερές ενώσεις και δεν διασπώνται εύκολα.

Στο έδαφος

Λόγω της μικρής διαλυτότητάς τους στο νερό και τους υψηλούς συντελεστές οργανικού άνθρακα K_{oc} που παρουσιάζουν, η προσρόφησή τους στα ιζήματα και στο έδαφος είναι πολύ ισχυρή και μπορούν να παραμείνουν στη φάση αυτή αρκετά χρόνια. Γενικά η προσρόφηση αυξάνει καθώς αυξάνει το οργανικό υλικό του εδάφους ή του ιζήματος.

Η πιο πιθανή διαδικασία απώλειας από το έδαφος είναι η εξάτμιση, η οποία γενικά αυξάνει, καθώς το οργανικό υλικό του εδάφους μειώνεται, λόγω της ασθενέστερης ρόφησης των PCBs.

Δεν είναι γνωστή κάποια χημική διαδικασία με την οποία αποδομούνται οι ενώσεις αυτές στο έδαφος και στα ιζήματα. Ωστόσο βιοαποδόμηση μέσω

αποχλωρίωσης μπορεί να λάβει χώρα κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Γενικά η ταχύτητα της αποχλωρίωσης των PCBs μειώνεται, καθώς αυξάνει ο αριθμός των χλωρίων και ο οργανικός άνθρακας του εδάφους ή του ιζήματος (USEPA, 1993).

Στο νερό

Στο υδατικά περιβάλλοντα, η προσρόφηση από το ίζημα και από τα αιωρούμενα σωματίδια είναι οι κύριες διαδικασίες κατανομής των PCBs μεταξύ της υδατικής και της στερεής φάσης. Λόγω της πολύ μικρής διαλυτότητάς τους, ένα μικρό ποσοστό των ενώσεων αυτών θα παραμείνει διαλυμένο, ενώ το μεγαλύτερο θα τείνει να προσροφηθεί από το ίζημα και τα αιωρούμενα σωματίδια.

Η φωτόλυση μπορεί να είναι η μόνη εφαρμόσιμη αβιοτική διαδικασία αποδόμησης των PCBs, ενώ η υδρόλυση και η οξειδωση δεν παίζουν σημαντικό ρόλο (USEPA, 1993).

Η εξάτμιση των διαλυμένων στο νερό PCBs είναι μία σημαντική διαδικασία μεταφοράς τους από το νερό στην ατμόσφαιρα. Επίσης το ίζημα που περιέχει PCBs δρα ως ρεζερβουάρ από το οποίο οι ενώσεις αυτές μπορούν να ελευθερώνονται σε μικρές ποσότητες προς το νερό για μεγάλη χρονική περίοδο. Ο ρυθμός της επαναδιάλυσής τους από το ίζημα προς το νερό, είναι γενικά μεγαλύτερος το καλοκαίρι λόγω της μεγαλύτερης εξάτμισης των διαλυμένων στο νερό PCBs προς την ατμόσφαιρα την ίδια περίοδο.

Στον άνθρωπο, στα φυτά και στην τροφή

Εξαιτίας της μικρής διαλυτότητάς τους στο νερό και της ισχυρής ανθεκτικότητάς τους στη χημική ή μεταβολική αποικοδόμηση, τα PCBs απομακρύνονται από τους οργανισμούς πολύ αργά, τείνοντας έτσι να συσσωρεύονται σε σχετικά υψηλότερα επίπεδα της τροφικής αλυσίδας (Vallack et al., 1998).

Η βιομεγέθυνση των PCBs, η οποία είναι αποτέλεσμα της βιοσυγκέντρωσης και βιοσυσσώρευσης, μπορεί να οδηγήσει σε συγκεντρώσεις στην κορυφή της τροφικής αλυσίδας πολλές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από ό,τι στο περιβάλλον. Αυτό ισχύει κυρίως για τις υδατικές τροφικές αλυσίδες, οι οποίες είναι συνήθως πιο πολύπλοκες και πιο μακριές από τις χερσαίες.

Ο παράγοντας βιοσυγκέντρωσης διαφέρει από μέλος σε μέλος και εξαρτάται από το βαθμό της χλωρίωσης και τη μορφή της υποκατάστασης. Γενικά τα πιο

ανθεκτικά PCBs (περισσότερο χλωριωμένα) τείνουν να βιοσυγκεντρώνονται πιο ισχυρά στα διάφορα στάδια της τροφικής αλυσίδας. Κυρίως τα μέλη με πέντε έως επτά άτομα χλωρίου είναι εκείνα που συσσωρεύονται στο μεγαλύτερο βαθμό, διότι τα περισσότερα χλωριωμένα είναι πολύ μεγάλα μόρια ώστε να διαπεράσουν τις βιολογικές μεμβράνες, ενώ τα μικρότερα μεταβολίζονται πιο γρήγορα (Walker C.H., 2001).

2.4 PCBs ΣΕ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΥΣ ΧΩΡΟΥΣ

2.4.1 PCBs στην ατμόσφαιρα εσωτερικών χώρων

Παρά την απαγόρευση της παραγωγής των PCBs από τη δεκαετία του 1970, πολλά προϊόντα που παρασκευάστηκαν τότε και περιείχαν PCBs, χρησιμοποιούνται μέχρι και σήμερα, και ως εκ τούτου αποτελούν πιθανή πηγή ρύπανσης του χώρου στον οποίο βρίσκονται. Τέτοια προϊόντα είναι: οι πλαστικοποιητές στις βαφές, τα μονωτικά, τα επιβραδυντικά πυρκαγιών, καθώς και μικροί ηλεκτρικοί πυκνωτές διαφόρων ηλεκτρικών συσκευών (Vorhees et al., 1997).

Επιπλέον λόγω του υψηλού κόστους αντικατάστασης των μετασχηματιστών και των μεγάλων πυκνωτών, η νομοθεσία πολλών χωρών, μεταξύ αυτών και της Ελλάδας, επιτρέπει μέχρι και σήμερα την λειτουργία πολλών από αυτών, χρησιμοποιώντας ως διηλεκτρικό υγρό εμπορικά μίγματα PCBs (Wallace et al., 1996). Στον πίνακα 2.4-1 παρουσιάζεται η νομοθεσία διάθεσης και ο εξοπλισμός με PCBs που ήταν ακόμη σε χρήση το 1993 σε διάφορα κράτη. Στον πίνακα φαίνεται ότι, το ίδιο έτος, βρίσκονταν σε χρήση στην Ελλάδα 400 μετασχηματιστές και 15.000 πυκνωτές, οι οποίοι λειτουργούσαν με εμπορικά μίγματα PCBs (Wagner, 1993).

Αυτές οι συσκευές αποτελούν μία συνεχή απειλή ρύπανσης στην περίπτωση που συμβεί διαρροή του διηλεκτρικού υγρού (Wallace et al., 1996). Η MacLeod, (1981) αναφέρει ότι τα σχετικά υψηλότερα επίπεδα PCBs που παρατηρούνται σε αστικές περιοχές, μπορεί να οφείλονται περισσότερο σε διαρροή PCBs από ρυπασμένα κτίρια, παρά σε μία ή δύο πηγές υψηλής ρύπανσης, ενώ οι Halsall et al., (1995) υποστηρίζουν ότι ρυπασμένα με PCBs κτίρια, συνεισφέρουν σημαντικά στα επίπεδα των συγκεκριμένων ενώσεων, στην ατμόσφαιρα αστικών περιοχών, σαν αποτέλεσμα της διαδικασίας του αερισμού των κτιρίων.

Χώρα	Όρια PCBs	Τελική ημερομηνία Διάθεσης	Εν χρήση ποσότητα PCBs σε συσκευές	Διάθεση
Αυστρία	30 ppm	31-12-96	1.200-2.000 τόνοι	Αποτέφρωση στη Φιλανδία, Γερμανία και Γαλλία
Βέλγιο	100 ppm	Μετασχηματιστές 1999; Άλλος εξοπλισμός 1996	Μη διαθέσιμο	Αποτέφρωση στη Γαλλία και στο Η.Β., φύλαξη σε αλατορυχεία στη Γερμανία
Δανία	50 ppm	1/1/95	Μη διαθέσιμο	Φύλαξη σε αλατορυχεία στη Γερμανία
Φιλανδία	50 ppm	1994	Περίπου 400 τόνοι	Αποτέφρωση στη Φιλανδία
Γαλλία	50 ppm	Μη διαθέσιμο	Μη διαθέσιμο	Αποτέφρωση και επεξεργασία στη Γαλλία

Συνέχεια πίνακα

Γερμανία	50 ppm 20 ppm σε απόβλητα ελαίων	Πυκνωτές με περισσότερο από 1 L PCB έως το 1993; Λοιπός εξοπλισμός έως 1999	Περίπου 130.000 τόνοι	Αποτέφρωση, ενυδάτωση και υπόγεια ταφή στη Γερμανία
Ελλάδα	100 mg/L PCB; 50 mg/L για απόβλητα ελαίων	Δεν υπάρχει. Ο εξοπλισμός θα είναι σε χρήση για όλη τη διάρκεια ζωής του	400 μετασχηματιστές και 15.000 πυκνωτές	Αποτέφρωση στο Η.Β. και στη Γαλλία
Ουγγαρία	Δεν υπάρχουν	Δεν υπάρχει	4.000 πυκνωτές	Δεν υπάρχει εξαγωγή
Ισλανδία	50 ppm (υπό σκέψη για κανονισμό με όριο τα 20 ppm)	Δεν έχει οριστεί επίσημη τελική ημερομηνία διάθεσης	Άγνωστη η ακριβής ποσότητα, αλλά περίπου το 90% των μονάδων που περιέχουν PCBs έχουν απομακρυνθεί	Αποτέφρωση στο Η.Β. και από Δανική εταιρεία επεξεργασίας επικινδύνων αποβλήτων
Λουξεμβούργο	50 ppm	Μη διαθέσιμο	Μη διαθέσιμο	Αποτέφρωση στο Η.Β. και στη Γαλλία
Νορβηγία	50 ppm	1995	4 μετασχηματιστές και 1.234 πυκνωτές συν περίπου 2.000 τόνους προς διάθεση	Η Νορβηγία σχεδιάζει να εξάγει απόβλητα των PCBs σε Σουηδία, Φιλανδία, Γαλλία και Η.Β. Δεν έχει παρθεί οριστική απόφαση
Πορτογαλία	50 ppm	2010	Περίπου 73 τόνοι	Αποτέφρωση σε Γαλλία, Γερμανία και Η.Β.
Ισπανία	50 ppm	Μη διαθέσιμο	12.000 τόνοι PCB/PCT	Αποτέφρωση σε Η.Β. και Γαλλία
Ελβετία	50 ppm	1998	Μη διαθέσιμο	Αποτέφρωση σε Γαλλία και Φιλανδία. Υπόγεια ταφή στη Γερμανία
Ηνωμένο Βασίλειο	50 ppm σε μετασχηματιστές και 10 ppm σε απόβλητα ελαίων	Δεν είναι γνωστή τελική ημερομηνία διάθεσης	Μη διαθέσιμο	Αποτέφρωση και κάποια ανακύκλωση στο Η.Β.

Πίνακας 2.4-1 Ισχύουσα νομοθεσία διαφόρων κρατών σχετικά με τον ηλεκτρικό εξοπλισμό που λειτουργεί με μίγματα PCBs (Wagner, 1993)

Πολλές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί στην ατμόσφαιρα εσωτερικών χώρων, αναφέρουν αυξημένες συγκεντρώσεις PCBs (Wallace et al., 1996; Balfanz et al., 1993; Oatman and Roy, 1986; MacLeod, 1981; Vorhees et al., 1997), ενώ η MacLeod, (1981) αναφέρει ότι τα «κανονικά» επίπεδα των PCBs σε εσωτερικούς χώρους είναι τουλάχιστον μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερα από τα αντίστοιχα επίπεδα σε εξωτερικούς χώρους. Μερικά αποτελέσματα από μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε εσωτερικούς χώρους αναφέρονται στη συνέχεια.

Στις Ηνωμένες Πολιτείες τα επίπεδα των PCBs σε μη ρυπασμένες κατοικίες κυμαίνονται από 5,5-51 ng m⁻³ (Vorhees et al., 1997). Σε δημόσια κτίρια με

μετασχηματιστές η συγκέντρωση των PCBs ήταν διπλάσια ($457 \pm 223 \text{ ng m}^{-3}$) από την αντίστοιχη που μετρήθηκε σε κτίρια χωρίς μετασχηματιστές ($229 \pm 106 \text{ ng m}^{-3}$) (Oatman and Roy, 1986). Από τις υψηλότερες συγκεντρώσεις που έχουν μετρηθεί σε εσωτερικούς χώρους (10.655 ng m^{-3}) ήταν σε προκατασκευασμένα κτίρια στη Γερμανία, στα οποία είχε χρησιμοποιηθεί ελαστικό μονωτικό υλικό που περιείχε PCBs (Gabrio et al., 2000). Τα κτίρια αυτά είχαν κατασκευαστεί μεταξύ 1960 και 1975. Υψηλές συγκεντρώσεις βρέθηκαν επίσης σε κτίρια που περιείχαν ηλεκτρικό εξοπλισμό. Σε 120 Γερμανικά κτίρια, ποσοστό 39% θεωρήθηκε ύποπτο για ρύπανση, με συγκεντρώσεις που ξεπερνούσαν τα 300 ng m^{-3} (WHO, 2000). Υψηλά επίπεδα PCBs βρέθηκαν σε κτίρια, στην οροφή των οποίων είχαν χρησιμοποιηθεί κοντραπλακέ που περιείχαν PCBs. Στη Σουηδία σε διαμέρισμα που περιείχε μονωτικά με PCBs η συγκέντρωση ήταν 80 ng m^{-3} (WHO, 2000). Σε τρία άλλα κτίρια, με λίγα ή καθόλου υλικά που περιείχαν PCBs, η συγκέντρωση κυμάνθηκε από 1,9 έως $3,6 \text{ ng m}^{-3}$. Έξω από τα κτίρια αυτά η συγκέντρωση ήταν $0,5-4,6 \text{ ng m}^{-3}$ (WHO, 2000).

Στον πίνακα 2.4-2 παρουσιάζονται μερικές ενδεικτικές συγκεντρώσεις σε εσωτερικούς χώρους, οι πηγές εκπομπής των PCBs (όπου αναφέρονται) και οι αντίστοιχες αναφορές.

Η κατανομή των μελών στα ατμοσφαιρικά δείγματα εσωτερικών χώρων διαφέρει σημαντικά από αυτή των τεχνικών μιγμάτων που έχουν χρησιμοποιηθεί στους χώρους αυτούς (Kohler et al., 2002). Οι Balfanz et al., (1993), αναφέρουν ότι η ατμοσφαιρική συγκέντρωση των PCBs σε εσωτερικούς χώρους εξαρτάται από ένα πλήθος παραγόντων, όπως η θερμοκρασία του χώρου, η υγρασία και ο ρυθμός αερισμού, καθώς επίσης ο τύπος του εμπορικού μίγματος που έχει χρησιμοποιηθεί, η εξωτερική θερμοκρασία, το περιεχόμενο σε PCBs (στην περίπτωση μονωτικού υλικού), η ποσότητα, η επιφάνεια και θέση του μονωτικού υλικού στο χώρο. Επιπλέον αναφέρουν ότι η συγκέντρωση των PCBs στην ατμόσφαιρα εσωτερικών χώρων εξαρτάται αντιστρόφως ανάλογα από το βαθμό χλωρίωσης του μίγματος που έχει χρησιμοποιηθεί, καθώς καθορίζεται κυρίως από τα πιο πτητικά μέλη. Οι περισσότεροι από τους παραπάνω παράγοντες επηρεάζουν τον ρυθμό εκπομπής της πηγής των PCBs μέσα στους εσωτερικούς χώρους, ο οποίος ουσιαστικά καθορίζει τα επίπεδα της ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης στους χώρους αυτούς.

Χώρα	Πηγή εκπομπής	Συγκέντρωση (ng m ⁻³)	Αναφορά
Ηνωμένες Πολιτείες	Μετά από καύση λάμπας φθορισμού	11.600	MacLeod, 1981
Ηνωμένες Πολιτείες	Εσωτερικοί χώροι γραφείων, σπιτιών, εργαστηρίων	100, 310, 210	MacLeod, 1981
Γερμανία	Clorphen σε μονωτικό κτιρίων THIOKOL-ελαστικό	440 (μέση τιμή)	Benthe et al., 1992
Γερμανία	Clorphen σε μονωτικό κτιρίων	40-1.200	Balfanz et al., 1993
Ελβετία	Aroclor 1254 σε μονωτικό κτιρίων	Max. = 50	Mengon and Schlatter, 1993
Ηνωμένες Πολιτείες	Μετασχηματιστές με PCBs σε κτίρια γραφείων (όχι πυρκαγιά)	457	Oatman and Roy, 1986
Ηνωμένες Πολιτείες	Κτίρια γραφείων χωρίς μετασχηματιστές με PCBs	229	Oatman and Roy, 1986
Ηνωμένο Βασίλειο	Αναλυτικό εργαστήριο	5-8	Alcock et al., 1994
Ηνωμένες Πολιτείες	Aroclor 1242 σε πυκνωτή	480	Wallace et al., 1996
Ηνωμένο Βασίλειο	Γραφεία	1,6-49,2	Currado and Harrad, 1998
	Σπίτια	1,1-6,2	
	Εργαστήρια	16,05	
Ελβετία	PCBs σε μονωτικά δημόσιων κτιρίων	720-4.200	Kohler et al., 2002
Ελβετία	Βιομηχανικό κτίριο ρυπασμένο με PCBs	13.000	Kohler et al., 2002
Γερμανία	Μονωτικό σε κτίρια σχολείων	1.587-10.655	Gabrio et al., 2000
Ηνωμένες Πολιτείες	Σπίτια κοντά σε επιβαρημένη με PCBs περιοχή	7,9-61	Vorhees et al., 1997
	Σπίτια μακριά από επιβαρημένη περιοχή	5,2-51	

Πίνακας 2.4-2 Συγκεντρώσεις PCBs σε εσωτερικούς χώρους, πιθανές πηγές εκπομπής τους και αντίστοιχες αναφορές

2.4.2 Παράγοντες που καθορίζουν την ατμοσφαιρική συγκέντρωση των PCBs σε εσωτερικούς χώρους

Εκτός από τον ρυθμό εκπομπής της πρωτογενούς πηγής τους, η ατμοσφαιρική συγκέντρωση των PCBs και γενικά των πτητικών και ημι-πτητικών οργανικών ρυπαντών σε εσωτερικούς χώρους, καθορίζεται επιπλέον από τις παρακάτω διαδικασίες:

1. την αλληλεπίδρασή τους (προσρόφηση-εκρόφηση) με τις επιφάνειες των εσωτερικών χώρων (δευτερογενείς πηγές),
2. τον ρυθμό αερισμού των εσωτερικών χώρων και
3. τη χημική δραστηριότητά τους (αντίδραση με ρίζες OH)

Στη συνέχεια αναπτύσσονται η κάθε μία ξεχωριστά.

2.4.2.1 Κατανομή ενώσεων μεταξύ ατμόσφαιρας και επιφανειών, “sink-effect”

Η κατανομή ενώσεων που βρίσκονται στην αέρια φάση, μεταξύ ατμόσφαιρας και επιφανειών, καθώς και οι ρυθμοί προσρόφησης και εκρόφησης, αποτέλεσαν αντικείμενο πολλών μελετών κατά τη διάρκεια των τελευταίων χρόνων. Οι περισσότερες από αυτές περιορίστηκαν στην περίπτωση των πτητικών ενώσεων (VOCs), ωστόσο σε πιο πρόσφατες μελέτες αναφέρεται ότι οι λιγότερο πτητικές ενώσεις (SOCs) παρουσιάζουν ισχυρότερα φαινόμενα προσρόφησης (Piadé et al., 1999).

Γενικά υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός υλικών που βρίσκονται μέσα σε εσωτερικούς χώρους και τα οποία μπορούν να δράσουν ως «χώροι αποθήκευσης» των πτητικών και ημιπτητικών οργανικών ρυπαντών που βρίσκονται στην αέρια φάση. Τέτοια υλικά (επιφάνειες) είναι οι τοίχοι, οι επιφάνειες βινυλίου και οι μοκέτες. Όταν η προσρόφηση σε αυτές τις επιφάνειες είναι διαδικασία αντιστρεπτή, οι παραπάνω ενώσεις μπορούν να εισέλθουν εκ νέου στην αέρια φάση, μέσω της εκρόφησης, μεταβάλλοντας τις συγκεντρώσεις τους στην εσωτερική ατμόσφαιρα των χώρων.

Επειδή τα περισσότερα κτίρια έχουν υψηλό λόγο επιφάνειας/όγκου, η προσρόφηση και εκρόφηση των εσωτερικών ρυπαντών από τις επιφάνειες των υλικών που βρίσκονται μέσα στα κτίρια, μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τη δυναμική συμπεριφορά τους σε εσωτερικούς χώρους (Van Loy et al., 2001).

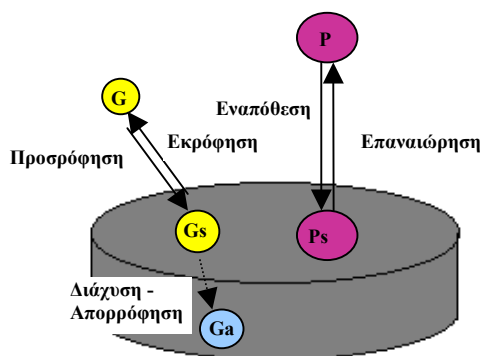
Έτσι οι επιφάνειες που υπάρχουν σε κάποιο εσωτερικό χώρο μπορούν να δράσουν ως **ρυθμιστές** της συγκέντρωσης κάποιου ρυπαντή στο χώρο αυτό, στις περιπτώσεις της αντιστρεπτής προσρόφησης, αφού η εισροή τους στην αέρια φάση μπορεί να συμβεί ακόμη και μετά τον περιορισμό ή την απομάκρυνση της πηγής εκπομπής τους (Van Loy et al., 2001).

Συνεπώς ένα σημαντικό στοιχείο είναι το κατά πόσον η κατανομή μίας ουσίας είναι αντιστρεπτή ή μη διαδικασία. Ενώ τα περισσότερα πειράματα σε θαλάμους προσομοίωσης αποδέχονται την αντιστρεψιμότητα, ωστόσο κάποιες ουσίες μπορεί να κατανέμονται με μη αντιστρεπτό τρόπο επάνω στις επιφάνειες (Bennett and Furtaw, 2004). Επίσης δεν έχει αποδειχθεί το κατά πόσον μία χημική ουσία κατανέμεται κυρίως στην επιφάνεια κάποιου υλικού ή διαχέεται στους πόρους και στο κύριο σώμα του υλικού. Επί πλέον σε πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί σε θαλάμους προσομοίωσης έχει δειχθεί ότι η κατανομή και η διάχυση μπορεί να συμβαίνουν σε

διαφορετικές χρονικές κλίμακες, με την κατανομή να λαμβάνει χώρα σε σύντομο χρονικό διάστημα, ενώ τη διάχυση να είναι πιο αργή διαδικασία.

Εκτός από τις ενώσεις στην αέρια φάση, ενώσεις που βρίσκονται προσκολλημένες στα σωματίδια της ατμόσφαιρας των εσωτερικών χώρων, εναποτίθενται στις εσωτερικές επιφάνειες, αφού η σωματιδιακή φάση ευνοεί την διαδικασία της εναπόθεσης. Η εκ νέου μεταφορά των ενώσεων αυτών στην ατμόσφαιρα λαμβάνει χώρα μέσω της διαδικασίας επαναιώρησης των σωματιδίων από τις επιφάνειες στις οποίες είχαν εναποτεθεί (Bennett and Furtaw, 2004). Η διαδικασία της εναπόθεσης είναι ιδιαίτερα σημαντική κυρίως σε επιφάνειες που καλύπτονται από μοκέτες.

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ επιφάνειας και ρυπαντή στην αέρια και σωματιδιακή φάση, εικονίζονται στο σχήμα 2.4-1.



Σχήμα 2.4-1 Σχηματική απεικόνιση των αλληλεπιδράσεων των εσωτερικών ρυπαντών σε αέρια και σωματιδιακή φάση με τις επιφάνειες εσωτερικών χώρων.

Η αλληλεπίδραση των πτητικών και ημιπτητικών οργανικών ενώσεων σε τοίχους, υλικά από βινύλιο και μοκέτες έχει μελετηθεί σε θαλάμους προσομοίωσης και έχει προσδιοριστεί ο συντελεστής κατανομής τους μεταξύ επιφάνειας και ατμόσφαιρας. Στη συνέχεια δίνονται οι εξισώσεις που περιγράφουν την κατανομή αυτή, με βάση τα στοιχεία που συγκεντρώθηκαν και μελετήθηκαν από τους Bennett and Furtaw, (2004).

Για πορώδεις επιφάνειες όπως είναι οι τοίχοι, ο συντελεστής κατανομής περιγράφεται από την εξίσωση 2.4-1:

$$K_{wa} = \frac{K_s/K_d}{d_w} = 10^{2,93-0,31\log VP} \quad (\text{Εξίσ. 2.4-1})$$

όπου, K_{wa} είναι ο συντελεστής κατανομής της ένωσης μεταξύ τοίχου-ατμόσφαιρας, K_s είναι ο συντελεστής προσρόφησης, K_d ο συντελεστής εκρόφησης, d_w το πάχος της επιφάνειας, όπου συμβαίνει η προσρόφηση και VP η τάση ατμών της ένωσης.

Στην περίπτωση μη διαπερατής επιφάνειας, όπως είναι οι επιφάνειες βινυλίου, ο αντίστοιχος συντελεστής K_{va} περιγράφεται από την εξίσωση 2.4-2,

$$K_{va} = \frac{K_s/K_d}{d_v} = 10^{5,2-0,68\log VP} \quad (\text{Εξίσ. 2.4-2})$$

όπου d_v το πάχος του υλικού.

Τέλος ο συντελεστής κατανομής μεταξύ μοκέτας-ατμόσφαιρας K_{ca} , περιγράφεται από την εξίσωση 2.4-3.

$$K_{ca} = \frac{K_s/K_d}{d_w} = 10^{3,82-0,62\log VP} \quad (\text{Εξίσ. 2.4-3})$$

Όπως φαίνεται σε κάθε περίπτωση, υπάρχει άμεση εξάρτηση του συντελεστή κατανομής K και της τάσης ατμών της ένωσης (VP). Έτσι για ενώσεις με μικρότερη τάση ατμών ο αντίστοιχος συντελεστής είναι υψηλότερος και συνεπώς αυτές θα συγκρατούνται περισσότερο ισχυρά από την επιφάνεια στην οποία έχουν προσροφηθεί.

Η μεταφορά μάζας μίας ουσίας από κάποια επιφάνεια προς την ατμόσφαιρα καθορίζεται από την διαφορά της τάσης διαφυγής (f) στα δύο αυτά μέσα (ατμόσφαιρα και επιφάνειες), από την κίνηση του αέρα στον εσωτερικό χώρο, την αντίσταση μεταφοράς μέσω του αέρα και την αντίσταση μεταφοράς μέσω της επιφάνειας (Bennett and Furtaw, 2004).

Στην περίπτωση ημιπτητικών, μη πολικών οργανικών ενώσεων, υψηλού μοριακού βάρους, όπως είναι τα PCBs και οι ΠΑΥ, η αλληλεπίδρασή τους με τις επιφάνειες εσωτερικών χώρων είναι περισσότερο αποτέλεσμα φυσικής προσρόφησης, παρά χημικών αλληλεπιδράσεων (Van Loy et al., 2001).

2.4.2.2 Ρυθμός αερισμού

Ο αέρας του εξωτερικού χώρου μπορεί να εισέλθει σε κάποιο κτίριο μέσω της διείσδυσης, του φυσικού αερισμού και του μηχανικού αερισμού. Κατά τη διαδικασία που είναι γνωστή ως διείσδυση, ο εξωτερικός αέρας εισέρχεται σε ένα κτίριο από ανοίγματα και σχισμές που υπάρχουν σε τοίχους, πατώματα, οροφές ή γύρω από πόρτες και παράθυρα. Κατά τη διαδικασία του φυσικού αερισμού, ο αέρας κινείται μέσα από ανοικτά παράθυρα ή πόρτες. Η κίνηση του αέρα, τόσο κατά τη διείσδυση όσο και κατά τον φυσικό αερισμό, προκαλείται από τη διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ εσωτερικού και εξωτερικού χώρου και από τον άνεμο. Τέλος, υπάρχει ένας αριθμός μηχανικών συσκευών αερισμού με εξαεριστήρες, οι οποίοι απομακρύνουν τον εσωτερικό αέρα και κατανέμουν φιλτραρισμένο εξωτερικό αέρα σε συγκεκριμένους χώρους ενός κτιρίου. Ο ρυθμός με τον οποίο ο εξωτερικός αέρας αντικαθιστά τον εσωτερικό περιγράφεται ως ρυθμός ανταλλαγής αέρα ή ρυθμός αερισμού και μετριέται σε ανταλλαγές αέρα ανά ώρα (air changes per hour, *ach*).

Ο ρυθμός αερισμού κάποιου εσωτερικού χώρου καθορίζει σημαντικά την ατμοσφαιρική συγκέντρωση ενός ρυπαντή στο χώρο αυτό. Γενικά και αν δεν ληφθεί υπόψη η αλληλεπίδραση του ρυπαντή με τις επιφάνειες του χώρου, καθώς και η χημική αντίδρασή του με άλλες ενώσεις, τότε η συγκέντρωσή του θα καθορίζεται από τον ρυθμό εκπομπής του ρυπαντή στον εσωτερικό χώρο και τον ρυθμό αερισμού σύμφωνα με την εξίσωση 2.4-4 [1]:

$$\text{Συγκέντρωση (mg m}^{-3}\text{)} = \text{Ρυθμός εκπομπής (mg h}^{-1}\text{)} / \text{Ρυθμός αερισμού (m}^3 \text{h}^{-1}\text{)} \quad (\text{Εξίσ. 2.4-4})$$

Ο ρυθμός εκπομπής καθορίζεται από τον παράγοντα εκπομπής ($\text{mg m}^{-2}\text{h}^{-1}$) επί την επιφάνεια της πηγής (m^2).

Παρόλο που ο πιο αποδοτικός τρόπος για την μείωση της συγκέντρωσης ενός ρυπαντή σε εσωτερικούς χώρους είναι ο έλεγχος (απομάκρυνση ή περιορισμός) της πηγής εκπομπής του, σε πολλές περιπτώσεις ο αερισμός των εσωτερικών χώρων είναι η κύρια μέθοδος που χρησιμοποιείται σε μεγάλα κτίρια (π.χ. γραφεία), ώστε να επιτευχθεί μείωση της συγκέντρωσης των εσωτερικών ρυπαντών [1].

Γενικά, ο ρυθμός αερισμού διαφέρει σημαντικά μεταξύ κτιρίων παρόμοιας χρήσης (π.χ. κτίρια γραφείων), καθώς και μεταξύ δωματίων, ορόφων ή ζωνών μέσα στο ίδιο κτίριο.

2.4.2.3 Χημική δραστηριότητα ρυπαντή (αντίδραση με ρίζες OH)

Οι ρίζες OH αντιδρούν με τις περισσότερες ενώσεις στην αέρια φάση και ουσιαστικά καθορίζουν το γίνεσθαι τους στην ατμόσφαιρα (Finlayson-Pitts and Pitts, 1996). Για το λόγο αυτό οι συγκεντρώσεις των ριζών υδροξυλίου σε εξωτερικούς χώρους έχουν γίνει το αντικείμενο πολλών ερευνών. Αντίθετα, η παρουσία ριζών υδροξυλίου σε εσωτερικούς χώρους δεν έχει μελετηθεί επαρκώς. Γενικά έχει προταθεί ότι η μεταφορά από τον εξωτερικό προς τον εσωτερικό χώρο είναι η μόνη πηγή των εσωτερικών ριζών OH. Με βάση την παραπάνω παραδοχή και λαμβάνοντας υπόψη την υψηλή δραστηριότητά τους, οι συγκεντρώσεις των ριζών OH σε εσωτερικούς χώρους αναμένεται να είναι ασήμαντες.

Παρόλα αυτά, στην πρόσφατη μελέτη των Sarwar et al., (2002), υπολογίστηκε με τη χρήση μοντέλων ότι οι συγκεντρώσεις των ριζών υδροξυλίου σε εσωτερικούς χώρους είναι μεν χαμηλότερες από τις τυπικές τιμές συγκεντρώσεων στον εξωτερικό χώρο αστικών περιοχών κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, ωστόσο μπορεί να είναι παρόμοιες έως και υψηλότερες από τις αντίστοιχες τυπικές τιμές εξωτερικού χώρου κατά τη διάρκεια της νύχτας. Στο συγκεκριμένο μοντέλο χρησιμοποιήθηκαν διάφορα σενάρια και καθορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των ριζών OH για διάφορες τιμές ρυθμού αερισμού και συγκεντρώσεις εξωτερικών ρυπαντών. Από τα αποτελέσματα φάνηκε ότι οι συγκεντρώσεις των ριζών OH σε εσωτερικούς χώρους αυξάνονταν μη-γραμμικά με την αύξηση της συγκέντρωσης του όζοντος στον εξωτερικό χώρο, την αύξηση του ρυθμού αερισμού και τον εσωτερικό ρυθμό εκπομπής αλκενίων, ενώ μειώνονταν με την αύξηση της συγκέντρωσης των NO στον εξωτερικό χώρο. Γενικά η παραγωγή ριζών υδροξυλίου στους εσωτερικούς χώρους καθορίζονταν κυρίως από την αντίδραση των αλκενίων με το όζον και του NO με τις ρίζες HO₂. Η συγκέντρωση των ριζών OH σε εσωτερικούς χώρους, η οποία θεωρήθηκε ως η πιο ενδεικτική, ήταν $1,1 \times 10^5$ molecules cm⁻³.

Σε ό,τι αφορά την αντίδραση των ριζών υδροξυλίου με τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια, αυτή αποτελεί, όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 2.3.3, την κυριότερη διεργασία καταστροφής των PCBs στην αέρια φάση. Η ταχύτητα της αντίδρασης ενός μέλους των PCBs με τις ρίζες υδροξυλίου δίνεται από την εξίσωση 2.4-5:

$$-\frac{d[PCB_x]}{dt} = K_{OH_x} [PCB_x]_o [OH] \quad (\text{Εξίσ. 2.4-5})$$

όπου K_{OH_x} είναι η ταχύτητα αντίδρασης του μέλους x με τις ρίζες OH, ενώ $[PCB_x]_o$ και $[OH]$, είναι οι συγκεντρώσεις του συγκεκριμένου μέλους x και των ριζών πριν την έναρξη της αντίδρασης.

Αν υποθέσουμε ότι η συγκέντρωση των ριζών OH παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, τότε η αντίδραση θεωρείται ψευδο-πρώτης τάξεως και η ταχύτητά της δίνεται από την εξίσωση 2.4-6:

$$-\frac{d[PCB_x]}{dt} = K' [PCB_x]_o \quad (\text{Εξίσ. 2.4-6})$$

όπου
$$K' = K_{OH_x} \cdot [OH] \quad (\text{Εξίσ. 2.4-7})$$

Ολοκληρώνοντας τη σχέση ως προς το χρόνο λαμβάνεται η εξίσωση

$$\ln[PCB_x] = -K' \cdot t + \ln[PCB_x]_o \quad (\text{Εξίσ. 2.4-8})$$

όπου $[PCB_x]_o$ είναι η αρχική συγκέντρωση του x μέλους πριν την έναρξη της αντίδρασης και $[PCB_x]$ η συγκέντρωσή του μετά από χρόνο t.

Ο βαθμός χλωρίωσης κάθε μέλους φάνηκε ότι επηρεάζει την ταχύτητα αντίδρασής του με τις ρίζες υδροξυλίου, τόσο σε μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε θαλάμους προσομοίωσης (Atkinson et al., 1987b), όσο και σε μελέτες πεδίου (Mandalakis et al., 2003). Πιο συγκεκριμένα στις μελέτες σε θαλάμους προσομοίωσης φαίνεται ότι για κάθε άτομο Cl που προστίθεται στο μόριο του διφαινυλίου, η ταχύτητα της αντίδρασης θα μειώνεται κατά 29% περίπου.

Επίσης στη μελέτη πεδίου, των Mandalakis et al., (2003) υπολογίστηκε ότι η εξίσωση που περιγράφει την μεταβολή της σταθεράς ταχύτητας των PCBs σε σχέση με το βαθμό χλωρίωσης (N_{Cl_x}) είναι:

$$K_{OHx} = -0,25 \cdot N_{Clx} + 2,12 \quad (\text{Εξίσ. 2.4-9})$$

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι είναι πιθανόν η αντίδραση των PCBs με τις ρίζες OH να συνεισφέρει στη μείωση των συγκεντρώσεων των εν λόγω ενώσεων στην ατμόσφαιρα εσωτερικών χώρων.

2.4.3 Δευτερογενείς πηγές εκπομπής PCBs σε εσωτερικούς χώρους

Όπως αναφέρθηκε οι επιφάνειες των εσωτερικών χώρων μπορούν να δράσουν ως ρυθμιστές της συγκέντρωσης ημιπτητικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα των χώρων αυτών. Σε περιπτώσεις όπου η εκπομπή PCBs σε εσωτερικούς χώρους ήταν συνεχής,

η προσρόφηση ή/και εναπόθεσή τους σε επιφάνειες, όπως οι τοίχοι, τα πατώματα, επιφάνειες εργασίες, κ.τ.λ., είχε ως αποτέλεσμα την ρύπανση των επιφανειών αυτών.

Η διαδικασία αυτή τείνει να μειώσει τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις μέχρι να αποκατασταθεί μία σταθερή κατάσταση (Mackay and Paterson, 1983). Από εκεί και έπειτα λαμβάνει χώρα μία συνεχής δευτερογενής εκπομπή των PCBs, καθώς συμβαίνει εκρόφηση ή επαναιώρησή τους από τις επιφάνειες. Συνεπώς η εκρόφηση και η επαναιώρηση των PCBs, δημιουργεί **δευτερογενή ρύπανση**, η οποία με τη σειρά της προκαλεί μία σταθερή ρύπανση της ατμόσφαιρας του ίδιου χώρου (Gabrio et al., 2000; Vorhees et al., 1997).

Έχει αναφερθεί ότι οι συγκεντρώσεις των PCBs σε εσωτερικούς χώρους μπορεί να παραμένουν αυξημένες ακόμη και μετά τον καθαρισμό του κτιρίου (απομάκρυνση της πρωτογενούς πηγής εκπομπής), λόγω της εξάτμισης των PCBs από τέτοιου είδους επιφάνειες (Wallace et al., 1996; Michaud et al., 1994; Benthe et al., 1992).

Οι συγκεντρώσεις σε επιφάνειες κτιρίων έχουν προσδιορισθεί σε διάφορες μελέτες. Έτσι σε μελέτη που έγινε σε δημόσια κτίρια στη Minnesota των Η.Π.Α., η μέση συγκέντρωση PCBs στις επιφάνειες κτιρίων χωρίς μετασχηματιστές ήταν $0,17 \mu\text{g}/100\text{cm}^2$ και σε κτίρια με μετασχηματιστές ήταν $0,23 \mu\text{g}/100\text{cm}^2$ (Oatman and Roy, 1986). Επίσης σε μελέτη που έγινε σε δημόσιο κτίριο, στη Γερμανία (Benthe et al., 1992) αναφέρεται ως ενδεικτική συγκέντρωση στις επιφάνειες του κτιρίου η τιμή $2,34 \mu\text{g}/100\text{cm}^2$.

Στον πίνακα 2.4-3 παρουσιάζονται τα πιο σημαντικά ατυχήματα που συνέβησαν στις Η.Π.Α. και περιελάμβαναν πυρκαγιές σε μετασχηματιστές και πυκνωτές, καθώς και οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις PCBs που ανιχνεύθηκαν στις επιφάνειες των κτιρίων.

Κτίριο, τοποθεσία	Πηγή PCBs	Συγκέντρωση ($\mu\text{g}/100\text{cm}^2$)	Αναφορά
Δημοτικό Σχολείο, Cincinnati	Υπερθέρμανση πυκνωτή που περιείχε Aroclor 1254	<0,5-7.200	Des Rosiers, 1987; NIOSH, 1981
Κτίριο, Tulsa	Μετασχηματιστής που περιείχε Aroclor 1260	0,20-0,92	NIOSH, 1986b
Εμπορικό κέντρο, San Francisco	Μετασχηματιστής που περιείχε Aroclor 1242 (50 γαλλόνια εκτέθηκαν σε πυρκαγιά)	0,73	Gravitz et al., 1983; Milby et al., 1985; Stephens, 1986
Κτίριο Γραφείων, Santa Fe	Μετασχηματιστής με Askarel	190-280.000	NAS, 1988; NIOSH, 1986
Χυτήριο, Πενσυλβανία	Πυκνωτής που περιείχε Aroclor 1242	2.000-44.100	LaGoy and Garret, 1993

Πίνακας 2.4-3 Τα μεγαλύτερα ατυχήματα με PCBs στις Η.Π.Α. και τα αντίστοιχα επίπεδα PCBs στις επιφάνειες των ρυπασμένων κτιρίων (Michaud et al., 1994)

2.4.4 Ρυθμίσεις για τις συγκεντρώσεις των PCBs σε εσωτερικούς χώρους

Παρά την ύπαρξη ορίων και στάνταρ για τα ανώτερα επίπεδα PCBs στο νερό και στα διάφορα είδη διατροφής, δεν υπάρχουν όρια και οδηγίες γενικώς αποδεκτά για τα ανώτερα επίπεδα PCBs στην ατμόσφαιρα και στις επιφάνειες εσωτερικών χώρων (Oatman and Roy, 1986).

Σε ό,τι αφορά τις ρυθμίσεις σχετικά με τις ανώτερες επιτρεπτές τιμές συγκέντρωσης των PCBs στην **ατμόσφαιρα** εσωτερικών χώρων, υπάρχουν αρκετές διαφοροποιήσεις από κράτος σε κράτος. Μερικές από τις ρυθμίσεις αυτές σε Η.Π.Α., Γερμανία, Ελβετία και Ελλάδα αναφέρονται παρακάτω.

Η.Π.Α.

- Η διεύθυνση Επαγγελματικής Ασφάλειας και Υγείας (Occupational Safety & Health Administration, *OSHA*) των Ηνωμένων Πολιτειών καθορίζει ως ανώτατη επιτρεπτή συγκέντρωση πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (περίπου 54% κ.β. σε χλώριο) (Permissible Exposure Limit “PEL”), για άτομο που βρίσκεται σε επαγγελματικό χώρο για 8-10 ώρες την ημέρα ή 40 ώρες την εβδομάδα, τα **500 $\mu\text{g m}^{-3}$** (Erickson, 1997).
- Το Εθνικό Ινστιτούτο Επαγγελματικής Ασφάλειας και Υγείας (National Institute of Occupational Safety & Health, *NIOSH*) των Ηνωμένων Πολιτειών προτείνει ως οριακή συγκέντρωση έκθεσης (Recommended Exposure Limit “REL”) το **1 $\mu\text{g m}^{-3}$** (Erickson, 1997).

Γερμανία

Στη Γερμανία εξεδώθηκε το 1990, σχέδιο διαβάθμισης για την εξυγίανση ρυπασμένων κτιρίων το οποίο συνοπτικά έχει ως εξής (Benthe et al., 1992):

- Περίπτωση Άμεσης Επέμβασης (“guide value for intervention”): συγκέντρωση άνω των **3 $\mu\text{g m}^{-3}$** .
Σαν άμεσα μέτρα που πρέπει να ληφθούν είναι οι αναλύσεις και η κατάρτιση προγράμματος εξυγίανσης η οποία πρέπει να γίνει αμέσως.
- Συγκέντρωση κάτω των **3 $\mu\text{g m}^{-3}$** .
Στην περίπτωση αυτή απαιτούνται μέτρα εξυγίανσης. Σε αυτά συμπεριλαμβάνονται: αναζήτηση πηγής και άμεση απομάκρυνσή της, ενδιάμεσοι τακτικοί και λεπτομερείς καθαρισμοί των χώρων με ειδικές

μεθόδους και επαναλαμβανόμενοι τακτικοί αερισμοί. Στόχος της εξυγίανσης θεωρείται η μείωση της συγκέντρωσης κάτω από $0,3 \mu\text{g m}^{-3}$.

- Τιμή Στόχος (Target Value ή RWI): συγκέντρωση κάτω από **$0,3 \mu\text{g m}^{-3}$** .
Οι τιμές αυτές είναι ανεκτές μακροπρόθεσμα, πρέπει όμως να συνεχίζονται οι προσπάθειες μείωσης με συνεχείς απομακρύνσεις της σκόνης (π.χ. υγρό καθάρισμα των επιφανειών) και αερισμό. Τελικός στόχος είναι η μείωση των τιμών συγκέντρωσης σε παρόμοιες με αυτές του υπαίθριου χώρου.

Ελβετία

- Για δημόσια κτίρια, όπως σχολεία και γραφεία (μέσος χρόνος παραμονής 8 ώρες/ημέρα), οι ελβετικές αρχές έχουν ορίσει ως μέγιστη ανεκτή ατμοσφαιρική συγκέντρωση τα **$6 \mu\text{g m}^{-3}$** (Kohler et al., 2002).
- Για κατοικίες, όπου ο μέσος χρόνος παραμονής είναι πολύ μεγαλύτερος, μέγιστη ανεκτή συγκέντρωση θεωρείται η τιμή **$2 \mu\text{g m}^{-3}$** (Kohler et al., 2002).

Ελλάδα

- Στην Ελλάδα σύμφωνα με το {Π.Δ. -90/99 (Φ.Ε.Κ. -94/A/1999)}, ορίζεται ως **οριακή τιμή έκθεσης για τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια** με ποσοστό χλωρίου έως 54%, η τιμή **$500 \mu\text{g m}^{-3}$** . Το διάταγμα αυτό καθορίζει τις οριακές τιμές έκθεσης και τις ανώτατες οριακές τιμές των εργαζομένων σε ορισμένους χημικούς παράγοντες κατά τη διάρκεια της εργασίας, σύμφωνα με τις κοινοτικές οδηγίες 91/322/ΕΟΚ και 96/94/ΕΚ. Συνεπώς η οριακή τιμή που αναφέρει για τα PCBs ισχύει σε χώρους παραγωγής ή χρήσης τους και δεν αποτελεί κριτήριο για εσωτερικούς μη βιομηχανικούς χώρους.

Σε ό,τι αφορά τις ανώτερες επιτρεπτές συγκεντρώσεις στις **εσωτερικές επιφάνειες** δημοσίων κτιρίων, αυτές έχουν υπολογισθεί σε διάφορες μελέτες και με διαφορετικούς τρόπους. Οι μελέτες αυτές αφορούσαν τον καθορισμό κριτηρίων (στάνταρ) για την ασφαλή επαναχρησιμοποίηση κτιρίων (re-entry criteria) που είχαν ρυπανθεί με PCBs λόγω κάποιου ατυχήματος, Κάποιες από τις τιμές αυτές, οι σχετικές αναφορές και το κτίριο που αυτές εφαρμόστηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα 2.4-4 (στον πίνακα αυτό παρουσιάζονται και τα αντίστοιχα κριτήρια για τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις όπως αυτές καθορίστηκαν στο κάθε συμβάν).

Κτίριο, τοποθεσία	Κριτήρια PCB		Αναφορά
	Επιφάνειες ($\mu\text{g}/100\text{cm}^2$)	Ατμόσφαιρα ($\mu\text{g m}^{-3}$)	
Δημοτικό Σχολείο, Cincinnati	0,5		NIOSH, 1981
Κτίριο Γραφείων, Binghamton	1,0	1,0	Kim and Hawley, 1985
Κτίριο εμπορικών καταστημάτων, Βοστώνη	0,5	0,5	NIOSH, 1987
Εμπορικό κέντρο, San Francisco	0,6 ^a	0,2 ^b	^a Kim and Hawley, 1985 ^b CDHS, 1983
Χυτήριο, Πενσυλβανία	10	1	LaGoy and Garrett, 1993
	7,5	0,1	Michaud et al., 1994

Πίνακας 2.4-4 Κριτήρια επανεισόδου για επιφάνειες και ατμόσφαιρα σε ρυπασμένα από PCBs κτίρια (Michaud et al., 1994)

2.5 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ PCBs

2.5.1 Γενικά συμπτώματα και καρκινογένεση

Οι περισσότερες γνώσεις που έχουμε σχετικά με την τοξικότητα των PCBs προέρχονται από μελέτες σε πειραματόζωα και σε ανθρώπους που έχουν εκτεθεί σε υψηλές συγκεντρώσεις σε χώρους εργασίας ή από κάποιο ατύχημα. Έτσι η έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις PCBs μετά το ατύχημα στο Yusho της Ιαπωνίας (1968), σύμφωνα με διάφορες μελέτες είχε ως αποτέλεσμα δερματικές παθήσεις και χλωρακμή, παθήσεις της όρασης, ποικίλα νευρολογικά προβλήματα όπως πονοκέφαλοι, μούδιασμα και καταπόνηση, αναπνευστικά προβλήματα όπως χρόνια βρογχίτιδα, επίσης καταστροφή του ήπατος, υπεργλυκεριδαμία, ενδοκρινολογικά προβλήματα, προβλήματα στην αναπαραγωγικότητα, όπως γεννήσεις ελλειποβαρών βρεφών, αυξημένα επίπεδα PCBs στον ορό του αίματος και στον λιπώδη ιστό και τέλος προβλήματα στο ανοσοποιητικό σύστημα (Safe, 1984). Πολλά από τα παραπάνω συμπτώματα παρατηρήθηκαν επίσης και στο ατύχημα δηλητηρίασης με PCBs που συνέβηκε στο Yu-Cheng (1979) της Ταϊβάν, ωστόσο μόνο μερικά από αυτά έχουν παρατηρηθεί σε εργαζόμενους που εκτέθηκαν επαγγελματικά (Safe, 1984). Πιθανόν οι διαφορές που παρατηρήθηκαν στα συμπτώματα μεταξύ των δύο αυτών εκτιθέμενων πληθυσμών να οφείλονται σε διάφορους παράγοντες, όπως η διάρκεια και ο τρόπος έκθεσης. Για τους μεν εργαζόμενους η έκθεση είναι μακροχρόνια μέσω δερματικής απορρόφησης και εισπνοής, για τους εκτιθέμενους στις συνθήκες του ατυχήματος του Yusho και της Yu-Cheng, η έκθεση ήταν σύντομης χρονικής διάρκειας και έλαβε χώρα μέσω του στόματος (Safe, 1984). Η επαγγελματική έκθεση έχει συνδεθεί με δερματικούς ερεθισμούς, όπως ακμή και εξανθήματα, τα οποία σε σοβαρές περιπτώσεις μπορεί να περιλαμβάνουν χλωρακμή και μη φυσιολογικά τεστ ηπατικής λειτουργίας.

Επίσης ένα σημαντικό τοξικολογικό χαρακτηριστικό των PCBs είναι η δράση τους ως Αποδιοργανωτές του Ενδοκρινικού Συστήματος ΑΕΣ (endocrine disruptors). Οι ενώσεις που χαρακτηρίζονται ως ΑΕΣ έχουν δομές που μοιάζουν με διάφορες ορμόνες και έτσι ξεγελούν τον υποδοχέα τους, παίρνουν τη θέση της αντίστοιχης ορμόνης και αποδιοργανώνουν την ορμονική λειτουργία των οργανισμών.

Ωστόσο η τοξικότητα των PCBs έχει επικεντρωθεί κυρίως στο εάν αυτά προκαλούν καρκίνο ή όχι. Η πρώτη μελέτη που έδειξε ότι τα PCBs προκαλούν καρκίνο σε ζώα δημοσιεύτηκε το 1973. Από τότε διάφορες άλλες μελέτες έχουν

δείξει ότι οι ενώσεις αυτές είναι καρκινογόνες ενώσεις για τα ποντίκια και τους αρουραίους. Ωστόσο μία μελέτη που συμπεριέλαβε 2.500 εργαζόμενους εργοστασίου κατασκευής πυκνωτών για διάστημα 20 ετών στις Η.Π.Α. δεν ανέφερε κάποια ένδειξη αύξησης μορφών καρκίνου σε σχέση με τον γενικό μέσο όρο των κατοίκων των Η.Π.Α. (Brown et al., 1981).

Βασιζόμενη στα παραπάνω ευρήματα η Διεθνής Υπηρεσία Έρευνας Καρκίνου του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (International Agency for Research of Cancer, IARC), καθώς και η Υπηρεσία Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (EPA), κατατάσσει τα PCBs ως **πιθανά καρκινογόνα** (Probable Human Carcinogen –κατηγορία B2). Η κατηγοριοποίηση αυτή βασίζεται σε μελέτες που έχουν διεξαχθεί, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, σε ζώα. Μέχρις στιγμής δεν υπάρχει αδιαμφισβήτητη αναφορά που να κατατάσσει τα PCBs ως καρκινογόνα για τον άνθρωπο.

Τα στοιχεία που παρατίθενται παρακάτω αναφέρονται στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις PCBs σε μία περιοχή και τα αντίστοιχα αναμενόμενα κρούσματα καρκίνου ανά σύνολο κατοίκων της περιοχής αυτής, όπως έχουν δοθεί από την EPA.

<u>Συγκέντρωση στον αέρα</u>	<u>Συχνότητα εμφάνισης καρκίνου</u>
1 $\mu\text{g m}^{-3}$	1:10.000
0,1 $\mu\text{g m}^{-3}$	1:100.000
0,01 $\mu\text{g m}^{-3}$	1:1.000.000

Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας και ο ΟΗΕ έχουν κατατάξει τα PCBs μεταξύ των πλέον επικίνδυνων ενώσεων που έχει συνθέσει και χρησιμοποιήσει ο άνθρωπος.

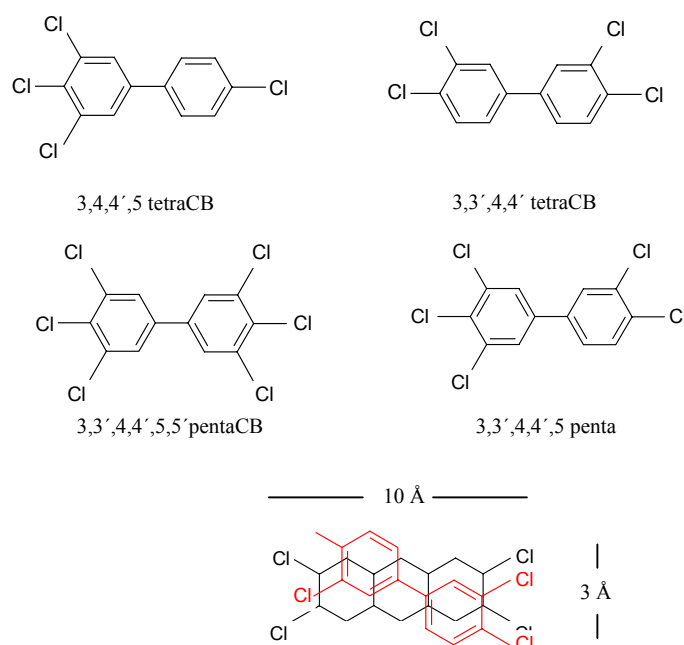
2.5.2 Μέλη με δομές αντίστοιχες των διοξινών (dioxin –like)

Η τοξική δράση των εμπορικών μιγμάτων πιστευόταν ότι οφείλονταν πιθανόν στα πολυχλωριωμένα διβενζοφουράνια που περιέχονταν σε αυτά ως επιμολύνσεις.

Ωστόσο διάφορες έρευνες, έδειξαν ότι η τοξική φύση των εμπορικών μιγμάτων των PCBs μπορεί να συνδέεται με την παρουσία σε αυτά μελών, ιδιαίτερα τοξικών που περιέχουν τέσσερα ή περισσότερα χλώρια στις πάρα- και μέτα- θέσεις του διφαινυλίου και καθόλου χλώρια στις όρθο- θέσεις (Tanabe, 1988). Ανάμεσα στα 209 θεωρητικά μέλη, τα 13 μπορούν να αποκτήσουν ομοεπίπεδη (coplanar) δομή λόγω της μη όρθο υποκατάστασης του διφαινυλίου. Σε αυτήν την ομάδα τρία επίπεδα

μέλη όπως το 3,3',4,4'-τετραχλωροδιφαινύλιο, το 3,3',4,4',5-πενταχλωριωμένοδιφαινύλιο και το 3,3',4,4',5,5'-εξαχλωριωμένο διφαινύλιο είναι κατά προσέγγιση ισοστερεοϊσομερή των ιδιαίτερα τοξικών ενώσεων 2,3,7,8-τετραχλωροδιβενζο-p- διοξίνη και 2,3,4,7,8 – πενταχλωροδιβενζοφουράνιο και έτσι μπορούν να προκαλέσουν παρόμοιες τοξικές και βιολογικές αντιδράσεις με αυτές των διοξινών και των φουρανίων (σχήμα 2.5-1) (Safe, 1984).

Αυτά τα μέλη, τα οποία αποκαλούνται dioxin-like (παρόμοια με διοξίνη) μέλη, παρουσιάζουν την μεγαλύτερη τοξικότητα. Υπάρχουν βάσιμες ενδείξεις ότι η τοξική δράση των PCBs συμβαίνει με τον ίδιο μηχανισμό όπως και αυτή των διοξινών. Ο μηχανισμός αυτός περιλαμβάνει αρχικά τη δημιουργία ενός δεσμού των παραπάνω ενώσεων με τον ίδιο υποδοχέα Ah (υποδοχέας αρωματικών υδρογονανθράκων, ο οποίος είναι μια κυτοσολική πρωτεΐνη που βρίσκεται στους ηπατικούς και εξωηπατικούς ιστούς διαφόρων ζώων), όταν το μόριο των ενώσεων αυτών εισέλθει στο κυτταρόπλασμα. Στη συνέχεια ο υποδοχέας με το μόριο εισέρχονται στον πυρήνα του κυττάρου, όπου σχηματίζει ένα ζεύγος με μία άλλη πρωτεΐνη την ARNT (η οποία είναι η πρωτεΐνη μεταφοράς του AhR), και αυτό το ετεροδιμερές συνδέεται στο DNA προκαλώντας προβλήματα στη μεταγραφή των γονιδίων.



Σχήμα 2.5-1 Ομοεπίπεδα PCBs χωρίς όρθο Cl. Σύγκριση του μεγέθους και του σχήματος του 3,3',4,4'τετραχλωριωμένου διφαινυλίου με αυτό της 2,3,7,8 TCDD (Safe, 1990a)

Η τοξικότητα των PCBs περιγράφεται συνήθως με τη βοήθεια των συντελεστών ισοδύναμης τοξικότητας (Toxicity Equivalency Factor ή TEF). Οι συντελεστές αυτοί δείχνουν πόσο πιο τοξική είναι μία ένωση σε σύγκριση με την 2,3,7,8-TCDD, η οποία θεωρείται η πιο τοξική αρωματική ένωση. Για παράδειγμα ένα μέλος που παρουσιάζει το 1/10 της τοξικότητας της 2,3,7,8-TCDD, θα έχει τιμή TEF 0,1.

Η τιμή του συντελεστή TEF μπορεί να προσδιορισθεί με την πραγματοποίηση κατάλληλων *in vitro* και *in vivo* πειραμάτων. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές TEF για ορισμένα μέλη των PCBs, όπως προσδιορίστηκαν από τους Safe (1990a, 1996), τους Smith et al., (1990) και τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (World Health Organization, WHO) (Ahlborg et al., 1994). Επειδή οι τιμές του συντελεστή TEF που έχουν υπολογιστεί σε διάφορες μελέτες μπορεί να διαφέρουν από 2 έως και 5 τάξεις μεγέθους (π.χ. για το PCB 77), (Ahlborg et al, 1994), η μέθοδος για την εκτίμηση της επικινδυνότητας των PCBs με τη χρήση των συντελεστών TEF θα πρέπει να γίνεται με προσοχή.

Τύπος PCB	Μέλος	No IUPAC	TEF (Safe)	TEF (AHH) (Smith)	TEF (WHO)
Χωρίς όρθο Cl	3,3',4,4' - τέτραCB	77	0,01	0,0027	0,0005
	3,3',4',5' τέτραCB	81	—	0,0000086	
	3,3',4,4',5' πένταCB	126	0,1	0,40	0,1
	3,3',4,4',5,5' έξαCB	169	0,05	0,0016	0,01
Με ένα όρθο Cl	2,3,4,4' τέτραCB	60	—	0,0000085	
	2,3,3',4,4' πένταCB	105	0,001	0,0011	0,0001
	2,3,4,4',5' πένταCB	114	0,0002	0,000095	0,0005
	2,3',4,4',5' πένταCB	118	0,0001	0,0000083	0,0001
	2',3,4,4',5' πένταCB	123	0,00005	0,000024	0,0001
	2,3,3',4,4',5' έξαCB	156	0,0004	0,000046	0,0005
	2,3,3',4,4',5' έξαCB	157	0,0003	0,000135	0,0005
	2,3',4,4',5,5' έξαCB	167	—	0,0000072	0,00001
2,3,3',4,4',5,5' έπταCB	189	—	0,0000085	0,0001	
Με δύο όρθο Cl	2,2',3,3',4,4' έξαCB	128		<0,0000072	
	2,2',3,4,4',5' έξαCB	138		<0,0000072	
	2,3,3',4,4',6' έξαCB	158		<0,0000072	
	2,3,4,4',5,6' έξαCB	166		<0,0000072	
	2,2',3,3',4,4',5' έπταCB	170		0,000016	0,0001
	2,2',3,4,4',5,5' έπταCB	180			0,00001

Πίνακας 2.5-1 Τιμές Συντελεστή Ισοδύναμης Τοξικότητας όπως έχουν δοθεί από τους Safe (1990a,1994), τους Smith et al., (1990) και τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (World Health Organization, WHO) (Ahlborg et al., 1994) (πηγή Erickson, 1997).

Επειδή τα PCBs απαντώνται στο περιβάλλον ως πολύπλοκα μίγματα, αναπτύχθηκε η αρχή του Τοξικού Ισοδυνάμου (Toxic Equivalent, TEQ), για την εκτίμηση της επικινδυνότητας των ουσιών αυτών. Το Τοξικό Ισοδύναμο TEQ, είναι το γινόμενο της συγκέντρωσης ενός μέλους επί τον αντίστοιχο παράγοντα τοξικής ισοδυναμίας. Η τοξικότητα οποιουδήποτε μίγματος λοιπόν, σε σχέση με την τοξικότητα της 2,3,7,8-TCDD, θα προκύπτει από την άθροιση των TEQ κάθε μιας ουσίας χωριστά. Η εκτίμηση της επικινδυνότητας ενός μίγματος ουσιών με τον τρόπο αυτό βασίζεται στην παραδοχή ότι η τοξική δράση κάθε συστατικού του μίγματος είναι προσθετική και δεν λαμβάνεται υπόψη τυχόν συνεργική ή ανταγωνιστική δράση.

2.6 ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΕΚΘΕΣΗ ΣΕ PCBs

2.6.1 PCBs και ανθρώπινα επίπεδα

Τα PCBs τείνουν να συσσωρεύονται στον λιπώδη ιστό του ανθρώπου εξαιτίας των μη-πολικών, λιποφιλικών ιδιοτήτων τους και της ανθεκτικότητάς τους στη βιοχημική αποδόμηση. Τα επίπεδα των ενώσεων αυτών στον άνθρωπο μελετώνται για πάνω από είκοσι χρόνια.

Οι περισσότερες μελέτες που περιγράφουν την τοξικοκινητική συμπεριφορά των PCBs στον άνθρωπο δείχνουν ότι η κινητική τους είναι ποιοτικά αρκετά όμοια με αυτή στα πειραματόζωα. Παρόλα αυτά, οι ρυθμοί μεταβολισμού και έκκρισης φαίνεται να είναι λίγο βραδύτεροι στον άνθρωπο, όπως αυτό φαίνεται από τους μεγαλύτερους χρόνους ημιζωής συγκεκριμένων μελών (4,1-11,3 μήνες για τα PCBs No 99, 105, 138, 153 και 180) (WHO, 2000). Εξαιτίας της κατακράτησης συγκεκριμένων μελών για περισσότερο χρόνο από ό,τι για τα άλλα, το προφίλ των PCBs στο ανθρώπινο λίπος και στο μητρικό γάλα διαφέρει αρκετά από αυτό των εμπορικών μιγμάτων.

Η παρουσία τους στον ομφάλιο λώρο, στον πλακούντα και στον εμβρυϊκό ιστό δείχνουν ότι τα PCBs μπορούν να διαπεράσουν το φράγμα του πλακούντα. Οι συγκεντρώσεις ωστόσο είναι χαμηλότερες από τις αντίστοιχες μητρικές, κυρίως λόγω της μικρότερης συγκέντρωσης λιπιδίων στο αίμα του ομφάλιου λώρου σε σχέση με το μητρικό αίμα. Ωστόσο κατά τη διάρκεια του θηλασμού τα επίπεδα των PCBs στα βρέφη είναι γενικά υψηλότερα από τα αντίστοιχα μητρικά. Μετά τον απογαλακτισμό οι συγκεντρώσεις τους γενικά μειώνονται, κυρίως λόγω της αραίωσης στις αυξανόμενες αποθήκες λίπους.

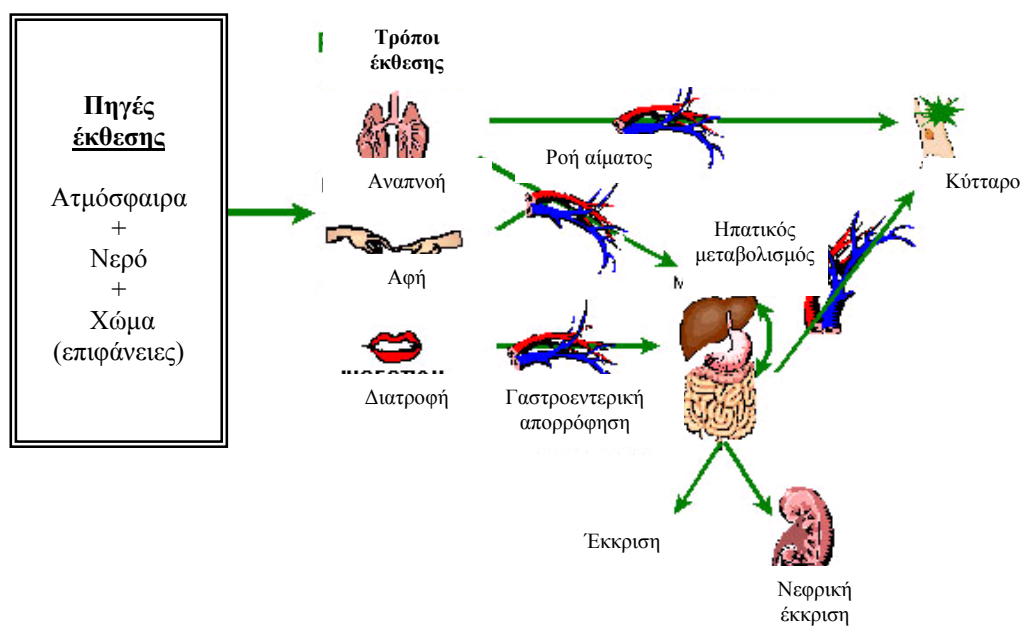
Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας μέσω της Διεθνούς Επιτροπής Έρευνας Καρκίνου έχει προτείνει ως **ανώτατο όριο πρόσληψης PCBs το 1 μg ανά kg βάρους σώματος ημερησίως**. Η ποσότητα αυτή ονομάζεται «ανεκτή ημερήσια δόση» (Tolerable Daily Intake, TDI). Εάν η ημερήσια δόση δεν υπερβεί αυτή την ποσότητα δεν αναμένονται βλαπτικές επιπτώσεις στην υγεία ακόμη και αν η έκθεση διαρκεί εφ' όρου ζωής.

2.6.2 Τρόποι έκθεσης

Ο άνθρωπος προσλαμβάνει τα PCBs κυρίως μέσω της διατροφής, της αναπνευστικής οδού και της δερματικής επαφής. Μετά την απορρόφησή τους, τα PCBs μεταφέρονται με την κυκλοφορία του αίματος στους ιστούς (σχήμα 2.6-1). Η

μεταφορά τους μέσω του αίματος γίνεται με τη βοήθεια λιποπρωτεϊνών. Λόγω του ισχυρά λιπόφιλου χαρακτήρα τους, οι ενώσεις αυτές αποθηκεύονται κυρίως στους ιστούς με μεγάλο ποσοστό λίπους.

Τα PCBs, μη διαθέτοντας δραστικές λειτουργικές ομάδες και όντας μη πολικά μόρια, έχουν πολύ μικρό ρυθμό έκκρισης από τον οργανισμό. Ο μεταβολισμός τους αποτελεί μία σημαντική διαδικασία για τη ρύθμιση και έκκρισή τους. Ο μεταβολισμός γίνεται κυρίως στο ήπαρ, ενώ ακολουθούν κατά σειρά σπουδαιότητας οι νεφροί και τα τοιχώματα του εντέρου. Ο βαθμός και η ταχύτητα του μεταβολισμού είναι μεγαλύτερα για τα μέλη που περιέχουν έως πέντε άτομα χλωρίου στο μόριό τους, μικρότερα για τα έξα- και έπτα- χλωριωμένα μέλη και ελάχιστα για τα όκτα-, έννια- και δέκα χλωριωμένα μέλη. Το πρώτο βήμα του μεταβολισμού περιλαμβάνει υδροξυλίωση και δημιουργία εποξειδίων.



Σχήμα 2.6-1 Πηγές και Τρόποι έκθεσης σε PCBs

2.6.2.1 Διατροφή

Γενικά σε συνθήκες μη επαγγελματικής έκθεσης σε PCBs, η διατροφή είναι η κύρια οδός πρόσληψης των ενώσεων αυτών από τον άνθρωπο (WHO, 2000). Η

απορρόφησή τους από το γαστρεντερικό σύστημα εξαρτάται από τον αριθμό των ατόμων χλωρίου. Μέλη με μικρό αριθμό ατόμων χλωρίου απορροφώνται έως 90%, ενώ μέλη υψηλότερου βαθμού χλωρίωσης απορροφώνται έως 75%.

Σε πρόσφατη μελέτη στο Ηνωμένο Βασίλειο, εκτιμήθηκε ότι το 97% της πρόσληψης των PCBs λαμβάνει χώρα μέσω της διατροφής, ενώ η πρόσληψη μέσω της αναπνοής συνεισφέρει σημαντικά στο υπόλοιπο 3% (Duarte-Davidson and Jones, 1994). Σε άλλη μελέτη (Marquardt and Schäfer, 1994) αναφέρεται ότι το 90% της συνολικής πρόσληψης οργανοχλωριωμένων ενώσεων οφείλεται στη διατροφή και το υπόλοιπο 10% στην εισπνοή ή/και στην δερματική απορρόφηση.

Ωστόσο εκείνο που φαίνεται σε διάφορες μελέτες είναι μία συνεχή μείωση της συγκέντρωσης των PCBs στα είδη διατροφής. Έτσι, σε μία πρόσφατη μελέτη η ημερήσια πρόσληψη στη Σουηδία υπολογίστηκε ότι είναι 0,05 μg/kg σώματος (στην ποσότητα αυτή το 50% προσλαμβάνεται μέσω της κατανάλωσης ψαριών). Προγενέστερη μελέτη στη Φιλανδία είχε δείξει ότι η πρόσληψη μέσω της διατροφής ήταν πολύ μεγαλύτερη φθάνοντας τα 0,24 μg/kg σώματος. Η μείωση είναι παρόμοια και στη Γερμανία όπου η ημερήσια πρόσληψη έχει εκτιμηθεί να είναι λίγο λιγότερη από 1μg/kg σώματος (WHO, 2000).

Τέλος το υπουργείο Γεωργίας, Αλιείας και Τροφίμων του Ηνωμένου Βασιλείου υπολόγισε ότι το 1992, η μέση ημερήσια πρόσληψη PCBs μέσω της τροφής ήταν 5,6 ng/kg σώματος. Επίσης αν λάβουμε υπόψη μας τα επίπεδα PCBs που έχουν αναφερθεί για το πόσιμο νερό (0,1-0,5 ng/l), τότε για ένα άτομο που καταναλώνει 2 lit νερού την ημέρα, η πρόσληψη θα κυμαίνεται από 0,004-0,02 ng/kg (WHO, 2000).

2.6.2.2 Αναπνοή

Λόγω της σταθερής μείωσης στις συγκεντρώσεις των PCBs στα είδη διατροφής από το 1978, η Υπηρεσία Τοξικών Ουσιών και Καταχώρησης Νοσημάτων των Η.Π.Α. (Agency of Toxic Substances and Disease Registry, *ATSDR*), έχει προτείνει ότι σε πολλές περιπτώσεις η λήψη μέσω εισπνοής μπορεί να υπερβεί την λήψη μέσω διατροφής (Vorhees et al., 1997).

Οι Currado and Harrad (1998), υπολόγισαν ότι η αναπνοή μπορεί να συνεισφέρει από 6 έως και 64% στη συνολική πρόσληψη των ενώσεων αυτών, όταν η πρόσληψη μέσω διατροφής είναι 340 ng ανά άτομο την ημέρα. Στην ίδια μελέτη

πρότειναν ότι εάν τα επίπεδα PCBs στα είδη διατροφής συνεχίζουν να πέφτουν, τότε η σπουδαιότητα της εισπνοής ως οδός πρόσληψής τους, θα αυξηθεί. Η άποψη αυτή ενισχύεται από το γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις PCBs σε εσωτερικούς χώρους είναι γενικά υψηλότερες από ό,τι στους εξωτερικούς χώρους και ότι οι άνθρωποι περνούν περισσότερο χρόνο σε εσωτερικούς χώρους (WHO, 2000).

2.6.2.3 Απορρόφηση μέσω δέρματος

Σε πολλές μελέτες έχει αναφερθεί η δερματική απορρόφηση των PCBs στα ζώα και στον άνθρωπο (Fisher et al., 1989; Surber et al., 1990; Wester et al., 1993). Συνεπώς η δερματική επαφή μπορεί να είναι μία σημαντική οδός της ανθρώπινης έκθεσης σε αυτά (Garner and Matthews, 1998). Σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε αρουραίους βρέθηκε ότι τα μέλη των PCBs δεν απορροφώνται εξίσου από το δέρμα. Η εισχώρηση στο δέρμα μεταβάλλεται αντίστροφα προς το βαθμό χλωρίωσης, δίνοντας ποσοστά από 100% για τα μονοχλωριωμένα διφαινύλια σε χρονικό διάστημα 48 ωρών, έως 30% για τα εξαχλωριωμένα διφαινύλια για το ίδιο διάστημα (Garner and Matthews, 1998).

Η έκθεση που προέρχεται από ρυπασμένες επιφάνειες εσωτερικού χώρου, μπορεί να είναι άμεση ή έμμεση. Άμεση έκθεση μπορεί να λάβει χώρα με δύο τρόπους: α) την δερματική επαφή με τις επιφάνειες και την απορρόφηση των PCBs που έχουν μεταφερθεί στο δέρμα και β) την τυχαία πρόσληψη μέσω του στόματος των ουσιών που έχουν μεταφερθεί στα χέρια κατά την δερματική επαφή με τις ρυπασμένες επιφάνειες, ή και στα τρόφιμα που βρέθηκαν επάνω στις επιφάνειες αυτές. Η έμμεση έκθεση λαμβάνει χώρα μέσω της αναπνοής των PCBs που έχουν εξατμιστεί από τις ρυπασμένες επιφάνειες (Michaud et al., 1994).

Η απορρόφηση των PCBs μέσω δερματικής επαφής με ρυπασμένες επιφάνειες είναι αρκετά περίπλοκο να υπολογιστεί, καθώς επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες όπως ο χρόνος και η ένταση επαφής, τα χαρακτηριστικά απώλειας μέσω του δέρματος, οι ιδιότητες του δέρματος και η επίδραση διαλυτικών μέσων (Schmid et al., 1992).

Μία σημαντική πηγή αβεβαιότητας στην εκτίμηση της πρόσληψης PCBs μέσω του δέρματος είναι ο υπολογισμός της ποσότητας που μεταφέρεται από τις επιφάνειες στο δέρμα λόγω της τυχαίας επαφής (η μεταφορά αυτή λέγεται τυχαία δερματική πρόσληψη PCBs, “dermal pickup”).

Σύμφωνα με την Υπηρεσία Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών, (EPA), σε μία αξιολόγηση της επικινδυνότητας της δερματικής πρόσληψης PCBs και διοξινών από τις εσωτερικές επιφάνειες ενός δημόσιου κτιρίου, το ποσοστό της μεταφοράς των ουσιών από τις επιφάνειες στο δέρμα μέσω της επαφής κυμαίνεται από 0,1 έως 10% (USEPA, 1996a).

Επίσης σύμφωνα με την μελέτη των Michaud et al., (1994) ένα ρεαλιστικό ποσοστό μεταφοράς των PCBs από επιφάνειες στο δέρμα είναι 10%. Το ίδιο ποσοστό μεταφοράς μέσω της δερματικής επαφής αναφέρουν και οι Fingleton et al., (1991). Τέλος οι Slayton et al., (1998) ανέφεραν ότι η καθημερινή δερματική επαφή με πορώδεις επιφάνειες ρυπασμένες με PCBs, οδηγεί σε μεταφορά αυτών σε ένα ποσοστό του 12%. Στην ίδια μελέτη τονίζουν ότι το ποσοστό της δερματικής πρόσληψης των ενώσεων αυτών εξαρτάται από πολλούς παράγοντες μεταξύ αυτών, ο τύπος της επιφάνειας (τραχύς ή λείος, πορώδης ή μη πορώδης), το μέγεθος της επιφανειακής ρύπανσης, το χρονικό διάστημα που υπάρχει η ρύπανση, ο τύπος του εμπορικού μίγματος που την προκάλεσε και η διάρκεια της δερματικής επαφής.

2.6.3 Επίπεδα στο αίμα λόγω ρυπασμένου εσωτερικού χώρου

Διάφορες μελέτες που έχουν γίνει σε άτομα που εργάζονταν σε χώρους ρυπασμένους με PCBs δεν έδειξαν αύξηση των συγκεντρώσεων τους στο αίμα. (Benthe et al., 1992; Hartle, 1988; Burkhardt et al., 1990; Heudorf et al., 1995). Ωστόσο σε μία πιο λεπτομερή μελέτη που διεξήχθη σε σχολεία στη Γερμανία, όπου η ρύπανση ήταν σε πολύ υψηλά επίπεδα ($1.587-10.655 \text{ ng m}^{-3}$), η λήψη PCBs μέσω εισπνοής, είχε ως αποτέλεσμα μία μικρή αύξηση των λιγότερων χλωριωμένων μελών PCB 28, 52 και 101 στο αίμα των δασκάλων που εργάζονταν σε αυτό, αλλά καμία επίδραση στα επίπεδα των πλέον χλωριωμένων μελών, όπως τα PCB 138, 153 και 180 (Gabrio et al., 2000).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3
ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ
ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

3 ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

3.1 ΓΕΝΙΚΑ

Οι Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ), είναι κατά κανόνα προϊόντα της ατελούς καύσης ενώσεων που περιέχουν άνθρακα και υδρογόνο.

Οι ΠΑΥ αποτελούνται από δύο ή περισσότερους συμπυκνωμένους αρωματικούς δακτυλίους σε γραμμική, γωνιακή ή συμπλεγματική διευθέτηση. Οι ιδιότητες των ΠΑΥ, το σχήμα του μορίου τους, το χρώμα τους κ.α., έχουν δώσει σε πολλές περιπτώσεις την εμπειρική ονομασία των ενώσεων αυτών, η οποία χρησιμοποιείται γενικά αντί της συστηματικής ονοματολογίας κατά IUPAC. Η εμπειρική ονομασία των κυριότερων μελών, η δομή, η συντομογραφία, το μοριακό βάρος και κάποιες φυσικοχημικές ιδιότητές τους παρουσιάζονται στον πίνακα 3.1-1.






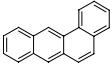
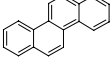
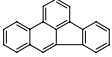
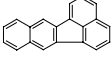
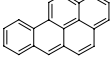

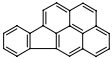
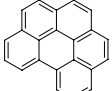
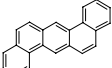

Ορισμένοι ΠΑΥ χαρακτηρίζονται από μεταλλαξιογόνες ή/και καρκινογόνες ιδιότητες (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Σύμφωνα με την Υπηρεσία Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (EPA), 16 μέλη αποτελούν ρύπους άμεσης προτεραιότητας (priority pollutants). Τα μέλη αυτά είναι τα εξής: ναφθαλένιο, ακεναφθυλένιο, ακεναφθένιο, φλουορένιο, φαινανθρένιο, ανθρακένιο, φλουορανθένιο, πυρένιο, βένζο[a]ανθρακένιο, χρυσένιο, βένζο[b]φλουορανθένιο, βένζο[k]φλουορανθένιο, βένζο[a]πυρένιο, διβένζο[a,h]ανθρακένιο, βένζο[ghi]περυλένιο και ίνδενο[1,2,3-cd]πυρένιο.

3.1.1 Πηγές των ΠΑΥ στο περιβάλλον

Οι ΠΑΥ είναι ρύποι ευρέως διαδεδομένοι στο περιβάλλον. Η ύπαρξή τους έχει ταυτοποιηθεί σε όλα τα περιβαλλοντικά δείγματα: ατμόσφαιρα, νερό, ίζημα, έδαφος. Η μεγάλη εύρου παρουσία τους οφείλεται στο ευρύ πλήθος των πηγών εκπομπής τους και στη χημική σταθερότητά τους.

Αν και υπάρχουν φυσικές πηγές εκπομπής των ΠΑΥ στο περιβάλλον, όπως είναι η ηφαιστειακή δραστηριότητα, οι πυρκαγιές δασών (Nikolaou et al., 1984) και η βιοσύνθεση του πλαγκτόν, βακτηρίων και φυτών (Laflamme et al., 1978), οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες είναι εκείνες στις οποίες οφείλεται κατά κύριο λόγο η παρουσία των ΠΑΥ στο περιβάλλον. Οι δραστηριότητες αυτές περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων την βιομηχανία πετρελαίου για την παραγωγή καυσίμων, ή για την παραγωγή της ασφάλτου, την βιομηχανία άνθρακα, την καύση πετρελαίου, άνθρακα,

ξύλου κ.λ.π., την καύση στερεών απορριμμάτων, την βιομηχανία λιπασμάτων, τους κινητήρες καύσης πετρελαίου και βενζίνης, την οικιακή θέρμανση και τον καπνό του τσιγάρου.

Δομή	Όνομασία (Συντομογραφία)	Μοριακό βάρος	Σημείο Τήξης ^a	Σημείο Βρασμού ^b	Logp (torr) 20°C ^c	Διαλυτότητα μg/L ^d
	Φλουορένιο (Fl)	166,23	116	295	-2,72	31.700
	Φαινανθρένιο (Phe)	178,2	101	339	-3,5	1.290
	Ανθρακένιο (An)	178,2	216,2	340	-3,53	73
	Πυρένιο (Py)	202,3	156	360	-4,73	135
	Φλουορανθένιο (Flu)	202,3	111	375	-4,54	260
	Βένζο[a]ανθρακένιο (BaA)	228,3	160	435	-6,02	14
	Χρυσένιο (Chr)	228,3	255	448	-6,06	2
	Βένζο[b]φλουορανθένιο (BbF)	252,33	168	481	-5,22	14 ^e
	Βένζο[k]φλουορανθένιο (BkF)	252,33	217	481	-7,13	4,3 ^e
	Βένζο[a]πυρένιο (BaP)	252,33	175	495	-7,33	0,05
	Βένζο[e]πυρένιο (BeP)	252,31	178,7	493	-7,37	3,8
	Ίνδενο[1,2,3-cd]πυρένιο (IP)	276,34	163	530 ^f	-10 ^e	0,5 ^e
	Βένζο[ghi]περυλένιο (BghiP)	276,34	277	525	-9,35	0,3
	Διβένζο[a,h]ανθρακένιο (DBA)	278,35	267	524	-10 ^e	0,5
	Κορωνένιο (Cor)	300,36	439	590	-12,43	0,1

Πίνακας 3.1-1 Δομή, εμπειρική ονομασία (συντομογραφία), μοριακό βάρος, σημείο τήξης και βρασμού, διαλυτότητα και τάση ατμών των κυριότερων ΠΑΥ.

a,b,d Finlayson – Pitts and Pitts, 2000

c Pankow and Bidleman, 1992, *e*: USEPA, 1987; *f*: ATSDR, 1990

Ανάλογα με την πηγή προέλευσής τους, οι ΠΑΥ μπορούν να διακριθούν σε πυρολυτικής, ορυκτογενούς και βιογενούς προέλευσης.

3.1.1.1 ΠΑΥ πυρολυτικής προέλευσης

Οι ΠΑΥ πυρολυτικής προέλευσης είναι στο μεγαλύτερο ποσοστό τους μέλη με 4 έως 6 αρωματικούς δακτυλίους (Neff, 1979), και χαρακτηρίζονται από την σημαντική αφθονία των μη-υποκατεστημένων έναντι των άλκυλο-υποκατεστημένων μελών (Simoneit, 1984).

Οι πυρολυτικές διαδικασίες διακρίνονται σε φυσικές (πυρκαγιές δασών, εκρήξεις ηφαιστείων κ.α.) και σε ανθρωπογενείς (καύση υπό υψηλές θερμοκρασίες των ορυκτών απολιθωμάτων π.χ. γαιάνθρακα, φυσικού αερίου, πετρελαίου και παραγώγων του, εκπομπές από μηχανές εσωτερικής καύσης, cracking πετρελαίου, αποτέφρωση απορριμμάτων κ.α.) (Mc Veety and Hites, 1988). Η σχετική αφθονία των μη υποκατεστημένων έναντι των άλκυλο υποκατεστημένων μελών εξαρτάται από τη θερμοκρασία καύσης. Έτσι για διεργασίες που λαμβάνουν χώρα υπό υψηλές θερμοκρασίες π.χ. 2.200 °C, (θερμοκρασία χαρακτηριστική της τέλειας καύσης των πετρελαιοειδών), τα μη υποκατεστημένα ομόλογα αποτελούν σχεδόν το 100% του συνόλου των παραγόμενων ΠΑΥ. Αντίθετα σε θερμοκρασίες μεταξύ των 1.100 °C (χαρακτηριστική θερμοκρασία της καύσης ξύλου και γαιανθράκων) και 2.200 °C ή και χαμηλότερες, παρατηρείται η παραγωγή άλκυλο υποκατεστημένων ΠΑΥ, που δεν ξεπερνούν όμως σε αφθονία τα μη υποκατεστημένα ομόλογα (Lee et al., 1977).

3.1.1.2 ΠΑΥ πετρογενούς προέλευσης

Οι ΠΑΥ πετρογενούς προέλευσης είναι κυρίως δι- και τρι-αρωματικά συστήματα (MB <228), με μεγαλύτερη αφθονία των ΠΑΥ που ανήκουν στις σειρές του ναφθαλενίου, του διβενζοθιοφενίου και του φαινανθρενίου, ενώ χαρακτηρίζονται από σημαντική αφθονία των άλκυλο-υποκατεστημένων ομολόγων, έναντι των μη υποκατεστημένων (Laflamme and Hites, 1978).

Στην κατηγορία αυτή οι ενώσεις εκλύονται στην ατμόσφαιρα μετά από διεργασίες ατελούς καύσης πετρελαιοειδών, π.χ. εκπομπές αυτοκινήτων. Στο θαλάσσιο περιβάλλον οι ΠΑΥ πετρογενούς προέλευσης προέρχονται από ατυχήματα πλοίων (Simoneit, 1984). Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι ΠΑΥ που αποτελούν συστατικά του άκαυστου πετρελαίου και των παραγώγων του, ως αποτέλεσμα της

διαγένεσης (π.χ. καύση της οργανικής ύλης σε χαμηλή θερμοκρασία, για μεγάλο χρονικό διάστημα).

3.1.1.3 ΠΑΥ βιογενούς προέλευσης

Χαρακτηριστικά μέλη των ΠΑΥ βιογενούς προέλευσης είναι το ρετένιο, το πιμανθρένιο και το περυλένιο.

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι ΠΑΥ που βρίσκονται σε ιζήματα λιμνών και θαλασσών, και παράγονται από διεργασίες διαγένεσης από πρόδρομες οργανικές ενώσεις, οι οποίες έχουν βιογενή προέλευση. Το ρετένιο και το πιμανθρένιο παράγονται μέσω μιας σειράς διαδοχικών αποκαρβοξυλιώσεων και αφυδρογονώσεων του αβιοτικού και του πιμαρικού οξέος αντίστοιχα.

Το περυλένιο αν και παράγεται και από πυρολυτικές διεργασίες, σχηματίζεται και υπό αναερόβιες διεργασίες στα θαλάσσια ιζήματα. Ο μηχανισμός σχηματισμού του δεν έχει ευκρινώς κατανοηθεί.

3.1.2 Μοριακοί διαγνωστικοί λόγοι

Σε κάποιες περιπτώσεις η ποσότητα συγκεκριμένων μελών μπορεί να χαρακτηρίσει έως ένα βαθμό την πηγή προέλευσής τους. Για παράδειγμα, υψηλές συγκεντρώσεις B[a]P, είναι ένδειξη για καύσεις χαμηλής θερμοκρασίας (Freeman et al., 1990).

Η εξακρίβωση των πηγών προέλευσης των ΠΑΥ στο περιβάλλον, μπορεί να γίνει με τη χρήση των διαγνωστικών λόγων των συγκεντρώσεων επιλεγμένων ενώσεων ΠΑΥ. Τέτοιοι διαγνωστικοί λόγοι είναι οι ακόλουθοι:

1. Ο λόγος (CPAHs/TPAHs), δηλαδή ο λόγος του αθροίσματος των συγκεντρώσεων 9 κυριότερων μη αλκυλιωμένων ΠΑΥ καύσης {(fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(a)fluoranthene, benzo(a)pyrene, indeno(1,2,3-cd)pyrene και benzo(ghi)perylene)}, προς την ολική συγκέντρωση των ΠΑΥ. Ο λόγος αυτός είναι χαρακτηριστικός των μελών που προέρχονται από διαδικασίες καύσης. Τιμές του λόγου ίσες με 0,41, 0,51 και 0,30 είναι χαρακτηριστικές για τα μη καταλυτικά αυτοκίνητα, τα καταλυτικά αυτοκίνητα και τα φορτηγά που χρησιμοποιούν diesel αντίστοιχα (Rogge et al., 1993a).

2. Ο λόγος των μεθυλ-φαινανθρενίων προς το φαινανθρένιο (MP/P). Τιμές από 1-8 υποδεικνύουν εκπομπές από μηχανοκίνητα ή συνεισφορά από άκαυστη ορυκτή οργανική ύλη, ενώ τιμές του λόγου μικρότερες από 1, υποδεικνύουν εκπομπές από διαδικασίες πυρόλυσης, πηγές καύσης σε μεγάλες θερμοκρασίες.
3. Ο λόγος του ανθρακενίου προς το άθροισμα ανθρακενίου και φαινανθρενίου [An/(An+Ph)]. Τιμές του λόγου $< 0,10$ υποδεικνύουν πετρελαϊκή ρύπανση, ενώ τιμές $> 0,10$ υποδεικνύουν την συνεισφορά και κυριαρχία των πυρογενών πηγών (Budzinski et al., 1997).
4. Ο λόγος του φλουαρανθενίου προς το άθροισμα φλουαρανθενίου και πυρενίου [Flu/(Flu+Py)]. Τιμές του λόγου περίπου ίσες με 0,18 υποδηλώνουν συνεισφορά μαζούτ, τιμές περίπου ίσες με 0,36 υποδεικνύουν λάδια οχημάτων, ενώ τιμές ίσες με 0,43 υποδηλώνουν εκπομπές αυτοκινήτων (Sicre et al., 1987). Επίσης τιμές του λόγου ίσες με 0,48 θεωρούνται χαρακτηριστικές για τον καπνό του τσιγάρου (Rogge et al., 1994).
5. Ο λόγος του βένζο[a]ανθρακενίου προς το άθροισμα βένζο[a]ανθρακενίου και χρυσενίου/τριφαινυλίου [BaA/(BaA+CT)]. Τιμές του λόγου περίπου ίσες με 0,16 υποδεικνύουν συνεισφορά μαζούτ (Sicre et al., 1987), τιμές περίπου ίσες με 0,28 συνεισφορά από τον καπνό του τσιγάρου (Rogge et al., 1994), ενώ μεγαλύτερες τιμές πλησίον της τιμής 0,50 υποδεικνύουν συνεισφορά από λιπαντικά οχημάτων (Sicre et al., 1987).
6. Ο λόγος του ίνδενο(1,2,3-cd)πυρενίου προς το άθροισμα του ίνδενο(1,2,3-cd)πυρενίου και βένζο(ghi)περυλενίου [IP/(IP+Bghi)]. Τιμές $< 0,20$ υποδεικνύουν καύση βενζίνης, τιμές μεταξύ 0,20 και 0,50 καύση υγρών καυσίμων, ενώ τιμές $> 0,50$ υποδεικνύουν καύση ξύλου, κάρβουνου ή χόρτου (Sicre et al., 1987).
7. Ο λόγος του 1,7 διμέθυλ-φαινανθρενίου προς το άθροισμα του 1,7 διμέθυλ-φαινανθρενίου και του 2,6 διμέθυλ-φαινανθρενίου [1,7-DMP/(1,7-DMP+2,6-DMP)]. Τιμές του λόγου μεταξύ 0,70 και 0,90 είναι ένδειξη εκπομπής από καύση ξύλου, ενώ τιμές μικρότερες από 0,45 υποδηλώνουν εκπομπές από αυτοκίνητα.

Στον πίνακα 3.1-2 παρουσιάζονται μερικά από τα πιο γνωστά κριτήρια χαρακτηρισμού της προέλευσης των ΠΑΥ.

Διαγνωστικοί λόγοι	Μαζούτ ^α (μέση τιμή±S.E)	Λιπαντικά/Λάδια ^α (μέση τιμή±S.E)	Εκπομπές αυτοκινήτων ^α (μέση τιμή±S.E)	Καπνός τσιγάρου ^β
Fluo/(Fluo +Py)	0,18±0,06	0,36±0,08	0,43±0,08	0,48
BaA/(BaA+Chr/T)	0,16±0,12	0,50	-	0,28
BeP/(BeP+BaP)	0,87±0,10	0,64±0,10	0,53±0,05	-
IP/(IP+BgP)	-	0,25±0,05	0,18±0,03	-

Πίνακας 3.1-2 Καριότεροι διαγνωστικοί λόγοι ΠΑΥ (Kavouras and Stephanou, 2002)

S.E.: τυπικό σφάλμα, ^α Sicre et al., 1987, ^β Rogge et al., 1994

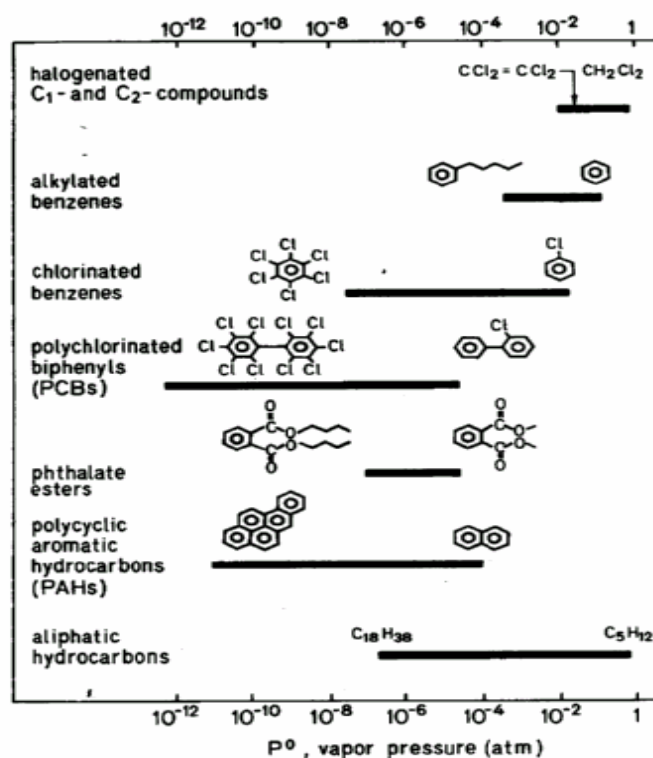
Ωστόσο οι διαγνωστικοί λόγοι θα πρέπει να χρησιμοποιούνται με προσοχή, αφενός επειδή οι πηγές εκπομπής των ΠΑΥ καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα, και αφετέρου επειδή οι ατμοσφαιρικές διαδικασίες και οι αντιδράσεις οξείδωσης μπορεί να μεταβάλλουν την αρχική σύνθεση εκπομπής των ενώσεων αυτών, δίνοντας με τον τρόπο αυτό λανθασμένα συμπεράσματα σχετικά με την εκτίμηση της προέλευσής τους.

3.2 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι ΠΑΥ, με εξαίρεση κάποια υδρογονωμένα παράγωγα, είναι στερεές ενώσεις, παρουσιάζουν υψηλά σημεία τήξεως και βρασμού και έχουν πολύ μικρή διαλυτότητα στο νερό (πίνακας 3.1-1). Στη συνέχεια αναφέρονται οι κυριότερες ιδιότητές τους.

3.2.1 Τάση Ατμών

Οι ΠΑΥ ανήκουν στην κατηγορία των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων (Semi-volatile Compounds “SOCs”). Η τάση ατμών τους είναι αντιστρόφως ανάλογη του αριθμού των αρωματικών δακτυλίων που περιέχουν. Οι τιμές της τάσης ατμών παρουσιάζουν το ίδιο εύρος με αυτές των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων, σχήμα 3.2-1 και κυμαίνονται από $10,4 \text{ Pa}$ (ναφθαλένιο) έως $2,0 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}$ (κορωνένιο) (Mackay et al., 1992; Sonnefeld et al., 1983). Λόγω της μικρής πτητικότητάς τους, οι τάσεις ατμών των ΠΑΥ είναι δύσκολο να προσδιορισθούν πειραματικά.



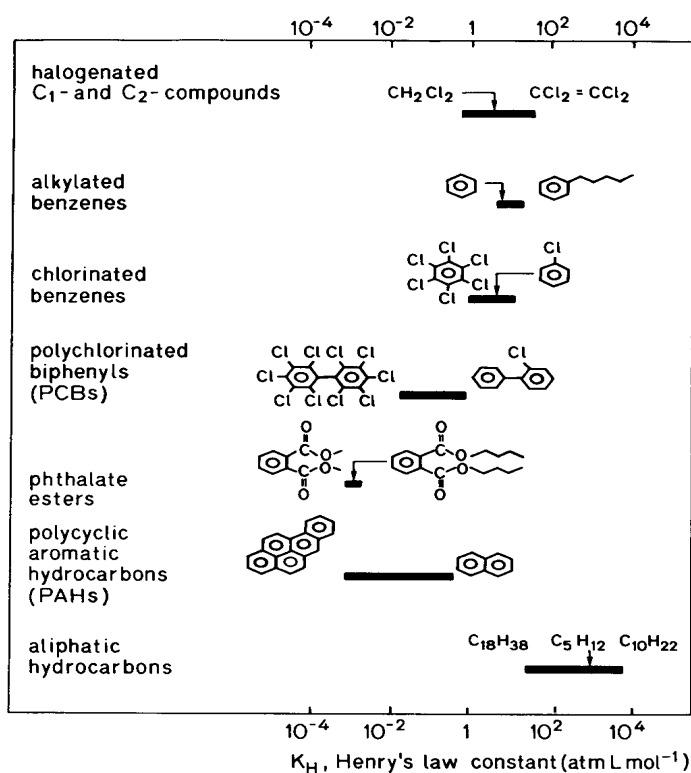
Σχήμα 3.2-1 Ταξινόμηση των διαφόρων οργανικών ενώσεων με βάση των τάση ατμών τους στους $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (Schwarzenbach et al., 1993)

3.2.2 Διαλυτότητα

Οι ΠΑΥ παρουσιάζουν πολύ μικρή διαλυτότητα στο νερό, λόγω της απουσίας πολικού υποκαταστάτη στο μόριό τους. Γενικά η διαλυτότητά τους εξαρτάται από τον αριθμό ατόμων άνθρακα, τον όγκο και το μήκος του μορίου. Έτσι η διαλυτότητα μειώνεται καθώς αυξάνεται ο αριθμός των βενζολικών δακτυλίων. Τα μόρια με 2 και 3 δακτυλίους έχουν μεγαλύτερη διαλυτότητα από τα μόρια που απαρτίζονται από 3 και 4 δακτυλίους. Στον πίνακα 3.1-1 παρουσιάζονται οι τιμές της διαλυτότητας για τα κυριότερα μέλη.

3.2.3 Σταθερά Henry

Οι ΠΑΥ παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές σταθεράς Henry με τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (Σχήμα 3.2-2). Σε γενικές γραμμές η τιμή της σταθεράς μειώνεται καθώς αυξάνεται το μοριακό βάρος τους. Έτσι για το ναφθαλένιο η σταθερά H είναι 0,42 atm·lt/mol, ενώ για το βένζο[a]πυρένιο η σταθερά H παίρνει την τιμή 0,00074 atm·lt/mol.



Σχήμα 3.2-2 Ταξινόμηση των διαφόρων οργανικών ενώσεων με βάση τη σταθερά Henry στους 25 °C (Schwarzenbach et al., 1993).

3.3 ΠΑΥ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

3.3.1 Γενικά

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

3.3.2 Αέρια-σωματιδιακή κατανομή των ΠΑΥ

Η αέρια/σωματιδιακή κατανομή περιγράφεται και στην περίπτωση των ΠΑΥ από τον συντελεστή K_p , και την εξίσωση (2.3-1) ($K_p = F \cdot (TSP) / A$).

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

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

3.3.3 Χημικές διεργασίες απομάκρυνσης των ΠΑΥ

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

Η κυριότερη διεργασία απομάκρυνσης των ΠΑΥ που βρίσκονται στην αέρια φάση είναι η αντίδραση με ρίζες OH κατά τη διάρκεια της ημέρας και με ρίζες NO₃ κατά τη διάρκεια της νύχτας (Sasaki et al., 1997). Η αντίδραση με το όζον δεν είναι σημαντική.

Για τα μέλη που βρίσκονται στη σωματιδιακή κατάσταση, η φωτοχημική διάσπαση αποτελεί μία σημαντική διαδικασία απομάκρυνσής τους από την

ατμόσφαιρα. Τα προϊόντα αυτής της διάσπασης είναι κυρίως κινόνες, αλδεΐδες ή οξέα (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000).

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

Τέλος τα μέλη με 4 έως 6 δακτυλίους μπορούν να αντιδράσουν με NO_2 δίνοντας μόνο ή δίνιτρο-ΠΑΥ.

3.4 ΠΑΥ ΣΕ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΥΣ ΧΩΡΟΥΣ

3.4.1 Γενικά

Σε πολλές μελέτες, έχει αναφερθεί ότι οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στους εσωτερικούς χώρους είναι πάντα υψηλότερες από ό,τι οι αντίστοιχες στους εξωτερικούς (Chuang et al., 1991; Li and Ro, 1999; Liu et al., 2001).

Οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα εσωτερικών χώρων π.χ. κατοικιών, γραφείων, δημόσιων κτιρίων κ.λ.π. αντανακλούν τόσο τη συνεισφορά των εσωτερικών πηγών ρύπανσης όπως το κάπνισμα, τη θέρμανση και το μαγείρεμα, όσο και τη διείσδυση εξωτερικού αέρα (Menzie et al., 1992). Ο εισερχόμενος αέρας μπορεί να οδηγήσει είτε σε αραίωση των εσωτερικών ρύπων, είτε στην επιβάρυνση της κατάστασης στον εσωτερικό χώρο, όταν οι συνεισφορές των εξωτερικών πηγών είναι σημαντικές. Έχει βρεθεί ότι σχεδόν το 50% της συγκέντρωσης του BaP που βρίσκεται στη σωματιδιακή φάση στην ατμόσφαιρα του εξωτερικού χώρου μπορεί να διεισδύσει στους εσωτερικούς χώρους, επιβαρύνοντας έτσι την ατμόσφαιρά τους (Menzie et al., 1992).

Συνεπώς τα επίπεδα των ΠΑΥ σε εσωτερικούς χώρους, εκτός από τις εσωτερικές πηγές, εξαρτώνται και από τον ρυθμό αερισμού, τον τύπο εξαερισμού, αλλά και τη χρήση του χώρου (Mitra and Ray, 1995).

Η συγκέντρωση των ενώσεων αυτών στην ατμόσφαιρα εσωτερικών χώρων μπορεί να παρουσιάζει διακυμάνσεις, εξαιτίας των καθημερινών δραστηριοτήτων, όπως η χρήση διάφορων προϊόντων καθαρισμού, η μη σωστή λειτουργία φούρνων και τζακιών, η οικιακή καύση ξύλου ή κάρβουνου, ο καπνός του τσιγάρου, καθώς και εξαιτίας των συγκεκριμένων συνθηκών κυκλοφορίας οχημάτων που επικρατούν στον εξωτερικό χώρο (Menzie et al., 1992). Οι παράγοντες αυτοί κάνουν την πρόβλεψη του προφίλ των ΠΑΥ στους εσωτερικούς χώρους μία αρκετά περίπλοκη διαδικασία (Mitra and Ray, 1995). Οι σημαντικότερες πηγές εκπομπής τους στην ατμόσφαιρα των εσωτερικών χώρων αναλύονται παρακάτω.

3.4.2 Καπνός τσιγάρου

Ο καπνός του τσιγάρου αποτελεί μία από τις σημαντικότερες και πολλές φορές την κύρια πηγή ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα εσωτερικών χώρων (Mitra and Ray, 1995; Menzie et al., 1992; Kavouras and Stephanou, 2002). Έχει εκτιμηθεί ότι ο

καπνός του τσιγάρου σε εσωτερικούς χώρους με καπνιστές, συνεισφέρει περισσότερο από 87% στην συνολική ποσότητά τους (Mitra and Ray, 1995).

Ο αριθμός των ΠΑΥ και των αλκυλιωμένων παραγώγων τους που έχουν ταυτοποιηθεί στον καπνό του τσιγάρου υπερβαίνει τους 150 και η εκπομπή τους εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως είναι το είδος του καπνού, το είδος του τσιγαρόχαρτου και του φίλτρου, η περιεχόμενη υγρασία και η συχνότητα και διάρκεια των εισπνοών. Ο σχηματισμός των ΠΑΥ κατά την καύση του τσιγάρου οφείλεται κυρίως στην πυρόλυση ορισμένων συστατικών του καπνού. Έχει βρεθεί ότι στο κύριο ρεύμα (mainstream) του καπνού άφιλτρων τσιγάρων η ποσότητα των καρκινογόνων ΠΑΥ είναι 0,1-25 μg/τσιγάρο (Menzie et al., 1992). Ειδικά για το B[a]Py έχουν αναφερθεί συγκεντρώσεις της τάξης 6-35 ng/τσιγάρο στο κύριο ρεύμα και 103-135 ng/τσιγάρο στο πλευρικό ρεύμα. Τα επίπεδα των **καρκινογόνων ΠΑΥ** που έχουν αναφερθεί σε εσωτερικούς χώρους και σχετίζονται με το πλευρικό ρεύμα του καπνού του τσιγάρου κυμαίνονται από 3-29 ng m⁻³ (Menzie et al., 1992).

Γενικά τα επίπεδα των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων των διαφόρων ΠΑΥ είναι πολύ υψηλότερα (τουλάχιστον τριπλάσια) σε σπίτια καπνιστών σε σχέση με σπίτια μη-καπνιστών (Wilson et al., 1991).

Τέλος ο καπνός του τσιγάρου βρέθηκε να είναι μία σημαντική πηγή για τα μέλη μικρού μοριακού βάρους που βρίσκονταν στην αέρια φάση, σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε εσωτερικούς χώρους δημόσιων κτιρίων, στην πόλη του Ηρακλείου (Kavouras and Stephanou, 2002).

3.4.3 Καύσεις σε εσωτερικούς χώρους

Οι καύσεις που πραγματοποιούνται σε εσωτερικούς χώρους για θέρμανση και μαγείρεμα περιλαμβάνουν κυρίως την καύση ορυκτών καυσίμων σε υγρή, αέρια ή στερεή μορφή (πετρέλαιο, φυσικό αέριο, γαιάνθρακες) και βιομάζας (κυρίως ξύλο). Στις εκπομπές από τις διαδικασίες αυτές έχουν προσδιορισθεί και ΠΑΥ, ωστόσο οι συγκεντρώσεις αυτών ποικίλουν σημαντικά ανάλογα με τον τύπο του καυσίμου και τις συνθήκες καύσης.

Η οικιακή χρήση πετρελαίου και φυσικού αερίου συνοδεύεται συνήθως από μικρές συγκεντρώσεις ΠΑΥ, στην ατμόσφαιρα των εσωτερικών χώρων. Ειδικά στην περίπτωση της κεντρικής θέρμανσης, οι ΠΑΥ των εσωτερικών χώρων είναι κυρίως

εξωτερικής προέλευσης, από τις εκπομπές των καμινάδων που διεισδύουν στο εσωτερικό μέσω φυσικού, μηχανικού ή μη ελεγχόμενου αερισμού του χώρου.

Η καύση ξύλου αποτελεί γνωστή πηγή εκπομπής των ενώσεων αυτών, ενώ εργαστηριακά πειράματα αποδεικνύουν ότι οι εκπομπές αυτές είναι μεταλλαξιγόνες. Σύμφωνα με μελέτες, οι χαμηλοί ρυθμοί καύσης και η καύση ξύλου κατώτερης ποιότητας (π.χ. πεύκο, ροκανίδια ξύλων κ.α.) προκαλούν αυξημένες εκπομπές ΠΑΥ, με παράλληλη αύξηση της μεταλλαξιγότου δραστηριότητας των εκπομπών (Nielsen et al., 1992). Σε πολλές περιπτώσεις τα τζάκια, οι φούρνοι και οι ξυλόσομπες μπορεί να οδηγήσουν σε υψηλές συγκεντρώσεις ΠΑΥ σε εσωτερικούς χώρους, οι οποίες υπερβαίνουν τις αντίστοιχες εξωτερικές, εφόσον ο καπνός από την καύση των ξύλων δεν κατευθύνεται προς την εξωτερική ατμόσφαιρα.

3.4.4 Μαγείρεμα

Η παρουσία των ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα εσωτερικών χώρων μπορεί να οφείλεται και στον τρόπο μαγειρέματος (π.χ. τηγάνισμα, ψήσιμο κρέατος σε γυμνή φλόγα). Έχει βρεθεί ότι το τηγάνισμα, το ψήσιμο και το κάπνισμα κρέατος και ψαριών είναι διεργασίες που οδηγούν στο σχηματισμό ΠΑΥ σε πολύ μεγαλύτερη έκταση από άλλες μεθόδους μαγειρέματος. Οι συνθήκες καύσης (συνθήκες ψησίματος), όπως η υψηλή θερμοκρασία μαγειρέματος, το γρήγορο ψήσιμο και η μικρή απόσταση του τροφίμου από την φωτιά, επηρεάζουν το σχηματισμό των ΠΑΥ. Σε έρευνα των Koo et al., (1994) οι συγκεντρώσεις 7 μελών στη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας κατά τη διάρκεια μαγειρέματος κυμάνθηκαν από 2,20 έως 4,31 ng m⁻³. Στην ίδια μελέτη οι μέγιστες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν όταν ο τρόπος μαγειρέματος που επιλέχθηκε ήταν το τηγάνισμα.

Τέλος θα πρέπει να σημειωθεί ότι κατά τη διάρκεια διαφόρων τρόπων μαγειρέματος, όπου λαμβάνει χώρα θέρμανση λαδιού σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, σχηματίζονται αεροζόλ τα οποία μπορούν να παγιδεύσουν τους ΠΑΥ που δημιουργούνται λόγω της καύσης του λαδιού και διαφόρων οργανικών συστατικών των τροφών (λίπη, πρωτεΐνες κ.α.)

3.4.5 Άλλες πηγές

Εκτός από τις εσωτερικές πηγές ΠΑΥ που αναφέρθηκαν παραπάνω, υπάρχουν και ορισμένες που είτε συνεισφέρουν σε μικρότερο βαθμό στα επίπεδα

συγκεντρώσεων των εσωτερικών χώρων, είτε απαντώνται σε συγκεκριμένους μόνο χώρους και περιοχές του κόσμου. Για παράδειγμα σύμφωνα με μελέτη που πραγματοποιήθηκε στο Hong-Kong, η καύση λιβανιού και το μαγείρεμα ήταν οι σημαντικότερες πηγές ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα εσωτερικών χώρων, ενώ αντίθετα σε χώρες του Δυτικού κόσμου η κύρια πηγή ήταν ο καπνός του τσιγάρου. Οι συγκεντρώσεις παρουσίαζαν αύξηση ανάλογα με την ποσότητα του καιγόμενου λιβανιού και τη διάρκεια της καύσης (Koo et al., 1994).

Επίσης η χρήση (καύση) ενός εντομοαπωθητικού για κουνούπια, το οποίο είναι ευρέως διαδεδομένο σε τροπικές περιοχές της Ασίας, της Αφρικής και της Νότιας Αμερικής είχε ως αποτέλεσμα αυξημένες συγκεντρώσεις του καρκινογόνου βενζο[α]ανθρακενίου, σε σύγκριση με σπίτια όπου δεν γινόταν χρήση του συγκεκριμένου εντομοαπωθητικού (Koo et al., 1994).

Τέλος, πιθανές πηγές ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα εσωτερικών χώρων είναι ορισμένα προϊόντα οικιακής χρήσης με βάση το πετρέλαιο. Το ναφθαλένιο, θεωρείται ότι μπορεί να προέρχεται τόσο από την ναφθαλίνη, όσο και από άλλα χημικά προϊόντα.

3.4.6 Συνεισφορά των εσωτερικών πηγών

Στη μελέτη των Mitra and Ray, το 1995, έγινε η εκτίμηση των συνεισφορών των εσωτερικών πηγών ΠΑΥ με τη βοήθεια στατιστικών μοντέλων. Τα αποτελέσματα από την μελέτη αυτή έδειξαν ότι ο καπνός του τσιγάρου έχει τη μεγαλύτερη επίδραση στις ολικές συγκεντρώσεις τους. Έτσι, όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 3.4.1, σε σπίτια καπνιστών το 87% των συνολικών εσωτερικών συγκεντρώσεων των ΠΑΥ οφείλονταν στον καπνό του τσιγάρου, το 1,25% οφείλονταν στη χρήση φυσικού αερίου, ενώ το υπόλοιπο αποδόθηκε σε μία ή περισσότερες πηγές ναφθαλενίου στο εσωτερικό περιβάλλον (Mitra and Ray, 1995). Σε σπίτια μη-καπνιστών, οι πηγές του ναφθαλενίου είχαν τη μεγαλύτερη συνεισφορά (55%), ακολουθούσε η χρήση φυσικού αερίου για θέρμανση και μαγείρεμα (24,5%) ενώ το υπόλοιπο 25% δεν συνδέθηκε με κάποια συγκεκριμένη πηγή ΠΑΥ.

3.4.7 Συνεισφορά των εξωτερικών πηγών

Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε εσωτερικούς χώρους σε αστικές και ημιαστικές περιοχές της Βοστώνης, βρέθηκε ότι η κυριότερη εξωτερική πηγή ΠΑΥ

που συνεισέφερε στις εσωτερικές συγκεντρώσεις των ΠΑΥ, ήταν οι εκπομπές οχημάτων (Dubowsky et al., 1999).

Η συνεισφορά των εξωτερικών πηγών στις εσωτερικές συγκεντρώσεις των ΠΑΥ ποικίλει. Μέτρο της συνεισφοράς αυτής αποτελεί ο λόγος της εσωτερικής προς την εξωτερική συγκέντρωση (indoor/outdoor, I/O). Ο λόγος αυτός είναι ένας καλός δείκτης της προέλευσης (από εσωτερικές ή εξωτερικές πηγές) μίας ένωσης σε έναν εσωτερικό χώρο (Mitra and Ray, 1995).

Γενικά τιμή του λόγου μεγαλύτερη της μονάδας για κάποιο μέλος των ΠΑΥ, υποδεικνύει -ότι πέρα από τις εξωτερικές πηγές- υπάρχουν μία ή περισσότερες εσωτερικές που συνεισφέρουν σημαντικά στα επίπεδα του μέλους αυτού στην εσωτερική ατμόσφαιρα (Ohura et al., 2004; Naumova et al., 2002). Αντίθετα τιμές του λόγου μικρότερες της μονάδας, υποδεικνύουν ότι οι εξωτερικές πηγές είναι εκείνες που συνεισφέρουν περισσότερο στη συγκέντρωση του ρύπου στον εσωτερικό χώρο.

Θα πρέπει ωστόσο να αναφερθεί ότι σε άλλες μελέτες η τιμή του λόγου που καθορίζει το κατά πόσον η συνεισφορά των εσωτερικών πηγών είναι σημαντική ή όχι, ήταν διαφορετική από τη μονάδα. Έτσι στις μελέτες των Chuang et al., (1991), Mitra and Ray, (1995), Li and Ro, (1999), η συνεισφορά των εσωτερικών πηγών θεωρούνταν σημαντική όταν η τιμή του λόγου I/O ήταν μεγαλύτερη από 3.

3.5 ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΠΑΥ

Η τοξική δράση των ΠΑΥ δεν έχει κατανοηθεί πλήρως, ωστόσο πιστεύεται ότι ο μηχανισμός είναι ο ίδιος με το μηχανισμό δράσης των διοξινών και των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων. Σύμφωνα με την Υπηρεσία Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. οι 8 πιθανοί ή δυνατοί καρκινογόνοι ΠΑΥ (possible or probable carcinogens), είναι οι εξής: Βένζο[a]ανθρακένιο, Χρυσένιο/Τριφαινυλένιο, Βένζο[b]-φλουορανθένιο, Βένζο[k]φλουορανθένιο Βένζο[a]πυρένιο, Ίνδενο[1,2,3-cd]πυρένιο, Διβένζο[a,h]ανθρακένιο και Βένζο[ghi]περυλένιο (USEPA, 1985).

Η έκθεση του ανθρώπου στους ΠΑΥ συμβαίνει μέσω ποικίλων οδών. Ωστόσο η ρύπανση της ατμόσφαιρας είναι πιθανόν η σημαντικότερη εξ αυτών. Η έκθεση μέσω της ατμόσφαιρας μπορεί να λάβει χώρα άμεσα ή έμμεσα. Άμεσα με τη διαδικασία της αναπνοής και έμμεσα μέσω της κατανάλωσης λαχανικών και άλλων αγροτικών προϊόντων ρυπασμένων από την ατμοσφαιρική εναπόθεση (Menzie et al., 1992). Κατά τη διαδικασία της αναπνοής τα μεγάλα σωματίδια τείνουν να επιδρούν στις επάνω περιοχές των πνευμόνων, ενώ τα μικρά σωματίδια αποτελούν το σημαντικότερο αναπνεύσιμο κλάσμα από πλευράς υγείας, αφού μπορούν να εισχωρήσουν στις ρινοφαρυγγικές και τραχειοβρογχικές περιοχές του αναπνευστικού συστήματος και να εναποτεθούν στην επιφάνεια κυψελίδων. Η σημαντική κατανομή των ΠΑΥ στα υπόμικρα σωματίδια (80% των ατμοσφαιρικών σωματιδιακών πολυαρωματικών είναι συνδεδεμένο με σωματίδια μεγέθους μικρότερου από 3μm) (van Vaeck an van Cauwenberghe, 1985), συμβάλλει στην αύξηση των αρνητικών επιπτώσεων των ατμοσφαιρικών ΠΑΥ.

Η βιολογική δραστηριότητα των ΠΑΥ μπορεί να αποδοθεί, όπως και στην περίπτωση των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων, από τους παράγοντες τοξικής ισοδυναμίας (TEF). Στην περίπτωση των ΠΑΥ οι παράγοντες αυτοί δείχνουν πόσο πιο τοξικό είναι ένα μέλος των ΠΑΥ σε σχέση με το BaP, το οποίο θεωρείται ότι έχει TEF = 1. Στον πίνακα 3.5-1 παρουσιάζονται οι τιμές TEF για τους τοξικότερους ΠΑΥ.

Το Βένζο[a]πυρένιο είναι ένας καλά μελετημένος πολυκυκλικός αρωματικός υδρογονάνθρακας, επειδή αποτελεί μια από τις καρκινογόνες ενώσεις που απαντούν στην αιθάλη (καπνιά από τις καπνοδόχους) και στον καπνό του τσιγάρου (John McMurry, 1998). Έκθεση σε ελάχιστες ποσότητες του μέλους αυτού έχει δείχθει ότι είναι δυνατόν να προκαλέσει καρκίνο του δέρματος σε ποντίκια (John McMurry, 1998).

ΠΑΥ	TEF	ΠΑΥ	TEF
Ναφθαλίνιο	0,001	Βένζο[a]ανθρακένιο	0,1
Ακεναφθένιο	0,001	Βένζο[j]φλουορανθένιο	0,1
Φλουορένιο	0,001	Βένζο[b]φλουορανθένιο	0,1
Φαινανθρένιο	0,001	Βένζο[k]φλουορανθένιο	0,1
Ανθρακένιο	0,01	Βένζο [a]πυρένιο	1
Φλουορανθένιο	0,001	Ίνδενο[1,2,3-cd]πυρένιο	0,1
Πυρένιο	0,001	Βένζο[ghi]περυλένιο	0,01
Χρυσένιο/Τριφαινυλένιο	0,01	Διβένζο[a,h]ανθρακένιο	5,0

Πίνακας 3.5-1 Παράγοντες Τοξικής Ισοδυναμίας (TEF) των τοξικότερων ΠΑΥ (Nisbet and LaGoy, 1992)

Η ιδιότητα των ΠΑΥ να προκαλούν όγκους έχει δειχθεί σε πολλές μελέτες. Οι ΠΑΥ που εισέρχονται στον ανθρώπινο οργανισμό είτε με την αναπνοή είτε με το φαγητό, μεταβολίζονται προς ουσίες (μεταβολίτες) με μεταλλαξιογόνες και καρκινογόνες ιδιότητες. Ο μεταβολισμός γίνεται με τη βοήθεια του ενζύμου Mixed Function Oxygenase – MFO. Οι μεταβολίτες που θεωρούνται υπεύθυνοι για τις αντιδράσεις με τα κυτταρικά μακρομόρια προς το σχηματισμό νεοπλασμάτων είναι τα διολ-εποξειδία του βενζολικού δακτυλίου. Τα μόρια αυτά ευνοούν τις αντιδράσεις με τις πυρηνόφιλες ομάδες των κυττάρων, με αποτέλεσμα να προκαλούν μεταλλάξεις ή καρκίνο. Στη συνέχεια τα εποξειδία υδρολύονται προς υδροξυπαράγωγα και αποβάλλονται μέσω του γαστρεντερικού συστήματος με τη μορφή θεικών και γλυκουρονικών εστέρων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4
ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ

4 ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ

Η διερεύνηση της παρουσίας πολυχλωριωμένων διφαινυλίων στους εσωτερικούς χώρους κτιρίου, στο οποίο στεγάζεται Δημόσια Υπηρεσία, λόγω της παρουσίας τους σε διηλεκτρικό υγρό σε μετασχηματιστές προγενέστερης τεχνολογίας, ήταν ο κύριος λόγος για την πραγματοποίηση της παρούσας εργασίας.

Το βασικό αντικείμενο ήταν η μελέτη της παρουσίας των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων στο εσωτερικό περιβάλλον του κτιρίου, τόσο στην ατμόσφαιρα, όσο και στις επιφάνειες αυτού.

Συμπληρωματικά μελετήθηκε και η παρουσία των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων στους ίδιους χώρους. Η μελέτη αυτή ήταν συνοπτική και χρησιμοποιήθηκε περισσότερο ως συγκριτικό εργαλείο λόγω των διαφορετικών πηγών προέλευσης των PCBs και των ΠΑΥ.

Οι επιμέρους στόχοι της εργασίας αυτής αναφέρονται παρακάτω:

1. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των PCBs σε διάφορους χώρους του κτιρίου, ώστε να καλυφθεί ο συνολικός όγκος του, ενώ ήταν σε λειτουργία ο ηλεκτρικός εξοπλισμός.
2. Η εκτίμηση της πηγής προέλευσης των ενώσεων αυτών στους εσωτερικούς χώρους του κτιρίου.
3. Ο προσδιορισμός των επιπέδων των PCBs στον άμεσο περιβάλλοντα εξωτερικό χώρο του κτιρίου και η σύγκριση με τα επίπεδα στον εσωτερικό χώρο.
4. Η μελέτη της ρύπανσης των εσωτερικών επιφανειών του κτιρίου από τα PCBs.
5. Ο ποσοτικός προσδιορισμός τους στην ατμόσφαιρα του κτιρίου μετά την απομάκρυνση του ηλεκτρικού εξοπλισμού και η σύγκριση με τις αρχικές συγκεντρώσεις, ώστε να εκτιμηθεί εάν επήλθε άμεση μείωση της συγκέντρωσής τους.
6. Η αξιολόγηση της επικινδυνότητας, λόγω της έκθεσης των εργαζομένων του κτιρίου σε PCBs και ειδικότερα η εκτίμηση της ημερήσιας έκθεσης λόγω της παραμονής τους στο κτίριο, μέσω της αναπνοής και της αφής.

Σε ό,τι αφορά τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες οι βασικοί στόχοι της μελέτης ήταν:

1. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ΠΑΥ στην εσωτερική ατμόσφαιρα του κτιρίου σε δύο χρονικές περιόδους.
2. Η εκτίμηση της πηγής προέλευσής τους στην εσωτερική ατμόσφαιρα του κτιρίου.
3. Η ημερήσια πρόσληψη ΠΑΥ μέσω της αναπνευστικής οδού και η αξιολόγηση της επικινδυνότητας λόγω της παρουσίας των ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα στο εσωτερικό του κτιρίου.
4. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ΠΑΥ στις εσωτερικές επιφάνειες του κτιρίου.
5. Η σύγκριση των επιπέδων των PCBs και των ΠΑΥ στην εσωτερική ατμόσφαιρα του κτιρίου και η αξιολόγηση των πηγών τους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΕΣ

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε μία σειρά δειγματοληψιών σε κτίριο δημόσιας υπηρεσίας, που βρίσκεται στο κέντρο της Αθήνας. Στο 3^ο υπόγειο του κτιρίου υπήρχε ο υποσταθμός ηλεκτρικής παροχής με τα στοιχεία X117, ο οποίος κατασκευάστηκε το 1973 και λειτουργούσε έως και τις 15/06/03, οπότε έλαβαν χώρα η απομάκρυνση των μετασχηματιστών και η αντικατάστασή τους με νέους μετασχηματιστές ξηρού τύπου.

Η δειγματοληψία περιελάμβανε: ατμοσφαιρικά δείγματα μέσα από το κτίριο, καθώς και δείγματα επιφανειών σε διάφορα σημεία του κτιρίου και πραγματοποιήθηκε σε δύο χρονικές περιόδους, πριν και μετά την απομάκρυνση των μετασχηματιστών από το 3^ο υπόγειο του κτιρίου. Επιπλέον έγινε δειγματοληψία στερεού υλικού (οικοδομικό υλικό), από το χώρο των μετασχηματιστών μετά τη διαδικασία απομάκρυνσής τους, καθώς και δείγματος του διηλεκτρικού υγρού που περιείχαν.

5.1.1 Δειγματοληψία ατμοσφαιρικών δειγμάτων

Η συλλογή των ατμοσφαιρικών δειγμάτων έγινε με τη βοήθεια ενός δειγματολήπτη υψηλού όγκου (Hi-volume captor) της General Metal Works (GMWL-2000H). Ο δειγματολήπτης αυτός περιλαμβάνει ένα δικτυωτό μεταλλικό πλαίσιο πάνω στο οποίο τοποθετείται το φίλτρο ινών γυαλιού (Glass Fiber Filter, *GFF*), με το οποίο γίνεται η συλλογή των σωματιδίων και έναν κυλινδρικό μεταλλικό υποδοχέα μέσα στον οποίο τοποθετείται ο προσροφητικός αφρός πολυουρεθάνης (Polyurethane foam, *PUF*), διαμέτρου 7 cm και μήκους 8cm, στον οποίο συλλέγεται η αέρια φάση.

Η κίνηση του αέρα διαμέσου της δειγματοληπτικής διάταξης επιτυγχάνεται με τη χρήση αντλίας υψηλού όγκου.

Πριν τη χρήση τους τα φίλτρα και οι αφροί πολυουρεθάνης καθαρίστηκαν επιμελώς για την απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων που τυχόν περιείχαν. Τα *GFF* καθαρίστηκαν με θέρμανσή τους στους 400 °C για 3 ώρες, ενώ τα *PUF* σε σύστημα εκχύλισης Soxhlet για 3 ημέρες (μία ημέρα με ακετόνη και δύο με κανονικό εξάνιο) και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα κενού μέχρι να απομακρυνθεί όλη η ποσότητα του εξανίου. Στη συνέχεια τα φίλτρα και οι αφροί πολυουρεθάνης

τυλίγονταν σε αλουμινόχαρτο και τοποθετούνταν σε πλαστικές σακούλες και γυάλινα βάζα αντίστοιχα, μέχρι την ημέρα χρήσης τους. Επίσης μετά την δειγματοληψία τα φίλτρα και τα PUF τυλίγονταν ξανά σε αλουμινόχαρτο, τοποθετούνταν στις πλαστικές σακούλες και στα γυάλινα βάζα και φυλάσσονταν στην κατάψυξη (-20°C) μέχρι την ημέρα ανάλυσής τους.

Στην πρώτη δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε η συλλογή τόσο της αέριας όσο και της σωματιδιακής φάσης, με τη χρήση των αφρών πολουρεθάνης και των φίλτρων ινών ύαλου αντίστοιχα, ενώ στην δεύτερη δειγματοληψία χρησιμοποιήθηκαν μόνο οι αφροί πολουρεθάνης επιτρέποντας έτσι τη συλλογή της αέριας φάσης και ποσοστού της σωματιδιακής που συγκρατήθηκε σε αυτούς.

5.1.2 Δειγματοληψία επιφανειακών δειγμάτων

Οι μέθοδοι δειγματοληψίας των PCBs από διάφορες επιφάνειες διαφέρουν στην απόδοση της συλλογής, ανάλογα με τον τύπο του μέσου που χρησιμοποιείται (υαλοβάμβακας, χαρτομάντιλο, ύφασμα, φίλτρο Whatman), την επιφάνεια που σαρώνεται (100 έως 900 cm²) και του διαλύτη που χρησιμοποιείται (εξάνιο, μεθανόλη, νερό, οκτάνιο ή ξηρή δειγματοληψία) (McArthur, 1992). Οι πιθανές αιτίες αυτής της μεταβλητότητας στην απόδοση της συλλογής μπορεί να είναι η μεταβλητότητα σε κάθε δειγματοληπτική τεχνική, η εφαρμοζόμενη πίεση, ο χρόνος που διαρκεί η δειγματοληψία και ο τύπος της επιφάνειας (McArthur, 1992).

Στην παρούσα εργασία για την συλλογή των δειγμάτων από τις επιφάνειες χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος 540/5-87-001 της EPA, η οποία ενδείκνυται για δειγματοληψία από επιφάνειες ρυπασμένες με ημιπτητικές ενώσεις π.χ. PCBs, PCDDs, PCDFs κ.α.

Αρχικά καθορίστηκε και σχεδιάστηκε με βοήθεια χάρακα μία επιφάνεια 30cm x 30cm, η οποία «σαρώθηκε» με αποστειρωμένη βαμβακερή γάζα εμποτισμένη με κανονικό εξάνιο. Το εξάνιο προτείνεται από τη μέθοδο της EPA, λόγω της ισχυρής ικανότητάς του να αφαιρεί PCBs από επιφάνειες, κοιλώματα και πόρους επιφανειών (Slayton et al., 1997). Η δειγματοληψία έγινε με την χρήση γαντιών. Η καθορισμένη επιφάνεια, «καθαρίστηκε» με την εμποτισμένη σε εξάνιο γάζα, με τέσσερις κάθετες και τέσσερις οριζόντιες κινήσεις. Μετά από κάθε δειγματοληψία η γάζα τυλίχθηκε σε αλουμινόχαρτο για να αποφευχθεί φωτοαποδόμηση και τοποθετήθηκε σε πλαστικό βάζο. Τα δείγματα φυλάχθηκαν σε θερμοκρασία -20 °C μέχρι την ανάλυσή τους.

Πριν τη χρήση τους οι αποστειρωμένες βαμβακερές γάζες καθαρίστηκαν με την ίδια διαδικασία που καθαρίστηκαν και οι αφροί πολυουρεθάνης, δηλαδή σε σύστημα εκχύλισης Soxhlet, μία ημέρα με ακετόνη και δύο με κ-εξάνιο. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα κενού περίπου μία ημέρα έως ότου απομακρυνθεί η συνολική ποσότητα του εξανίου και τέλος φυλάχθηκαν σε πλαστικά βάζα μέχρι την ημέρα της χρήσης τους.

5.1.3 Δειγματοληψία στο κτίριο της Δημόσιας Υπηρεσίας

Στο κτίριο της δημόσιας υπηρεσίας έγιναν 2 δειγματοληψίες ατμοσφαιρικών δειγμάτων. Η πρώτη πραγματοποιήθηκε το χρονικό διάστημα 27-28/3/2003 και η δεύτερη στις 20/6/2003. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η πρώτη δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε όταν στο κτίριο υπήρχαν οι μετασχηματιστές, ενώ η δεύτερη λίγες ημέρες μετά την απομάκρυνσή τους. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι χώροι των υπογείων είχαν απομονωθεί από το υπόλοιπο κτίριο πριν την πραγματοποίηση της δεύτερης δειγματοληψίας, ώστε να αποφευχθεί περαιτέρω ρύπανση του κτιρίου, αρχικά λόγω της λειτουργίας των μετασχηματιστών και κατόπιν λόγω των διαδικασιών απομάκρυνσής τους.

Κατά την πρώτη δειγματοληψία συλλέχθηκαν οκτώ ατμοσφαιρικά δείγματα με τέτοιο τρόπο ώστε να καλυφθεί το σύνολο του κτιρίου. Τα δείγματα αυτά είχαν ως εξής:

Δύο δείγματα:

- στο **3^ο υπόγειο του κτιρίου** (χώρος μετασχηματιστών), (Δείγματα A1 και A8),

και από ένα δείγμα στους εξής χώρους:

- στο **Γραφείο Α (γραφείο συλλόγου προσωπικού)** (1^{ος} όροφος) (Δείγμα A2),
- στο **Γραφείο Β**, γραφείο στον 5^ο όροφο (Δείγμα A4),
- στο **κλιμακοστάσιο** του 3^{ου} ορόφου (Δείγμα A3),
- στο **κλιμακοστάσιο** του 7^{ου} ορόφου (Δείγμα A5) και
- στο **κλιμακοστάσιο** του 9^{ου} ορόφου (Δείγμα A6), και από ένα δείγμα
- στον **εξωτερικό χώρο** του 5^{ου} ορόφου (Δείγμα A7).

Κατά την δεύτερη δειγματοληψία συλλέχθηκαν τόσο ατμοσφαιρικά δείγματα, όσο και δείγματα από τις επιφάνειες του κτιρίου. Η επιλογή των σημείων συλλογής των ατμοσφαιρικών δειγμάτων έγινε με τέτοιο τρόπο ώστε να μπορεί να γίνει σύγκριση (όπου ήταν εφικτό) με τα αποτελέσματα της πρώτης δειγματοληψίας, ενώ η συλλογή των επιφανειακών δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε επιφάνειες τέτοιες ώστε να μπορεί να γίνει συσχέτιση με τις αντίστοιχες ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις. Εξαιρέση αποτελεί η συλλογή του ατμοσφαιρικού δείγματος στο χώρο των υπογείων, η οποία πραγματοποιήθηκε στο 2^ο και όχι στο 3^ο υπόγειο, λόγω των εργασιών εξυγίανσης του χώρου που δεν επέτρεψαν το στήσιμο του δειγματολήπτη στο 3^ο υπόγειο, καθώς και η συλλογή του ατμοσφαιρικού δείγματος στον 1^ο όροφο, η οποία πραγματοποιήθηκε στο χώρο του κλιμακοστασίου και όχι στο Γραφείο Α (γραφείο συλλόγου προσωπικού).

Συνολικά στην δεύτερη δειγματοληψία συλλέχθηκαν 7 ατμοσφαιρικά δείγματα τα οποία έχουν ως εξής:

από ένα δείγμα στους εξής χώρους:

- στο **2^ο υπόγειο** του κτιρίου (δείγμα B1),
- στο **Γραφείο Β** του **5^{ου}** ορόφου (δείγμα B4)
- στο **κλιμακοστάσιο** του **1^{ου}** ορόφου (δείγμα B2),
- στο **κλιμακοστάσιο** του **3^{ου}** ορόφου(δείγμα B3),
- στο **κλιμακοστάσιο** του **7^{ου}** ορόφου (δείγμα B5) και
- στο **κλιμακοστάσιο** του **9^{ου}** ορόφου (δείγμα B6) ορόφου, και

από ένα δείγμα

- στον **εξωτερικό χώρο** του **3^{ου}** ορόφου (Δείγμα B7).

Η δειγματοληψία των επιφανειών του κτιρίου περιελάμβανε 10 δείγματα τα οποία έχουν ως εξής:

από ένα δείγμα:

- στο **κλιμακοστάσιο** του **1^{ου}** ορόφου (Δείγμα E2),
- στο **κλιμακοστάσιο** του **3^{ου}** ορόφου (Δείγμα E3),
- στο **κλιμακοστάσιο** του **6^{ου}** ορόφου (Δείγμα E7),
- στο **κλιμακοστάσιο** του **7^{ου}** ορόφου (Δείγμα E5),
- στο **κλιμακοστάσιο** του **8^{ου}** ορόφου (Δείγμα E8),
- στο **κλιμακοστάσιο** του **9^{ου}** ορόφου (Δείγμα E6),
- στο **Γραφείο Β** του **5^{ου}** ορόφου (δείγμα E4),

- στο **2^ο υπόγειο** του κτιρίου (δείγμα E1),
- στο **3^ο υπόγειο** του κτιρίου (δείγμα E9) και
- στο **ασανσέρ** του κτιρίου (Δείγμα E10).

Σε όλα τα δείγματα οι επιφάνειες που σαρώθηκαν είχαν εμβαδόν 2.700 cm^2 ($3 \times 900 \text{ cm}^2$) και αποτελούνταν από μία επιφάνεια **ξύλου** $30 \times 30 \text{ cm}^2$, μία επιφάνεια **δαπέδου** $30 \times 30 \text{ cm}^2$ και μία επιφάνεια **τοιίχου** $30 \times 30 \text{ cm}^2$. Μόνη εξαίρεση αποτελεί το δείγμα του 1^{ου} ορόφου στο οποίο η επιφάνεια που σαρώθηκε ήταν 1.800 cm^2 και περιελάμβανε δύο επιφάνειες τοίχου $30 \times 30 \text{ cm}^2$.

Τέλος κατά τη δεύτερη δειγματοληψία συλλέχθηκε ένα δείγμα **οικοδομικού υλικού** μέσα από το 3^ο υπόγειο του κτιρίου (Δείγμα E11), ενώ πραγματοποιούνταν οι διαδικασίες εξυγίανσης του χώρου (αφαίρεση των επιφανειακών στρωμάτων των τοίχων και του πατώματος και ανακατασκευή αυτών), καθώς και ένα δείγμα από το **διηλεκτρικό υγρό** του μετασχηματιστή (δείγμα E12).

Τα στοιχεία της δειγματοληψίας παρουσιάζονται στον πίνακα 5.1-1.

Α' ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ			Β' ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ					
ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ			ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ			ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ		
ΔΕΙΓΜΑ	ΧΩΡΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	ΟΓΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ m ³	ΔΕΙΓΜΑ	ΧΩΡΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	ΟΓΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ m ³	ΔΕΙΓΜΑ	ΧΩΡΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ m ²
A1	2 ^ο ΥΠΟΓΕΙΟ	351,32	B1	2 ^ο ΥΠΟΓΕΙΟ	143,99	E1	2 ^ο ΥΠΟΓΕΙΟ	0,27
A2	ΓΡΑΦΕΙΟ Α (ΓΡ.ΣΥΛΛΟΓΟΥ)	235,38	B2	1 ^ο Σ ΟΡΟΦΟΣ ΚΛΙΜΑΚΟΣΤΑΣΙΟ	65,39	E2	1 ^ο Σ ΟΡΟΦΟΣ (ΚΛΙΜΑΚΟΣΤΑΣΙΟ)	0,18
A3	3 ^ο Σ ΟΡΟΦΟΣ ΚΛΙΜΑΚΟΣΤΑΣΙΟ	156,30	B3	3 ^ο Σ ΟΡΟΦΟΣ ΚΛΙΜΑΚΟΣΤΑΣΙΟ	67,89	E3	3 ^ο Σ ΟΡΟΦΟΣ ΚΛΙΜΑΚΟΣΤΑΣΙΟ	0,27
A4	ΓΡΑΦΕΙΟ Β (5 ^ο Σ ΟΡΟΦΟΣ)	132,10	B4	ΓΡΑΦΕΙΟ Β (5 ^ο Σ ΟΡΟΦΟΣ)	66,82	E4	ΓΡΑΦΕΙΟ Β (5 ^ο Σ ΟΡΟΦΟΣ)	0,27
A5	7 ^ο Σ ΟΡΟΦΟΣ ΚΛΙΜΑΚΟΣΤΑΣΙΟ	237,50	B5	7 ^ο Σ ΟΡΟΦΟΣ ΚΛΙΜΑΚΟΣΤΑΣΙΟ	68,60	E5	7 ^ο Σ ΟΡΟΦΟΣ ΚΛΙΜΑΚΟΣΤΑΣΙΟ	0,27
A6	9 ^ο Σ ΟΡΟΦΟΣ ΚΛΙΜΑΚΟΣΤΑΣΙΟ	190,56	B6	9 ^ο Σ ΟΡΟΦΟΣ ΚΛΙΜΑΚΟΣΤΑΣΙΟ	168,65	E6	9 ^ο Σ ΟΡΟΦΟΣ ΚΛΙΜΑΚΟΣΤΑΣΙΟ	0,27
A7	ΕΞΩΤΕΡΙΚΟΣ ΧΩΡΟΣ (5 ^ο Σ ΟΡΟΦΟΣ)	132,10	B7	ΕΞΩΤΕΡΙΚΟΣ ΧΩΡΟΣ (5 ^ο Σ ΟΡΟΦΟΣ)	51,45	E7	6 ^ο Σ ΟΡΟΦΟΣ ΚΛΙΜΑΚΟΣΤΑΣΙΟ	0,27
A8	2 ^ο ΥΠΟΓΕΙΟ	139,94				E8	8 ^ο Σ ΟΡΟΦΟΣ ΚΛΙΜΑΚΟΣΤΑΣΙΟ	0,27
						E9	3 ^ο ΥΠΟΓΕΙΟ	0,27
						E10	ΑΣΑΝΣΕΡ	0,27
			ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΟΙΚΟΔΟΜΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ & ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΥΓΡΟΥ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΤΗ					
			ΔΕΙΓΜΑ	ΕΙΔΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	ΧΩΡΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	ΒΑΡΟΣ ΧΩΜΑΤΟΣ (g)		
			E11	ΟΙΚΟΔΟΜΙΚΟ ΥΛΙΚΟ	3 ^ο ΥΠΟΓΕΙΟ	13,118		
			E12	ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΥΓΡΟ	3 ^ο ΥΠΟΓΕΙΟ			

Πίνακας 5.1-1 Στοιχεία Δειγματοληψίας στο κτίριο της δημόσιας υπηρεσίας

5.2 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Τόσο για τα ατμοσφαιρικά όσο και για τα επιφανειακά δείγματα, χρησιμοποιήθηκε η ίδια αναλυτική μεθοδολογία, η οποία περιλαμβάνει τα εξής στάδια: α) *εκχύλιση των δειγμάτων*, β) *διαχωρισμό του οργανικού υλικού σε συγκεκριμένες ομόλογες σειρές* και γ) *ταυτοποίηση και ποσοτικό προσδιορισμό* με την χρήση αέριας χρωματογραφίας υψηλής ανάλυσης και ανιχνευτή δίδυμο φασματογράφο μάζας παγίδας ιόντων (High Resolution Gas Chromatography - Ion Trap Mass Spectrometer/Mass Spectrometer, *HRGC-ITMS/MS*) για τα PCBs και αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή απλό Φασματογράφο Μάζας (Gas Chromatography -Mass Spectrometer, *GC- MS*) για τους ΠΑΥ.

5.2.1 Υλικά

Όλοι οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν υψηλής καθαρότητας (suprasolve). Επίσης όλα τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν όπως η silica gel, το βαμβάκι, το άνυδρο Na₂SO₄ κ.τ.λ., καθαρίστηκαν με εκχύλιση σε συσκευή Soxhlet ως εξής: 1 φορά με διαλύτη μεθανόλη:ακετόνη (Merck) (1:1) για 24 ώρες, και δύο φορές με διχλωρομεθάνιο (Merck) για 24 ώρες. Μετά την εκχύλιση τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα για 24 ώρες και στη συνέχεια φυλάχτηκαν σε καθαρό μέρος.

Τα γυαλικά που χρησιμοποιήθηκαν πλένονταν επιμελώς και τοποθετούνταν στους 550 °C για 12 ώρες και πριν τη χρήση τους ξεπλένονταν με οργανικούς διαλύτες (εξάνιο και ακετόνη). Οι λαβίδες, οι σπάτουλες, οι σύριγγες και γενικά όλα τα σκεύη που δεν ήταν δυνατόν να τοποθετηθούν σε υψηλές θερμοκρασίες, καθαρίζονταν είτε με πλύσιμο με μια σειρά διαλυτών (άπολους και πολικούς) ή με εκχύλιση σε συσκευή υπερήχων με τους ίδιους διαλύτες.

5.2.2 Εκχύλιση δειγμάτων

Τα δείγματα απομακρύνονταν από την κατάψυξη και αφήνονταν να επανέλθουν στην θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια τοποθετούνταν σε συσκευές Soxhlet, όπου γινόταν η προσθήκη των εσωτερικών προτύπων των PCBs (PCBs 54, 155 Dr. Ehrenstorfer GmbH) και των ΠΑΥ (**D₁₀-Phenanthrene**, **D₁₀-Pyrene** και **D₁₂-Perylene**, Dr. Ehrenstorfer GmbH).

Στα ατμοσφαιρικά δείγματα η εκχύλιση των φίλτρων (GFF) (όπου είχαν χρησιμοποιηθεί) και των αφρών πολυουρεθάνης (PUF), έγινε στην ίδια συσκευή Soxhlet, οπότε έγινε **ταυτόχρονη ανάλυση σωματιδιακής και αέριας φάσης** και η ποσότητα για κάθε εσωτερικό πρότυπο που προστέθηκε ήταν: 4-75 ng για τα PCBs και 333 ng για τα ΠΑΥ.

Οι γάζες με τις οποίες συλλέχθηκαν τα επιφανειακά δείγματα, τοποθετήθηκαν σε συσκευές Soxhlet και στη συνέχεια έγινε προσθήκη 4 ng από τα πρότυπα των PCBs 54 και 155 και 13,32 ng από τα εσωτερικά πρότυπα των ΠΑΥ.

Για το δείγμα του στερεού υλικού ποσότητα ίση με 13,118 gr τοποθετήθηκε σε φυσίγγιο κυτταρίνης διαστάσεων 22x65mm (Whatman), το οποίο είχε καθαρισθεί με την ίδια διαδικασία που καθαρίστηκαν τα PUF και οι γάζες και έγινε προσθήκη 37,5 ng των προτύπων PCBs 54 και 155.

Τέλος, τμήμα της γάζας που είχε εμποτιστεί με το διηλεκτρικό υγρό του μετασχηματιστή, τοποθετήθηκε σε συσκευή Soxhlet και έγινε προσθήκη 100 ng των εσωτερικών προτύπων PCBs: 54 και 155.

Στη συνέχεια στις συσκευές Soxhlet έγινε προσθήκη κανονικού εξανίου υψηλής καθαρότητας (*supra solve*) και ακολούθησε εκχύλιση για 24 ώρες. Το τελικό εκχύλισμα συμπυκνώθηκε μέχρις όγκου 2 ml σε περιστροφικό εξατμιστήρα, μεταφέρθηκε σε φιαλίδιο και συμπυκνώθηκε υπό ρεύμα αζώτου μέχρις όγκου 1 ml.

5.2.3 Διαχωρισμός οργανικού υλικού.

Για το διαχωρισμό του οργανικού υλικού σε συγκεκριμένες ομόλογες σειρές οργανικών ενώσεων χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της υγρής χρωματογραφίας. Η μέθοδος που ακολουθήθηκε ήταν ίδια για όλα τα δείγματα και αποτελεί μία τροποποιημένη μορφή της μεθόδου που περιγράφεται από τους Gogou et al. (1997). Η τροποποίησή της έγινε από τους Mandalakis et al., (2001).

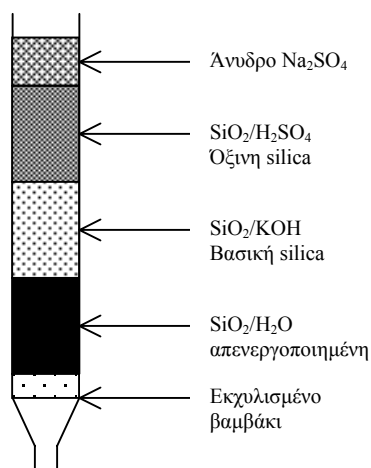
Το εκχύλισμα μεταφέρθηκε στην κορυφή μία στήλης υγρής χρωματογραφίας που αποτελούνταν από 1,5 gr silica gel (Merck 70-230 Mesh), η οποία είχε ενεργοποιηθεί στους 150 °C για 3 ώρες. Η ροή του διαλύτη είχε ρυθμιστεί στα 1,4ml/min με τη χρήση ρεύματος αζώτου. Ο πρώτος διαλύτης ήταν συνολικά 11 ml κανονικού εξανίου και παρέσυρε τα PCBs (1^ο κλάσμα) και ο δεύτερος ήταν 4ml εξάνιο και 15 ml κ-εξάνιο:τολουόλιο σε αναλογία 9,6:5,4 και παρέσυρε τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (2^ο κλάσμα). (Επειδή στα δείγματα

του στερεού υλικού και του διηλεκτρικού υγρού μας ενδιέφερε ο ποσοτικός προσδιορισμός μόνο των PCBs, συλλέχθηκε μόνο το πρώτο κλάσμα).

5.2.3.1 Κατεργασία 1^{ου} κλάσματος

Το πρώτο κλάσμα συμπυκνώθηκε σε περιστροφικό εξατμιστήρα έως όγκου 2 ml περίπου. Ακολούθησε προσθήκη στοιχειακού Hg και ανακίνηση στους υπερήχους για 2 λεπτά. Κατόπιν το εκχύλισμα αφέθηκε σε ηρεμία για μία ώρα. Με την διαδικασία αυτή απομακρύνθηκε το στοιχειακό θείο που τυχόν υπήρχε στο δείγμα.

Στη συνέχεια το εκχύλισμα μεταφέρθηκε σε δοκιμαστικό κύλινδρο και έγινε προσθήκη ίσου όγκου πυκνού θειϊκού οξέος, ώστε η αναλογία οργανικής/υδατικής φάσης να είναι 1:1. Η κατεργασία του δείγματος με θειϊκό οξύ είχε ως στόχο την μερική ή πλήρη καταστροφή ορισμένων οργανοχλωριωμένων ενώσεων π.χ. dieldin, endrin, endosulfan κ.α. καθώς και την πλήρη καταστροφή διαφόρων άλλων ενώσεων, όπως οργανοφωσφορικά, τριαζίνες κ.λ.π. (Μανδαλάκης, 2002). Ακολούθησε ανακίνηση στο Vortex για 3 λεπτά περίπου. Το μίγμα αφέθηκε σε ηρεμία μέχρις ότου διαχωριστούν οι δύο στοιβάδες, οπότε η στοιβάδα του εξανίου μεταφέρθηκε σε αποιεστικό και συμπυκνώθηκε εκ νέου μέχρις όγκου 1 ml.



Σχήμα 5.2-1 Χρωματογραφική μικροστήλη πολλαπλών στρώσεων

Στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε μικροστήλη (πιπέτα Pasteur) πολλαπλών στρώσεων (σχήμα 5.2-1), η οποία περιείχε κατά σειρά (από την κάτω προς την επάνω μεριά): 1) εκχυλισμένο βαμβάκι, 2) 1 cm απενεργοποιημένη SiO₂ (10% νερό σε ενεργοποιημένη SiO₂), 3) 1 cm βασική SiO₂ (35% KOH σε ενεργοποιημένη SiO₂), 4) 1 cm όξινη SiO₂ (40% H₂SO₄ σε ενεργοποιημένη SiO₂) και 5) 0,5 cm

άνυδρο Na₂SO₄ για την απομάκρυνση του ύδατος. Η μικροστήλη είχε καθαριστεί πριν με 5 ml κ-εξανίου. Η μεταφορά του δείγματος στη μικροστήλη είχε ως στόχο την απομάκρυνση των υπολειμμάτων του θειϊκού οξέος και των τυχόν παραπροϊόντων, που σχηματίστηκαν κατά την κατεργασία με το θειϊκό οξύ (Zebuhr, 1992).

Ακολουθούσε η έκλυση του εκχυλίσματος και επιπλέον 5 ml κ-εξανίου. Στη συνέχεια το δείγμα συμπυκνώθηκε στον περιστροφικό εξατμιστήρα μέχρι όγκου 0,5 ml και τελικά μεταφέρθηκε σε φιαλίδιο των 0,9 ml και συμπυκνώθηκε μέχρι περίπου 100 μl με ήπιο ρεύμα αζώτου. Η τελευταία συμπύκνωση πραγματοποιούνταν σε λουτρό πάγου με αλάτι (-9°C). Με αυτήν την τεχνική συμπύκνωσης οι ανακτήσεις για όλα τα μέλη των PCBs, ακόμη και των πιο πτητικών παρουσίαζαν ιδιαίτερα υψηλές τιμές (Μανδαλάκης, 2002).

5.2.3.2 Κατεργασία 2^ο κλάσματος

Το δεύτερο κλάσμα συμπυκνώθηκε στον περιστροφικό εξατμιστήρα μέχρι όγκου περίπου 0,5 ml. Για την ευκολότερη εξάτμιση του διαλύτη, στο δεύτερο κλάσμα έγινε προσθήκη μεθανόλης (suprasolve), σε αναλογία MeOH: διαλύτης (1:3), η οποία δημιουργεί αζεοτροπικό μίγμα με το τολουόλιο, χαμηλώνοντας έτσι το σημείο ζέσεως. Στη συνέχεια μεταφέρθηκε σε φιαλίδιο των 0,9 ml και συμπυκνώθηκε με ήπιο ρεύμα αζώτου μέχρι τα 40 μl περίπου. Τα δείγματα σφραγίστηκαν και τοποθετήθηκαν στην κατάψυξη (-20°C).

5.2.4 Ποσοτικός προσδιορισμός

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

Για να πραγματοποιηθεί ο ποσοτικός προσδιορισμός μίας υπό μελέτη ένωσης *x* στα δείγματά μας, ήταν απαραίτητος ο υπολογισμός του σχετικού συντελεστή απόκρισης (Relative Response Factor, *RRF*) της συγκεκριμένης ένωσης ως προς το εσωτερικό πρότυπο. Για το σκοπό αυτό γνωστή ποσότητα από την προς ανάλυση ένωση αναμίχθηκε με γνωστή ποσότητα από το αντίστοιχο εσωτερικό πρότυπο και από το διάλυμα αυτό έγινε ένεση στο GC-ITMS/MS και στο GC-MS, για τα PCBs και ΠΑΥ αντίστοιχα, υπό τις ίδιες συνθήκες που αναλύθηκαν και τα δείγματά μας. Ο σχετικός συντελεστής απόκρισης για την συγκεκριμένη ένωση *x* υπολογίζεται από την εξίσωση 5.2-1.

$$RRF_x = \frac{A_x \cdot C_{IS}}{A_{IS} \cdot C_x} \quad (\text{Εξίσ. 5.2-1})$$

Όπου RRF_x είναι ο σχετικός συντελεστής απόκρισης της συγκεκριμένης ένωσης x, A_x είναι η επιφάνεια ολοκλήρωσης της κορυφής της ένωσης x, A_{IS} είναι η επιφάνεια ολοκλήρωσης του εσωτερικού προτύπου και C_x και C_{IS} είναι οι ποσότητες της ένωσης x και του εσωτερικού προτύπου αντίστοιχα στο συγκεκριμένο διάλυμα.

Η ποσότητα του μέλους x στο δείγμα μπορεί να προσδιορισθεί από την εξίσωση 5.2-2.

$$C_x = \frac{A_{x(\Delta)} \cdot C_{IS(\Delta)}}{A_{IS(\Delta)} \cdot RRF_x} \quad (\text{Εξίσ. 5.2-2})$$

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

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

5.2.4.1 Ποσοτικός προσδιορισμός των PCBs

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων σύμφωνα με την εργασία των Mandalakis et al., (2001) χρησιμοποιούνται τα PCBs no. 54, 155 και 185 επειδή:

1. δεν υφίστανται στο περιβάλλον,
2. παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με τα υπόλοιπα μέλη που προσδιορίζονται και
3. δεν συνεκλούνται με άλλα ισομερή που υφίστανται στο περιβάλλον σε υψηλές συγκεντρώσεις.

Ωστόσο στην παρούσα εργασία τα εσωτερικά πρότυπα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν μόνο τα μέλη 54 και 155, καθώς η ανίχνευση του μέλους 185 στα δείγματά μας, δεν επέτρεψε τη χρήση του ως εσωτερικό πρότυπο. Όπως αναφέρεται στην μελέτη των Schultz et al., (1989) και του Frame (1997), η συγκέντρωση του συγκεκριμένου

μέλους είναι σημαντική (0,48-1,34% κατά βάρος) στην περίπτωση των εμπορικών μιγμάτων Aroclor 1260 και Clophen A60.

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό, το χρωματογράφημα χωρίστηκε σε 2 χρονικά διαστήματα και σε καθένα από αυτά αντιστοιχήθηκε το κατάλληλο εσωτερικό πρότυπο. Έτσι αν όλα τα μέλη ταξινομηθούν κατά τη σειρά του χρόνου κατακράτησής τους, τότε ο ποσοτικός προσδιορισμός των μελών από το 10 έως και το 69 έγινε με το εσωτερικό πρότυπο 54, ενώ για τα μέλη από το 49 έως και το 208 χρησιμοποιήθηκε το εσωτερικό πρότυπο 155. Με τον τρόπο αυτό τυχόν απώλειες και διαφοροποιήσεις που μπορεί να συνέβησαν κατά την αναλυτική μεθοδολογία, λαμβάνονται υπόψη και δεν επηρεάζουν την ακρίβεια της μεθόδου. Συνολικά προσδιορίστηκαν ποσοτικά 94 από τα 209 μέλη.

Οι ανακτήσεις της αναλυτικής μεθόδου που ακολουθήθηκε για τα PCBs παρουσιάζουν αρκετά υψηλές τιμές. Οι ανακτήσεις της μεθόδου (συμπεριλαμβανομένων όλων των σταδίων, από την εκχύλιση έως και την ανάλυση στον αέριο χρωματογράφο), όπως προσδιορίστηκαν με αναλύσεις προτύπων δειγμάτων GFF και PUF παρουσιάζονται στον πίνακα 5.2-1 (Mandalakis et al., 2001). Σε γενικές γραμμές οι ανακτήσεις των PCBs παρουσιάζουν μια τάση μείωσης από τα πιο βαριά προς τα πιο ελαφριά μέλη. Στον πίνακα 5.2-1 παρουσιάζεται ο μέσος όρος της ανάκτησης % για 23 μέλη, καθώς και το όριο ανίχνευσης της μεθόδου για τα ατμοσφαιρικά και τα επιφανειακά δείγματα για τα ίδια μέλη.

Μέλος	Μέσος όρος ανάκτησης (Mandalakis et al., 2001)	Όριο ανίχνευσης μεθόδου (ατμοσφαιρικά δείγματα) pg m ³	Όριο ανίχνευσης μεθόδου (επιφανειακά δείγματα) pg m ²
18	51,3	1,8	660,9
28	83,8	1,4	516,4
54	74,5	1,5	557,8
52	75,9	1,5	551,6
70	81,3	1,4	527,6
90+101	67,9	1,6	587,1
110	67,2	1,6	590,2
123	85,1	1,4	510,7
118	77,9	1,5	542,7
105	87,6	1,3	499,6
155	49,7	1,8	668,0
149	77,0	1,5	546,7
132	73,6	1,5	561,8
153	82,2	1,4	523,6
138	78,5	1,5	540,0
158+160	78,2	1,5	541,3
185	88,7	1,3	494,7
180	98,2	1,2	452,4
199	85,0	1,4	511,1
194	98,2	1,2	452,4

Πίνακας 5.2-1 Μέσος όρος ανακτήσεων και όριο ανίχνευσης για τα ατμοσφαιρικά και τα επιφανειακά δείγματα 23 μελών

Οι τιμές των ορίων ανίχνευσης έχουν υπολογιστεί με βάση τα παρακάτω:

1. όριο ανίχνευσης του οργάνου 1,2 pg (Mandalakis et al., 2001),
2. ανακτήσεις κάθε μέλους όπως προσδιορίστηκαν από τους Mandalakis et al., (2001),
3. όγκος ατμοσφαιρικών δειγμάτων 100m³,
4. εμβαδόν επιφανειακών δειγμάτων 2.700 cm²,
5. τελικός όγκος δείγματος πριν την εισαγωγή στο GC-ITMS 100 μL,
6. όγκος κάθε ένεσης 1μL.

Εκτός από τον προσδιορισμό των ανακτήσεων σε πρότυπα δείγματα, εξίσου σημαντικός είναι ο προσδιορισμός των ανακτήσεων των δύο εσωτερικών προτύπων και στα πραγματικά δείγματα. Ο προσδιορισμός των ανακτήσεων στα δείγματα αυτά σύμφωνα με τους Mandalakis et al., (2001), μπορεί να γίνει με τη χρήση του μέλους 116 ως προτύπου ανάκτησης (Recovery Standard, *RS*). Το πρότυπο αυτό προστίθεται στο δείγμα μας πριν ακριβώς την ένεση στον αέριο χρωματογράφο. Με βάση την ποσότητα του προτύπου ανάκτησης και γνωρίζοντας την τιμή του σχετικού συντελεστή απόκρισης του εσωτερικού προτύπου μπορεί να υπολογιστεί η ποσότητα του εσωτερικού προτύπου που έχει απομείνει στο φιαλίδιο μετά από όλη την κατεργασία του δείγματος. Έτσι γνωρίζοντας την ποσότητα του εσωτερικού προτύπου που είχε προστεθεί πριν την κατεργασία του δείγματος και την ποσότητα που παρέμεινε στο τελικό δείγμα, η ανάκτηση του εσωτερικού προτύπου υπολογίζεται με την εξίσωση 5.2-3:

$$\% \text{ ανάκτηση } IS_{(x)} = \frac{\text{Αρχική ποσότητα } IS_{(x)} - \text{Τελική ποσότητα } IS_{(x)}}{\text{Αρχική ποσότητα } IS_{(x)}} \cdot 100 \quad (\text{Εξίσ. 5.2-3})$$

Ωστόσο στην παρούσα εργασία η ανίχνευση σε σημαντικές ποσότητες του μέλους 87, το οποίο συνεκλύεται με το μέλος 116, δεν επέτρεψε τη χρήση του τελευταίου ως εσωτερικού προτύπου και συνεπώς δεν ήταν εφικτή η παρακολούθηση και ο υπολογισμός των ανακτήσεων στα πραγματικά δείγματα.

5.2.4.2 Ταυτοποίηση Μελών PCBs

Οι χρόνοι κατακράτησης των μελών διαφέρουν λόγω του διαφορετικού αριθμού και της διαφορετικής διευθέτησης των ατόμων χλωρίου πάνω στο διφαινύλιο. Για την ταυτοποίηση των μελών των PCBs βασιστήκαμε στους χρόνους

κατακράτησης 23 μελών, οι οποίοι είχαν προσδιορισθεί από τους Mandalakis et al., (2001), με βάση τους χρόνους κατακράτησης και τα φάσματα MS/MS που παρατηρήθηκαν από πρότυπες ενώσεις. Τα μέλη αυτά ήταν τα εξής (Αριθμοί “BZ”): 18, 28, 52, 54, 70, 155, 90, 101, 110, 116, 123, 118, 159, 153, 132, 105, 138, 158, 160, 180, 185, 199 και 194. Εκτός αυτών των 23 μελών, η χρήση του πρότυπου διαλύματος (C-QME-01) της εταιρείας AccuStandard, επέτρεψε την ταυτοποίηση των εξής επιπλέον 23 μελών: 17, 20, 31, 33, 44, 49, 74, 82, 95, 99, 128, 149, 151, 156, 171, 177, 183, 191, 195, 201, 205, 206 και 208. Για τα μέλη που δεν συμπεριλαμβάνονταν στις δύο παραπάνω ομάδες, ο προσδιορισμός έγινε με βάση τους σχετικούς χρόνους κατακράτησης (Relative Retention Time, *RRT*) που προτείνονται από τους Mullin et al., (1984).

Οι Mullin et al., (1984) υπολόγισαν τους σχετικούς χρόνους κατακράτησης των PCBs ως προς το οκταχλωρο-ναφθαλένιο κατά την ανάλυσή τους με HRGC (5%-diphenyl-95% dimethylsiloxane). Ο υπολογισμός των χρόνων κατακράτησης έγινε βάση της εξίσωσης 5.2-4.

$$RRT_{(x)} = \frac{\text{Χρόνος κατακράτησης του } PCB_x}{\text{Χρόνος κατακράτησης του } OCN} \quad (\text{Εξίσ. 5.2-4})$$

Η συσχέτιση των τιμών του χρόνου κατακράτησης για τα μέλη που είχαν ταυτοποιηθεί με τη χρήση προτύπων ενώσεων στο δικό μας σύστημα HRGC-ITMS/MS και των τιμών *RRT* των αντίστοιχων μελών των Mullin et al., (1984) έδωσε την παρακάτω εξίσωση:

$$\text{Χρόνος Κατακράτησης } PCB_x = 0,0261 \times RRT_{(Mullin)} + 0,0084 \quad (\text{Εξίσ.5.2-5})$$

η οποία μας επέτρεψε τον υπολογισμό του χρόνου κατακράτησης για τα υπόλοιπα μέλη των PCBs που προσδιορίσαμε ποσοτικά στην παρούσα εργασία. Στα δείγματα που αναλύθηκαν μία χρωματογραφική κορυφή αποδίδονταν σε ένα συγκεκριμένο μέλος των PCBs όταν ικανοποιούνταν τα παρακάτω κριτήρια:

- α) ο λόγος σήματος προς θόρυβο ήταν μεγαλύτερος από 5,
- β) ο χρόνος κατακράτησης ήταν ίδιος με αυτόν που υπολογίζεται από την εξίσωση (5.2-5) +/- 5ms και
- γ) ο λόγος της έντασης των χαρακτηριστικών ισοτόπων ιόντων στο φάσμα MS/MS ήταν ίδιος κατά +/- 15% (κεφάλαιο 5.3.2).

Τα μέλη που προσδιορίστηκαν στην παρούσα εργασία, καθώς και χρόνοι κατακράτησής τους παρουσιάζονται στον πίνακα 5.2-2. Στον πίνακα αυτό με έντονη γραφή παρουσιάζονται τα μέλη που ταυτοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη με βάση την εξίσωση 5.2-5 και τους κανόνες που προαναφέρθηκαν.

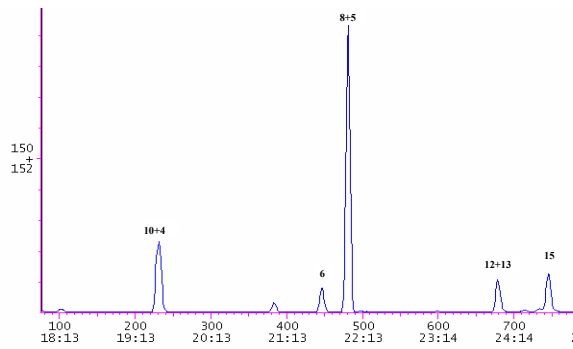
Μέλος PCB	Χρόνος Κατακράτησης	Μέλος PCB	Χρόνος κατακράτησης
(10*+4)	19:33	110	35:56
6	21:42	82	36:31
(8+5*)	22:03	151	36:37
(12+13)	24:02	135	36:51
18	24:35	123	37:05
17	24:42	149	37:14
15	24:41	118	37:20
(24+27)	25:14	146	38:14
(16+32)	25:40	153	38:33
26	26:44	105	38:41
25	26:52	132	38:37
31	27:12	141	39:11
28	27:16	(138+163*+164*)	39:57
(20*+33)	27:48	(160*+158)	40:05
53	27:51	183	41:06
22	28:13	128	41:20
45	28:30	167	41:26
52	29:15	185	41:37
49	29:29	174	42:00
(47+48+75*)	29:38	177	42:17
44	30:21	171	42:30
37	30:32	156	42:32
(59+42)	30:32	200	42:53
(41+64)	31:02	172	43:07
40	31:27	197	43:15
63	32:07	180	43:26
74	32:19	193	43:34
70	32:31	191	43:47
66	32:41	199	44:02
95	32:44	(170+190)	44:53
91	33:05	201	45:21
(92+84)	33:43	(196+203)	45:37
89	33:52	208	47:00
(90*+101)	34:01	195	47:03
99	34:18	207	47:21
97	35:09	194	47:50
87	35:25	205	48:01
85	35:38	206	49:00
136	35:46		

Πίνακας 5.2-2 Τα μέλη των PCBs που προσδιορίστηκαν στην παρούσα εργασία και οι αντίστοιχοι χρόνοι κατακράτησης

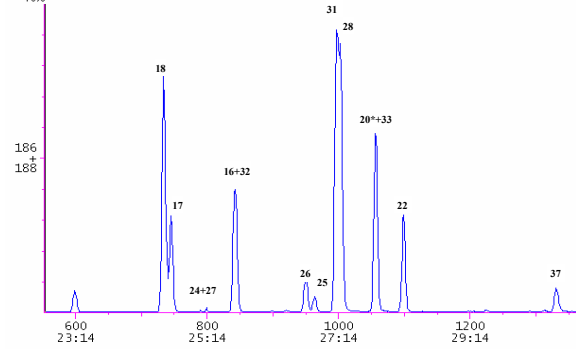
Στις περιπτώσεις που εμφανίζεται άθροισμα μελών, ο χρωματογραφικός διαχωρισμός δεν ήταν εφικτός και τα μέλη αυτά συνεκλούνταν. Ο αστερίσκος υποδηλώνει τα μέλη που αναμένεται να έχουν πολύ μικρή συνεισφορά σύμφωνα με τους Schultz *et al.*, (1989) και Frame G.M., (1997b), στην επιφάνεια μιας κορυφής που αποτελείται από δύο ή περισσότερα συνεκλούμενα μέλη.

Στην επόμενη σελίδα παρουσιάζεται το χρωματογράφημα που πήραμε από το σύστημα HRGC-ITMS/MS, και στο οποίο εικονίζονται τα μέλη των PCBs που αναλύθηκαν.

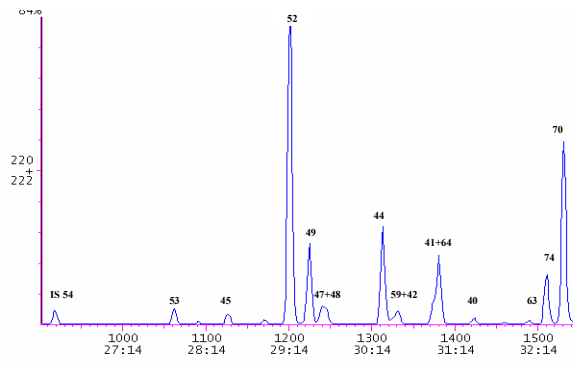
α) Μόνο- & διχλωρομεμένα Διφαινύλια



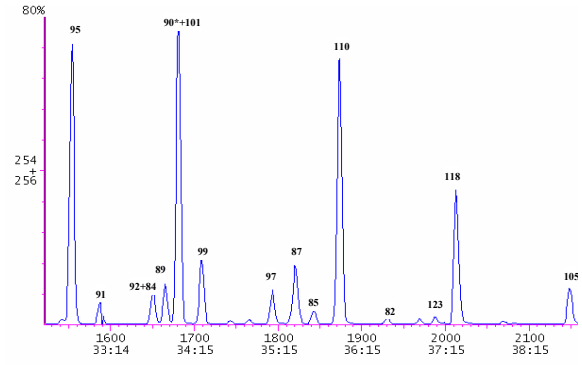
β) Τριχλωρομεμένα Διφαινύλια



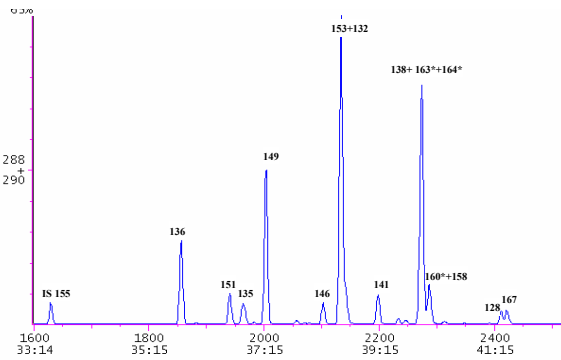
γ) Τετραχλωρομεμένα Διφαινύλια



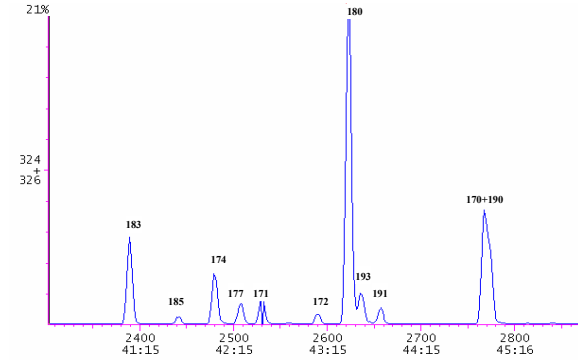
δ) Πενταχλωρομεμένα Διφαινύλια



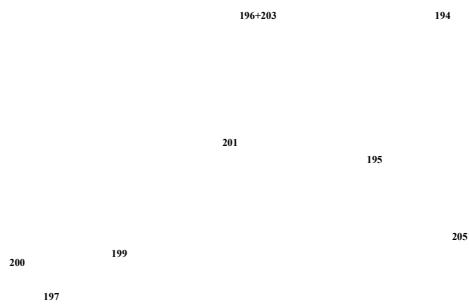
ε) Εξαχλωρομεμένα Διφαινύλια



στ) Επταχλωρομεμένα Διφαινύλια



ζ) Οκταχλωρομεμένα Διφαινύλια



η) Εννεαχλωρομεμένα Διφαινύλια



Σχήμα 5.2-2. Χαρακτηριστικό χρωματογράφημα για τις επτά από τις δέκα ομόλογες ομάδες των PCBs κατά την ανάλυσή τους στο GC-ITMS/MS

5.2.5 Ποσοτικός Προσδιορισμός των ΠΑΥ

Στον ποσοτικό προσδιορισμό των ΠΑΥ, ως εσωτερικά πρότυπα χρησιμοποιήθηκαν οι ενώσεις: **D₁₀-Phenanthrene**, **D₁₀- Pyrene** και **D₁₂-Perylene** (Τσαπάκης, 2003). Οι ενώσεις αυτές καλύπτουν όλο το χρονικό διάστημα του χρωματογραφήματος. Έτσι στην περίπτωση των ΠΑΥ το χρωματογράφημα χωρίστηκε σε 3 χρονικά διαστήματα και σε καθένα από αυτά αντιστοιχήθηκε το κατάλληλο εσωτερικό πρότυπο. Όπως και στην περίπτωση των PCBs με την τεχνική αυτή οι απώλειες που μπορεί να έχουν συμβεί κατά τη διάρκεια της αναλυτικής διαδικασίας, συνυπολογίζονται, οπότε δεν επηρεάζεται η ακρίβεια της μεθόδου.

Εσωτερικό πρότυπο (IS)	ΠΑΥ Συντομογραφία	Μοριακό Ιόν	Ιόν επιβεβαίωσης	Σχετική Αφθονία %	Χρόνος κατακράτησης (RT)
Phenanthrene D-10	Fl	166	165	84,4	14,79
	Phe	178	176	16,5	18,70
	An	178	176	17,1	18,95
	C1-Phe	192	189	27,6	20,98
	C2-Phe	192	189	27,6	21,21
	C3-Phe	192	189	27,6	21,47
	C4-Phe	192	189	27,6	21,58
Pyrene D-10	3,6 DMP	206	202	13,5	23,18
	2,6 DMP	206	202	13,5	23,35
	2,7 DMP	206	202	13,5	23,45
	1,3/2,10/3,9/3,10	206	202	13,5	23,70
	1,6/2,9 DMP	206	202	13,5	23,82
	Fluo	202	200	17,6	24,20
	1,7 DMP	206	202	13,5	23,93
	2,3 DMP	206	202	13,5	24,06
	1,9/4,9 DMP	206	202	13,5	24,12
	1,8 DMP	206	202	13,5	24,72
	Py	202	200	17,1	25,19
	C1-202	216	-	-	27,46
	C1-202	216	-	-	27,91
	C1-202	216	-	-	28,06
	Ret	234	219	120,5	29,10
	4H-CY	226	224	17,3	30,10
	BaA	228	226	27,5	31,29
Chr/T	228	226	26,5	31,40	
C1-Chr	242	-	-	33,25	
Perylene D-12	BbF	252	250	18,8	36,19
	BkF	252	250	21,1	36,29
	BbjkF	252	250	20,1	36,64
	BeP	252	250	22,1	37,28
	BaP	252	250	17,3	37,52
	Per	252	250	22,3	37,79
	Anthr	276	138	25,1	42,12
	IP	276	138	24,2	42,61
	DBA	278	138	12,4	42,84
	BghiP	276	138	23,7	43,66
	Cor	300	298	16,6	54,33

Πίνακας 5.2-1 Χρόνοι κατακράτησης και σχετικές αφθονίες των επιλεγμένων ιόντων (Τσαπάκης, 2003)

Η ταυτοποίηση των ΠΑΥ βασίστηκε στο χρόνο κατακράτησης, καθώς και στην σχετική αφθονία του μοριακού ιόντος ως προς ένα δεύτερο ιόν επιβεβαίωσης (confirmation ion). Στον πίνακα 5.2-3 εικονίζονται τα εσωτερικά πρότυπα, οι αντίστοιχοι ΠΑΥ που προσδιορίστηκαν ποσοτικά, το μοριακό ιόν, το ιόν επιβεβαίωσης, η σχετική αφθονία % του ιόντος επιβεβαίωσης ως προς το μοριακό ιόν και ο αντίστοιχος χρόνος κατακράτησης. Συνολικά έγινε ο ποσοτικός προσδιορισμός 37 πολυαρωματικών υδρογονανθράκων.

Τα ποσοστά ανάκτησης της αναλυτικής μεθοδολογίας και τα όρια ανίχνευσης του οργάνου προσδιορίστηκαν με την ανάλυση προτύπων δειγμάτων στα οποία είχαν προστεθεί γνωστές ποσότητες συγκεκριμένων μελών ΠΑΥ. Η ανάκτηση υπολογίστηκε με βάση την μαθηματική εξίσωση 5.2-3 και κυμάνθηκε από 65 έως 95%, ενώ το όριο ανίχνευσης του οργάνου κυμάνθηκε από 70 έως 100 pg (Τσαπάκης, 2003).

Η συνεχής παρακολούθηση των ανακτήσεων των εσωτερικών προτύπων στα πραγματικά δείγματα έγινε με την προσθήκη της ένωσης **D₁₀-ανθρακένιο** (Dr.Ehrenstorfer GmbH), η οποία χρησιμοποιήθηκε ως πρότυπο ανάκτησης (RS). Η μέση τιμή των ανακτήσεων των εσωτερικών προτύπων Phenanthrene D₁₀, Pyrene D₁₀ και Perylene D₁₂ που υπολογίστηκαν στα πραγματικά δείγματα κυμαίνονταν μεταξύ 72 και 85%.

5.2.6 Ανάλυση τυφλών δειγμάτων

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

Τυφλά δείγματα αναλύθηκαν τόσο για τα ατμοσφαιρικά δείγματα όσο και για τα δείγματα των επιφανειών. Στην περίπτωση των ατμοσφαιρικών δειγμάτων αναλύθηκαν δύο καθαροί αφροί πολυουρεθάνης, ενώ στην περίπτωση των επιφανειακών δειγμάτων έγινε ανάλυση μίας καθαρής γάζας. Οι αφροί πολυουρεθάνης και η γάζα που αναλύθηκαν, είχαν προηγουμένα καθαριστεί με την ίδια διαδικασία και την ίδια χρονική περίοδο που καθαρίστηκαν τα αντίστοιχα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τη συλλογή των πραγματικών δειγμάτων. Οι αφροί

πολυουρεθάνης τοποθετήθηκαν επάνω στους δειγματολήπτες για το ίδιο χρονικό διάστημα με αυτό μιας κανονικής δειγματοληψίας υπό τις ίδιες συνθήκες, χωρίς να λειτουργεί η αντλία, ενώ η γάζα εμποτίστηκε με εξάνιο και παρέμεινε εκτεθειμένη σε εσωτερικό χώρο του κτιρίου. Η διαδικασία ανάλυσης ήταν ακριβώς η ίδια με την διαδικασία ανάλυσης των πραγματικών δειγμάτων. Οι συγκεντρώσεις κάθε ένωσης που προσδιορίστηκαν αφαιρέθηκαν από τις πραγματικές συγκεντρώσεις.

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι στην περίπτωση των PCBs οι συγκεντρώσεις που ανιχνεύθηκαν στον αφρό πολυουρεθάνης ήταν αυξημένες σε σύγκριση με παλαιότερη ανάλυση τυφλών δειγμάτων (Μανδαλάκης, 2002), ιδιαίτερα για τα μέλη μεγαλύτερου μοριακού βάρους (πίνακας 5.2-4).

Ωστόσο οι ποσότητες αυτές δεν δημιούργησαν κάποιο πρόβλημα στον ποσοτικό προσδιορισμό των PCBs, αφού οι αντίστοιχες στα πραγματικά δείγματα διέφεραν κατά πολύ από εκείνες των τυφλών δειγμάτων. Αξίζει να αναφερθεί ότι στο δείγμα του εξωτερικού χώρου που συλλέχθηκε κατά τη δεύτερη δειγματοληψία και το οποίο ήταν το πιο αραιό δείγμα, η συνολική ποσότητα των PCBs ήταν κατά 110 φορές μεγαλύτερη από εκείνη των τυφλών δειγμάτων.

Μέλος	Ποσότητα pg	
	Παρούσα εργασία	Μανδαλάκης, 2002*
6	25	<MDL
8+5*	113	241
12+13	30	426
18	138	249
17	66	85
24+27	<MDL	66
16+32	101	146
31	230	189
28	151	154
20*+33	156	156
53	19	<MDL
22	74	46
45	16	<MDL
52	345	71
49	132	<MDL
47+48+75*	88	<MDL
44	132	<MDL
41+64	162	<MDL
74	98	40
70	162	39
66	144	111
95	450	<MDL
91	39	<MDL
92+84*	44	<MDL
89	49	<MDL
90*+101	459	<MDL
99	108	<MDL
136	116	<MDL
110	379	39
123	<MDL	<MDL
149	354	<MDL
118	208	<MDL
146	42	<MDL
153	447	52
132	117	<MDL
105	82	<MDL
138+164*+163*	425	<MDL
158+160*	3	<MDL
174	<MDL	<MDL
180	18	<MDL
199	<MDL	<MDL
170+190	50	<MDL
196+203	<MDL	<MDL
194	<MDL	<MDL
Σύνολο	5804	2110

Πίνακας 5.2-2 Μέση τιμή της ποσότητας (σε pg) των πιο σημαντικών μελών των PCBs που προσδιορίστηκαν στα τυφλά δείγματα στην παρούσα εργασία

*προς σύγκριση παρατίθενται οι αντίστοιχες ποσότητες που προσδιορίστηκαν από τον Μανδαλάκη, (2002)

<MDL: κάτω από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου ανάλυσης

5.3 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Για τον ποσοτικό και ποιοτικό προσδιορισμό των PCBs και των ΠΑΥ χρησιμοποιήθηκε αέρια χρωματογραφία σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας.

5.3.1 Αέρια Χρωματογραφία –φασματογράφος μάζας παγίδας ιόντων

Για τον ποσοτικό και ποιοτικό προσδιορισμό των PCBs χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα αέριας χρωματογραφίας υψηλής ανάλυσης HRGC, σε συνδυασμό με διπλό φασματογράφο μάζας παγίδας ιόντων (Ion Trap Mass Spectrometer/Mass Spectrometer, *ITMS/MS*) της εταιρείας Finnigan. Οι φασματογράφοι μάζας παγίδας ιόντων βρίσκουν ολοένα και μεγαλύτερη αποδοχή στις αναλύσεις περιβαλλοντικών δειγμάτων, λόγω της υψηλής εγγενούς επιλεκτικότητας και των χαμηλών ορίων ανίχνευσης που προσφέρει η παγίδα ιόντων στην ανάλυση μικρορυπαντών, όπως είναι τα PCBs, PCDDs, PCDFs κ.α.

Το συγκεκριμένο όργανο εμφανίζει μεγάλο εύρος δυνατοτήτων όπως:

- υψηλή ευαισθησία,
- κλίμακα μαζών ανάλυσης από 10-1.000 a.m.u. με γρήγορο ρυθμό σάρωσης,
- δύο τρόπους ιονισμού, χημικό και με πρόσκρουση ηλεκτρονίων,
- δυνατότητα σχηματισμού θετικών ή αρνητικών ιόντων,
- δυνατότητα λήψης πλήρους φάσματος (full scan MS),
- δυνατότητα παρακολούθησης ενός προεπιλεγμένου ιόντος (Selected ion monitoring, *SIM*),
- λήψη πλήρους φάσματος δίδυμης φασματογραφίας (Full Scan MS/MS) και
- παρακολούθηση επιλεγμένου ζεύγους ιόντων (Selected Reaction Monitoring, *SRM*).

Η αρχή λειτουργίας του συστήματος HRGC-ITMS/MS περιλαμβάνει συνοπτικά τα εξής στάδια:

1. εξάτμιση του δείγματος στο θάλαμο εισαγωγής του αερίου χρωματογράφου,
2. διέλευση των ενώσεων μέσα από μια τριχοειδή κολώνα υπό τη ροή του φέροντος αερίου και διαχωρισμό τους,
3. εισαγωγή των ουδετέρων μορίων στο θάλαμο ιονισμού και ιονισμό αυτών,
4. «αποθήκευσή» τους στην παγίδα ιόντων,
5. διαχωρισμό και έξοδό τους από την παγίδα με βάση το λόγο m/z , ανάλογα με τις αλλαγές στο ηλεκτρικό πεδίο και

6. ανίχνευσή τους από το σύστημα ανίχνευσης του οργάνου.

Πιο αναλυτικά, ο φασματογράφος μάζας παγίδας ιόντων αποτελείται από τον θάλαμο ιονισμού, τον αναλυτή μαζών, και το σύστημα ανίχνευσης και η αρχή λειτουργίας του περιγράφεται παρακάτω.

5.3.1.1 Αρχή Λειτουργίας Φασματογράφου Μάζας Παγίδας Ιόντων

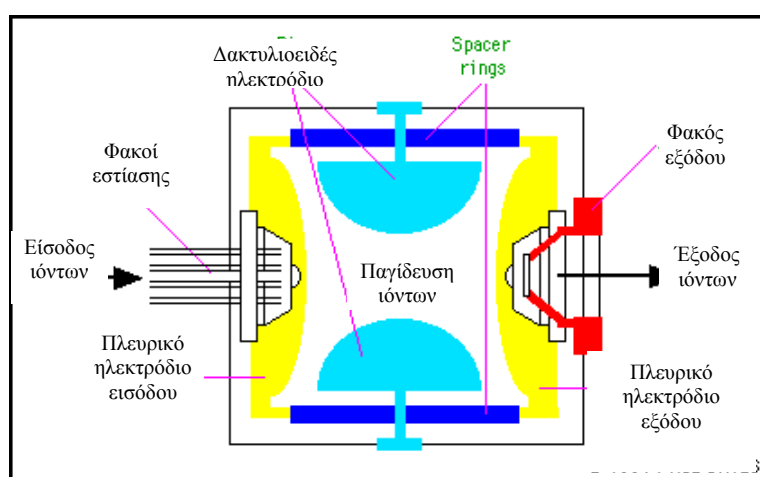
Τα μόρια εξερχόμενα από την στήλη εισέρχονται μέσω της γραμμής μεταβίβασης (transfer line) στον θάλαμο ιονισμού όπου ιονίζονται. Αυτό συμβαίνει με μία δέσμη ηλεκτρονίων, η οποία αλληλεπιδρά με τα μόρια οπότε σχηματίζονται ιόντα. Η πηγή των ηλεκτρονίων είναι ένα νήμα ρηνίου (filament), το οποίο καθώς θερμαίνεται παράγει ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια αυτά απωθούνται με την επίδραση ενός απωθητή (repeller) και με τη βοήθεια δύο μαγνητών ευθυγραμμίζονται σε δέσμη. Στη συνέχεια η δέσμη ηλεκτρονίων επιταχύνεται προς το χώρο σχηματισμού των ιόντων (ion volume) από τη διαφορά δυναμικού μεταξύ του νήματος και του χώρου σχηματισμού των ιόντων. Μεταξύ των δύο αυτών τμημάτων βρίσκεται ένας φακός εστίασης ηλεκτρονίων, ο οποίος εμποδίζει θετικά ιόντα να εισέλθουν στη δέσμη ηλεκτρονίων.

Ο χώρος σχηματισμού των ιόντων βρίσκεται στο κέντρο του θαλάμου ιονισμού και αποτελείται από τέσσερις οπές: δύο πλευρικές, μέσω των οποίων εισέρχεται το έκλουσμα από τη χρωματογραφική στήλη και το αντιδρών αέριο (σε περίπτωση που ο ανιχνευτής λειτουργεί σε κατάσταση χημικού ιονισμού) ή η ένωση βαθμονόμησης (πέρφλουρο-τριβούτυλο-αμίνη, PFTBA), μία στο κάτω μέρος, μέσω της οποίας εισέρχεται η δέσμη ηλεκτρονίων και μία προς την πλευρά του αναλυτή μαζών μέσω της οποίας εξέρχονται τα ιόντα που σχηματίστηκαν. Στην συνέχεια τα σχηματιζόμενα ιόντα διαβιβάζονται στον αναλυτή μαζών (παγίδα ιόντων) με τη βοήθεια τριών φακών εστίασης οι οποίοι είναι πλάκες και σωληνίσκοι από ανοξειδωτο ατσάλι, πάνω στους οποίους εφαρμόζονται κατάλληλα δυναμικά, που ρυθμίζονται κατά τη διαδικασία της αυτόματης βαθμονόμησης (autotune).

Η παγίδα ιόντων αποτελείται από τρία ηλεκτρόδια από ανοξειδωτο ατσάλι: δύο πλευρικά ηλεκτρόδια εισόδου και εξόδου υπερβολικού σχήματος και ένα κεντρικό ηλεκτρόδιο το οποίο έχει τη μορφή δακτυλίου. Οι εσωτερικές επιφάνειες των ηλεκτροδίων σχηματίζουν μία κοιλότητα. Στην κοιλότητα αυτή γίνεται η

παγίδευση και ο ιονισμός των πρόδρομων ιόντων με μόρια ηλίου, καθώς και η ανάλυση των θυγατρικών ιόντων.

Το πλευρικό ηλεκτρόδιο εισόδου (entrance endcap electrode) βρίσκεται πλησιέστερα στο θάλαμο ιονισμού, ενώ το πλευρικό ηλεκτρόδιο εξόδου (exit endcap electrode) βρίσκεται πλησιέστερα στο σύστημα ανάλυσης. Το κεντρικό ηλεκτρόδιο μορφής δακτυλίου (ring electrode) βρίσκεται μεταξύ των δύο πλευρικών (σχήμα 5.3-1). Τα ιόντα που σχηματίζονται στον θάλαμο ιονισμού εισάγονται στην κοιλότητα του αναλυτή μέσω του πλευρικού ηλεκτροδίου εισόδου και μπορούν να εξέλθουν διαμέσου και των δύο πλευρικών ηλεκτροδίων.



Σχήμα 5.3-1 Σχηματική απεικόνιση της διατομής της τετραπολικής παγίδας ιόντων

Στην κοιλότητα του αναλυτή μαζών εισάγεται επίσης αέριο He μέσω του πλευρικού ηλεκτροδίου εισόδου. Οι ροές προς το εσωτερικό της κοιλότητας και προς το εξωτερικό της έχουν παρόμοιες τιμές, με αποτέλεσμα η μερική πίεση του He στο εσωτερικό της κοιλότητας να παραμένει σταθερή και ίση περίπου με 0,1 Pa. Η παρουσία του He στο εσωτερικό της κοιλότητας έχει ως αποτέλεσμα τη σύγκρουση με τα ιόντα του δείγματος πριν αυτά εξέλθουν από την κοιλότητα και ως εκ τούτου τη μείωση της κινητικής τους ενέργειας και συνεπώς και την μείωση του πλάτους ταλάντωσης των ιόντων. Έτσι τα ιόντα εστιάζονται στο κέντρο της κοιλότητας και δεν διασκορπίζονται σε κάθε σημείο αυτής. Επίσης τα μόρια του He είναι τα μόρια σύγκρουσης κατά τη διάρκεια του σταδίου διάσπασης των πρόδρομων ιόντων σε θυγατρικά.

Για τη μεταφορά των ιόντων από το θάλαμο ιονισμού στην παγίδα ιόντων εφαρμόζεται ένα δυναμικό εκτοπίσεως (dc offset voltage) το οποίο έχει τιμή -10 V , ενώ διάφορα δυναμικά εφαρμόζονται στα ηλεκτρόδια ώστε να γίνεται η παγίδευση και η έξοδος των ιόντων από την παγίδα σύμφωνα με τον λόγο m/z , όπως: το Βασικό Δυναμικό Ραδιοσυχνοτήτων (RF), το Δυναμικό Κυματικής μορφής, το Δυναμικό Διέγερσης μέσω Συντονισμού Ραδιοσυχνοτήτων και το Δυναμικό Εξόδου μέσω Συντονισμού Ραδιοσυχνοτήτων.

Το Βασικό Δυναμικό Ραδιοσυχνοτήτων είναι ένα δυναμικό εναλλασσόμενης τάσης, σταθερής συχνότητας και μεταβλητού πλάτους, που εφαρμόζεται στο κεντρικό ηλεκτρόδιο και παράγει ένα τρισδιάστατο τετραπολικό πεδίο στο εσωτερικό της κοιλότητας. Αυτό το πεδίο παγιδεύει τα ιόντα, κρατώντας τα σε μία σταθερή ταλαντωτική τροχιά. Η μορφή της τροχιάς εξαρτάται από το δυναμικό και το λόγο m/z των ιόντων. Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης των μαζών, τα δυναμικά που εφαρμόζονται στα ηλεκτρόδια μεταβάλλονται έτσι ώστε να παράγουν αστάθεια στην τροχιά των ιόντων, προκαλώντας με τον τρόπο αυτό την έξοδό τους από την κοιλότητα κατά την αξονική διεύθυνση (πλευρικά ηλεκτρόδια). Έτσι αυξάνοντας το Βασικό Δυναμικό Ραδιοσυχνοτήτων, τα ιόντα αυξανόμενης μάζας καθίστανται ασταθή κατά την αξονική διεύθυνση, οπότε εξέρχονται από τον αναλυτή, εστιάζονται από τους φακούς εξόδου και ανιχνεύονται από το σύστημα ανίχνευσης.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε:

- η μέθοδος του ηλεκτρονικού ιονισμού,
- ο σχηματισμός θετικών ιόντων και
- η τεχνική της παρακολούθησης επιλεγμένου ζεύγους ιόντων.

Με την εφαρμογή κατάλληλων δυναμικών (δυναμικό απομόνωσης και βασικό δυναμικό RF) στην παγίδα ιόντων απομονώνονται τα θετικά ιόντα (πρόδρομα ιόντα) που έχουν επιλεγεί να υποστούν το δεύτερο ιονισμό (με άτομα ηλίου), και ακολουθεί η θραυσματοποίησή τους και παραγωγή των θυγατρικών ιόντων με την εφαρμογή του δυναμικού διέγερσης.

Τα πρόδρομα και τα θυγατρικά ιόντα για τις έξι από τις δέκα ομόλογες ομάδες των PCBs που επιλέχθηκαν για τον ποσοτικό προσδιορισμό παρουσιάζονται στον πίνακα 5.3-1 (Mandalakis et al., 2001). Το πρόδρομο ιόν αντιστοιχεί στο μοριακό ιόν

της κάθε ομόλογης ομάδας $[M]^+$, ενώ ανάμεσα στα θυγατρικά ιόντα εκείνα που επιλέχθηκαν ήταν αυτά που παρουσίαζαν τη μεγαλύτερη σχετική αφθονία μέσα στο σύμπλεγμα ιόντων του $[M-2Cl]$. Στον πίνακα 5.3-1 παρουσιάζεται επίσης ο λόγος αφθονίας των θυγατρικών ιόντων, ο οποίος είναι χαρακτηριστικός για κάθε ομόλογη ομάδα και αποτελεί ένα βασικό κριτήριο για την αναγνώριση και διάκριση των PCBs από πιθανές παρεμποδίζουσες ουσίες.

Κατηγορία ισομερών PCBs	Χαρακτηριστικό πρόδρομο ιόν (m/z)	Βέλτιστο εύρος παρακολούθησης Θυγατρικών ιόντων (m/z)	Χαρακτηριστικά Θυγατρικά ιόντα (m/z)	Λόγος αφθονίας Θυγατρικών ιόντων
Tri –CBs	256	186 -188	186+188	100/1,8
Tetra – CBs	292	220 - 224	222+220	100/78,4
Penta- CBs	326	254 - 258	256+254	100/63,4
Hexa – CBs	360	288 - 292	290+288	100/54,1
Hepta – CBs	394	322 - 326	324+326	100/35,4
Octa – CBs	430	358 - 362	360+358	100/58,5

Πίνακας 5.3-1 Χαρακτηριστικά πρόδρομα και θυγατρικά ιόντα, βέλτιστο εύρος παρακολούθησης των θυγατρικών ιόντων και σχετική αφθονία τους (Mandalakis et al., 2001)

5.3.1.2 Λειτουργικές παράμετροι του ITMS/MS

Οι λειτουργικές παράμετροι του ITMS/MS είναι: ο παράγοντας “q”, ο χρόνος απομόνωσης (isolation time), το δυναμικό διέγερσης (excitation voltage), ο χρόνος διέγερσης (excitation time), η θερμοκρασία της πηγής ιόντων (ion source temperature), και η ενέργεια των ηλεκτρονίων (electron energy). Οι παράμετροι αυτές βελτιστοποιήθηκαν από τους Mandalakis et al., (2001), ώστε το σήμα του κάθε μέλους των PCBs να γίνει μέγιστο.

- Ο παράγοντας “q” ή παράγοντας σταθερότητας καθορίζει τη σταθερότητα της κίνησης των ιόντων ως προς την αξονική διεύθυνση της παγίδας ιόντων. Η τιμή του εξαρτάται από τη μάζα του ιόντος, το φορτίο του, το μέγεθος της παγίδας ιόντων (ακτίνα), τη συχνότητα και το πλάτος του βασικού δυναμικού RF. Αν κατά τη διέγερση των πρόδρομων ιόντων, το “q” έχει υψηλή τιμή, τότε τα υπό διέγερση ιόντα μπορούν να αποκτήσουν περισσότερη κινητική ενέργεια χωρίς να χαθεί η σταθερότητα στην κίνησή τους και επομένως χωρίς να εξέλθουν από τη παγίδα ιόντων. Έτσι, όσο πιο μεγάλη είναι η ενέργεια που

προσλαμβάνουν τα ιόντα, τόσο πιο πολύ αυξάνει και η πιθανότητα θραυσματοποίησής τους.

- Ο χρόνος απομόνωσης (*isolation time*) είναι ο χρόνος εφαρμογής του δυναμικού απομόνωσης στα πλευρικά ηλεκτρόδια της παγίδας ιόντων. Το δυναμικό απομόνωσης εφαρμόζεται στα πλευρικά ηλεκτρόδια κατά τη διάρκεια του σταδίου απομόνωσης των πρόδρομων ιόντων στο κέντρο της παγίδας και συντελεί μαζί με το βασικό δυναμικό RF στην αποσταθεροποίηση της κίνησης και συνεπώς και στην έξοδο από την παγίδα των πρόδρομων ιόντων που δεν έχουν επιλεγεί να υποστούν περαιτέρω θραυσματοποίηση.
- Το δυναμικό διέγερσης (*excitation voltage*) είναι το δυναμικό ραδιοσυχνότητας που εφαρμόζεται στα πλευρικά ηλεκτρόδια της παγίδας ιόντων με σκοπό την θραυσματοποίηση του επιλεγμένου πρόδρομου ιόντος και την παραγωγή των θυγατρικών. Αυτό πραγματοποιείται ως εξής: με την εφαρμογή του δυναμικού διέγερσης, αυξάνεται η κινητική ενέργεια των ιόντων που βρίσκονται στην παγίδα ως προς την αξονική διεύθυνση της παγίδας και τα ιόντα διεγείρονται. Όταν τα ιόντα αυτά διεγερθούν σε ικανοποιητικό βαθμό, οι συγκρούσεις τους με τα άτομα Ηλίου που υπάρχουν στην παγίδα γίνονται πιο ενεργητικές, με αποτέλεσμα την τελική διάσπασή τους και την παραγωγή των θυγατρικών ιόντων.
- Ο χρόνος διέγερσης (*excitation time*) είναι ο χρόνος κατά τον οποίο εφαρμόζεται το δυναμικό διέγερσης στα πλευρικά ηλεκτρόδια.
- Η θερμοκρασία της πηγής ιόντων (*ion source temperature*) είναι η θερμοκρασία που εφαρμόζεται στον θάλαμο ιονισμού όπου γίνεται ο ιονισμός των μορίων και η παραγωγή των πρόδρομων ιόντων.
- Η ενέργεια ηλεκτρονίων (*electron energy*) είναι η ενέργεια των ηλεκτρονίων που προσκρούουν πάνω στα ουδέτερα άτομα και προκαλούν τον ιονισμό τους. Η ενέργεια των ηλεκτρονίων αυξάνεται με την αύξηση του δυναμικού που εφαρμόζεται μεταξύ του συστήματος παραγωγής των ηλεκτρονίων και του θαλάμου ιονισμού και που προκαλεί την επιτάχυνσή τους. Όσο πιο μεγάλο είναι το δυναμικό αυτό, τόσο μεγαλύτερη είναι και η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων. Είναι φανερό ότι όσο αυξάνεται η ενέργεια των ηλεκτρονίων, τόσο θα αυξάνει η απόδοση θραυσματοποίησης των ουδέτερων μορίων προς τα πρόδρομα ιόντα.

Οι βέλτιστες λειτουργικές παράμετροι του συστήματος ITMS/MS που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται στον πίνακα 5.3-2 και είναι εκείνες που αναφέρονται στην εργασία των Mandalakis et al, (2001).

Κατηγορία ομολόγων PCBs	Παράγοντας "q"	Χρόνος Διέγερσης (ms)	Δυναμικό διέγερσης (V)	Χρόνος απομόνωσης (ms)	Ενέργεια ηλεκτρονίων (eV)	Θερμοκρασία πηγής ιόντων (°C)
Tri-CBs	0,45	5	2	2	70	210
Tetra-CBs	0,45	5	2	2	70	210
Penta-CBs	0,45	10	2	2	70	210
Hexa-CBs	0,45	5	2	2	70	210
Hepta-CBs	0,45	5	2	2	70	210
Octa-CBs	0,30	10	2	2	70	210

Πίνακας 5.3-2 Βέλτιστες τιμές έξι λειτουργικών παραμέτρων του ITMS/MS για τον προσδιορισμό πολυχλωριωμένων διφαινυλίων με την τεχνική της διπλής φασματογραφίας μάζας σε παγίδα ιόντων, Mandalakis et al (2001).

Για όλες τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στο HRGC-ITMS/MS χρησιμοποιήθηκε η τριχοειδής στήλη HP-5MS. Τα χαρακτηριστικά της συγκεκριμένης στήλης είναι τα εξής:

- α) μήκος 30m,
- β) εσωτερική διάμετρος 250μm,
- γ) στατική φάση 5%- diphenyl-95% dimethylsiloxane και
- δ) πάχος στατικής φάσης 0,25μm.

Επίσης χρησιμοποιήθηκε ήλιο ως φέρον αέριο με σταθερή ταχύτητα 35 cm s^{-1} . Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα του φούρνου διαρκούσε 59,51 min και είχε ως εξής:

- I. αρχική θερμοκρασία $95 \text{ }^{\circ}\text{C}$ και παραμονή για 0,80 min,
- II. αύξηση έως τους $255 \text{ }^{\circ}\text{C}$ με ρυθμό $3,5 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ και
- III. αύξηση έως τους $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ με ρυθμό $15 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ και παραμονή για 10 λεπτά.

Οι θερμοκρασίες στο θάλαμο εισαγωγής του δείγματος ήταν $280 \text{ }^{\circ}\text{C}$, στην πηγή ιόντων $210 \text{ }^{\circ}\text{C}$ και στην γραμμή μεταβίβασης $280 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Όλες οι ενέσεις έγιναν με την τεχνική της θερμής βελόνας, δηλαδή με θέρμανση της βελόνας της σύριγγας για 5 περίπου δευτερόλεπτα πριν την ένεση στο σύστημα εισαγωγής. Επίσης όλες οι ενέσεις έγιναν σε κατάσταση splitless.

5.3.2 Αέρια Χρωματογραφία- Φασματογράφος μάζας με τετραπολικό φίλτρο

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ΠΑΥ έγινε με σύστημα αέριας χρωματογραφίας (HP 5890) σε συνδυασμό με φασματογράφο μάζας με τετραπολικό φίλτρο (HP 5971A).

Για όλες τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε η τριχοειδής στήλη HP-5MS με τα ίδια χαρακτηριστικά που αναφέρθηκαν παραπάνω. Και σε αυτό το σύστημα χρησιμοποιήθηκε ήλιο ως φέρον αέριο με πίεση 55 kPa.

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα είχε διάρκεια 55 λεπτά και είχε ως εξής:

- I. αρχική θερμοκρασία 70°C και παραμονή σε αυτή για 2 λεπτά,
- II. σταθερή αύξηση της θερμοκρασίας με ρυθμό 10 °C/min έως τους 150 °C,
- III. αύξηση μέχρι τους 290 °C με ρυθμό 5 °C/min και παραμονή στους 290 °C για 30 λεπτά.

Η θερμοκρασία του συστήματος εισαγωγής του δείγματος παρέμενε σταθερή στους 270 °C και η θερμοκρασία του ανιχνευτή μάζας στους 290 °C. Όλες οι ενέσεις έγιναν με την τεχνική της θερμής βελόνας και σε κατάσταση splitless.

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

συστήματος, ο οποίος παράγει στην έξοδό του ηλεκτρικό σήμα ανάλογο του αριθμού των ιόντων και του φορτίου τους.

Οι συνθήκες ηλεκτρονικού ιονισμού ήταν:

Ενέργεια ιονισμού: 70 eV,

Θερμοκρασία της πηγής ιόντων: 180 °C

Πεδίο τιμών μάζας: 35-590 m/z

Scan time 14/decade

Πολλαπλασιαστής δυναμικού ηλεκτρονίων : 1.500-1.700 mV

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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ
ΠΟΛΥΧΛΩΡΙΩΜΕΝΑ ΔΙΦΑΙΝΥΛΙΑ

6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΠΟΛΥΧΛΩΡΙΩΜΕΝΑ ΔΙΦΑΙΝΥΛΙΑ

6.1 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

6.1.1 Εισαγωγή

Παρά την απαγόρευση της παραγωγής των PCBs από τη δεκαετία του 1970, πολλά προϊόντα που παρασκευάστηκαν τότε και περιείχαν PCBs, χρησιμοποιούνται μέχρι και σήμερα, και ως εκ τούτου αποτελούν πιθανή πηγή ρύπανσης του χώρου στον οποίο βρίσκονται. Επιπλέον, πολλοί μετασχηματιστές και πυκνωτές που περιέχουν ως διηλεκτρικό υγρό εμπορικά μίγματα PCBs, συνεχίζουν να βρίσκονται ακόμη και σήμερα σε λειτουργία λόγω του μεγάλου χρόνου ζωής τους (περίπου 40 χρόνια), αλλά και του υψηλού κόστους αντικατάστασής τους.

Στο κτίριο της δημόσιας υπηρεσίας, όπου πραγματοποιήθηκαν οι δειγματοληψίες της παρούσας εργασίας, υπήρχαν εγκατεστημένοι **μετασχηματιστές που περιείχαν εμπορικό μίγμα PCBs** και λειτουργούσαν στο χώρο του 3^{ου} υπογείου από το 1973.

Η παρουσία των PCBs στον εσωτερικό χώρο του κτιρίου μελετήθηκε τόσο στην ατμόσφαιρα, όσο και στις επιφάνειες αυτού, από το 3^ο υπόγειο μέχρι και τον 9^ο όροφο. Το τμήμα από το χώρο του ισογείου έως και τον 9^ο όροφο, θα αναφέρεται στη συνέχεια ως **κύριο τμήμα του κτιρίου** και θα χρησιμοποιείται για να διαφοροποιήσει την κατάσταση ως προς την παρουσία των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων από τους χώρους των υπογείων.

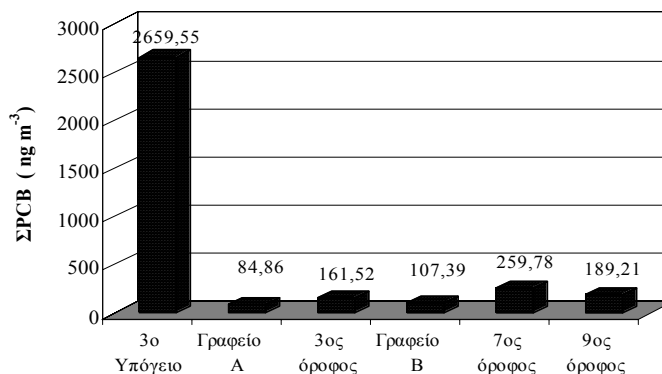
Η ατμοσφαιρική παρουσία των PCBs στο κτίριο προσδιορίστηκε σε δύο χρονικές περιόδους. Κατά την πρώτη δειγματοληψία, στο υπόγειο του κτιρίου λειτουργούσαν οι μετασχηματιστές, ενώ κατά τη δεύτερη οι μετασχηματιστές είχαν απομακρυνθεί από το κτίριο και πραγματοποιούνταν διαδικασίες εξυγίανσης του χώρου των υπογείων. Για την αποφυγή περαιτέρω ρύπανσης το διάστημα αυτό, οι χώροι των υπογείων είχαν απομονωθεί από το υπόλοιπο τμήμα του κτιρίου.

6.1.2 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ατμοσφαιρικών δειγμάτων

6.1.2.1 Πρώτη Δειγματοληψία

Στην πρώτη δειγματοληψία, η οποία πραγματοποιήθηκε στο χρονικό διάστημα 27-28/03/2003, και ενώ στο κτίριο λειτουργούσαν οι μετασχηματιστές, η συνολική συγκέντρωση (σωματιδιακή και αέρια φάση) των PCBs, κυμάνθηκε από

0,084 $\mu\text{g m}^{-3}$ έως και 2,944 $\mu\text{g m}^{-3}$. Η μέση τιμή της συνολικής συγκέντρωσης των PCBs στο κύριο τμήμα του κτιρίου, ήταν 0,161 (SD=0,069) $\mu\text{g m}^{-3}$. Οι συνολικές συγκεντρώσεις (σε ng m^{-3}) της ποσοτικής ανάλυσης των δειγμάτων παρουσιάζονται στο σχήμα 6.1-1.



Σχήμα 6.1-1 Συγκεντρώσεις (ng m^{-3}) του συνόλου των PCBs στην ατμόσφαιρα των εσωτερικών χώρων του κτιρίου (πρώτη δειγματοληψία)

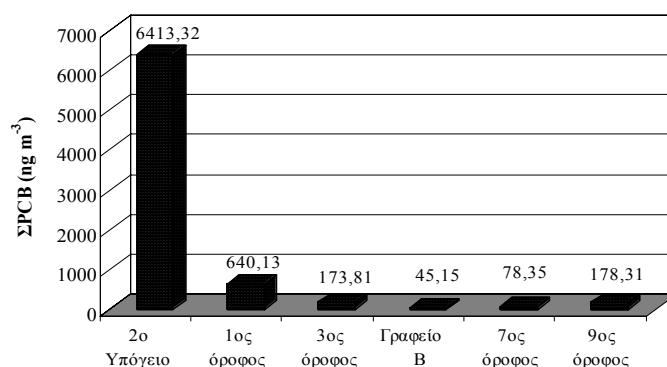
Η υψηλότερη συγκέντρωση PCBs παρατηρήθηκε στο 3^ο υπόγειο του κτιρίου, ακριβώς δίπλα στον χώρο που βρίσκονταν οι μετασχηματιστές, ενώ προχωρώντας προς τους επάνω ορόφους, η συγκέντρωση του συνόλου των PCBs παρουσίασε πολύ σημαντική μείωση, με κάποιες διακυμάνσεις από όροφο σε όροφο. Στον πίνακα 6.1-1 παρουσιάζεται ο λόγος της συγκέντρωσης στους χώρους του κτιρίου ως προς τη συγκέντρωση στο 3^ο υπόγειο. Από τις τιμές του λόγου είναι εμφανής η σημαντική μείωση της συγκέντρωσης στο κύριο τμήμα του κτιρίου, σε σύγκριση με αυτήν στο χώρο του 3^{ου} υπογείου.

Χώρος δειγματοληψίας	3 ^ο Υπόγειο	1 ^{ος} όροφος (Γραφείο A)	3 ^{ος} όροφος	5 ^{ος} όροφος (Γραφείο B)	7 ^{ος} όροφος	9 ^{ος} όροφος	Μέση τιμή (κυρίως κτίριο)
(Συγκέντρωση χώρου /Συγκέντρωση υπογείου)	1	0,03	0,06	0,04	0,10	0,08	0,06

Πίνακας 6.1-1 Λόγος της συγκέντρωσης στην ατμόσφαιρα των εσωτερικών χώρων του κτιρίου προς τη συγκέντρωση στο χώρο των μετασχηματιστών κατά την πρώτη δειγματοληψία

6.1.2.2 Δεύτερη Δειγματοληψία

Στη δεύτερη δειγματοληψία, η οποία πραγματοποιήθηκε στις 20/06/2003, λίγες ημέρες μετά την απομάκρυνση των μετασχηματιστών από το κτίριο, η συγκέντρωση του συνόλου των PCBs (στην αέρια φάση), κυμάνθηκε από 0,045 $\mu\text{g m}^{-3}$ έως και 6,413 $\mu\text{g m}^{-3}$. Η μέση συγκέντρωση στο κύριο τμήμα του κτιρίου ήταν 0,223 (SD=0,240) $\mu\text{g m}^{-3}$. Αναλυτικά οι συνολικές συγκεντρώσεις (σε ng m^{-3}) που προσδιορίστηκαν κατά τη δεύτερη δειγματοληψία παρουσιάζονται στο σχήμα 6.1-2. Στα δείγματα αυτά, η ανάλυση μόνο της αέριας φάσης δεν αναμένεται να έχει επηρεάσει σημαντικά τα αποτελέσματα, διότι όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 2.3.3, οι συγκεντρώσεις των PCBs στην σωματιδιακή φάση κυμαίνονται σε πολύ μικρά ποσοστά της τάξης του 3-8%.



Σχήμα 6.1-2 Συγκεντρώσεις (ng m^{-3}) PCBs στην ατμόσφαιρα των εσωτερικών χώρων του κτιρίου (δεύτερη δειγματοληψία)

Και σε αυτή τη δειγματοληψία, η μεγαλύτερη συγκέντρωση παρατηρήθηκε στο 2^ο υπόγειο του κτιρίου, ενώ από τον 1^ο έως και τον 9^ο όροφο, η συγκέντρωση ήταν σαφώς μικρότερη, παρουσιάζοντας και πάλι όμως κάποιες διακυμάνσεις ανάλογα με τον όροφο. Ο λόγος της συγκέντρωσης στους διάφορους χώρους του κτιρίου ως προς τη συγκέντρωση του υπογείου παρουσιάζεται στον πίνακα 6.1-2.

Χώρος δειγματοληψίας	2 ^ο Υπόγειο	1 ^{ος} όροφος	3 ^{ος} όροφος	5 ^{ος} όροφος (Γραφείο Β)	7 ^{ος} όροφος	9 ^{ος} όροφος	Μέση τιμή (κυρίως κτίριο)
(Συγκέντρωση χώρου / Συγκέντρωση υπογείου)	1,00	0,10	0,03	0,01	0,01	0,03	0,03

Πίνακας 6.1-2 Συγκέντρωση των PCBs στην ατμόσφαιρα των εσωτερικών χώρων του κτιρίου προς τη συγκέντρωση του υπογείου (δεύτερη δειγματοληψία)

Τόσο κατά των πρώτη όσο και κατά τη δεύτερη δειγματοληψία παρατηρήθηκε ότι η συγκέντρωση των PCBs παρουσίασε σημαντική μείωση, προχωρώντας από

τους χώρους του υπογείου προς τους επάνω ορόφους του κτιρίου. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι η πρωτογενής πηγή των PCBs στο κτίριο βρίσκεται στους χώρους του υπογείου, όπου λειτουργούσαν οι μετασχηματιστές. Έχει αναφερθεί ότι η συγκέντρωση ενός ρυπαντή σε εσωτερικούς χώρους είναι πολύ υψηλή ακριβώς δίπλα στην πρωτογενή πηγή εκπομπής του, ενώ μειώνεται σταδιακά με την απόσταση, έως ότου φθάσει σε μία background τιμή (Mackay and Paterson, 1983). Η κίνηση του ρυπαντή από τον έναν χώρο στον άλλο μέσα στο ίδιο κτίριο, προκαλείται από τη διαφορά της ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης μεταξύ των δύο αυτών χώρων.

6.1.3 Σύγκριση με άλλες μελέτες

Σε γενικές γραμμές η συγκέντρωση που μετρήθηκε στο 2^ο και 3^ο υπόγειο του κτιρίου είναι από τις μεγαλύτερες που έχουν μετρηθεί σε εσωτερικούς χώρους, στους οποίους η παρουσία των PCBs οφείλεται είτε στα υλικά κατασκευής τους π.χ. μονωτικά, είτε στην ύπαρξη εξοπλισμού που περιέχει τέτοιες ενώσεις π.χ. πυκνωτές, μετασχηματιστές. Αντίθετα, οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στους ορόφους του κτιρίου ήταν παραπλήσιες συγκρινόμενες με τις συγκεντρώσεις εσωτερικών χώρων που αναφέρονται στις ίδιες μελέτες.

Έτσι, σε μελέτη που έγινε σε 18 σπίτια στο New Bedford, τα οποία βρίσκονταν κοντά σε περιοχή επιβαρημένη με PCBs (Vorhees et al., 1997), οι συγκεντρώσεις κυμάνθηκαν από 0,008 $\mu\text{g m}^{-3}$ έως 0,061 $\mu\text{g m}^{-3}$, ενώ οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις σε 16 σπίτια που βρίσκονταν σε πιο απομακρυσμένη περιοχή κυμάνθηκαν από 0,005 $\mu\text{g m}^{-3}$ έως 0,051 $\mu\text{g m}^{-3}$.

Επίσης η ολική συγκέντρωση PCBs σε 14 διαφορετικούς εσωτερικούς χώρους, σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε στο Ηνωμένο Βασίλειο από τους Currado and Harrad, (1998) είχε εύρος 0,001 – 0,069 $\mu\text{g m}^{-3}$. Σε μελέτη που έγινε σε τέσσερα δημόσια κτίρια στο Bloomington των Ηνωμένων Πολιτειών, οι συγκεντρώσεις κυμάνθηκαν από 0,006 $\mu\text{g m}^{-3}$ έως 0,310 $\mu\text{g m}^{-3}$ (Wallace et al., 1996).

Ωστόσο θα πρέπει να αναφερθεί ότι σε κάποιες μελέτες προσδιορίστηκαν συγκεντρώσεις παραπλήσιες ή και υψηλότερες από τις συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν στο 2^ο και 3^ο υπόγειο του κτιρίου, και σαφώς υψηλότερες από τις συγκεντρώσεις στους υπόλοιπους χώρους του. Έτσι στην Γερμανία, σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε σχολεία που είχαν κατασκευασθεί μεταξύ 1960 και 1980, προσδιορίστηκαν συγκεντρώσεις που έφθαναν έως και τα 10,7 $\mu\text{g m}^{-3}$ και οι οποίες

οφείλονταν στην υψηλή περιεκτικότητα των μονωτικών υλικών σε τεχνικά μίγματα PCBs (Gabrio et al., 2000). Επίσης στην Ελβετία, οι συγκεντρώσεις PCBs σε δημόσια κτίρια κυμαίνονταν από 0,7 έως και 2,5 $\mu\text{g m}^{-3}$ (Kohler et al., 2002). Η πηγή εκπομπής των PCBs ήταν και σε αυτή την περίπτωση μονωτικά υλικά που περιείχαν τις ενώσεις αυτές.

Σε ό,τι αφορά τώρα χώρους παραγωγής και χρήσης PCBs, τα επίπεδα που αναφέρονται είναι αρκετά υψηλότερα από ό,τι στο κτίριο της δημόσιας υπηρεσίας που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία. Έτσι η μέση ατμοσφαιρική συγκέντρωση σε εργοστάσιο παρασκευής PCBs στη Μασαχουσέτη των Ηνωμένων Πολιτειών, κυμαινόταν από 100 $\mu\text{g m}^{-3}$ έως 5.800 $\mu\text{g m}^{-3}$, ενώ σε εργοστάσιο κατασκευής μετασχηματιστών και πυκνωτών στις Ηνωμένες Πολιτείες η συγκέντρωση των PCBs ήταν από 5.000 έως 7.000 $\mu\text{g m}^{-3}$ (Erickson, 1997).

Ωστόσο επειδή οι τιμές της συνολικής συγκέντρωσης των PCBs που αναφέρονται σε διάφορες μελέτες, δεν εξαρτώνται μόνο από τις συγκεντρώσεις των ανεξάρτητων μελών, αλλά και από τον αριθμό των μελών που προσδιορίζονται κάθε φορά, η σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας μελέτης με αντίστοιχες μελέτες σε εσωτερικούς χώρους θα γίνει σε επόμενη παράγραφο σε επίπεδο μελών.

6.1.4 Αναλυτικές συγκεντρώσεις

6.1.4.1 Πρώτη δειγματοληψία

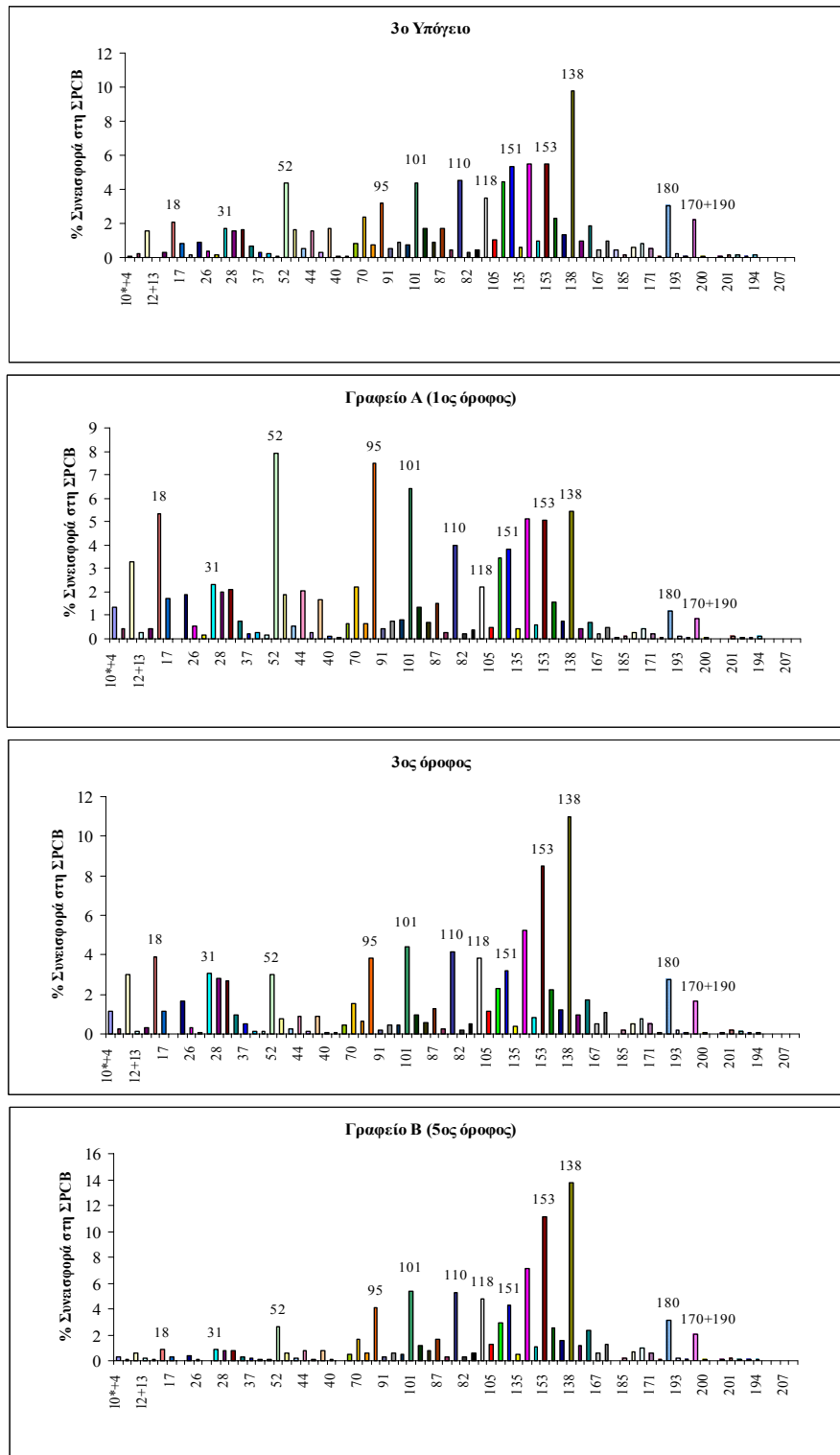
Στον πίνακα 6.1-3 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των PCBs στην ατμόσφαιρα των εσωτερικών χώρων του κτιρίου κατά τη διάρκεια της πρώτης δειγματοληψίας. Στον πίνακα φαίνονται τα πιο άφθονα μέλη, δηλαδή εκείνα των οποίων η συνεισφορά ήταν μεγαλύτερη από το 0,1% στη ΣPCB. Ως ΣPCB αναφέρεται το σύνολο των συγκεντρώσεων όλων των μελών που ανιχνεύθηκαν.

Από τον πίνακα αυτό προκύπτει ότι τα πιο σημαντικά μέλη των PCBs ήταν τα 138, 153, 149 και 151, τα οποία ανήκουν στην ομάδα των εξαχλωριωμένων διφαινυλίων, τα 101, 110, 118 και 95 από τα πενταχλωριωμένα διφαινύλια και το 52 από τα τετραχλωριωμένα. Η % σχετική συνεισφορά κάθε μέλους στη ΣPCB σε κάθε χώρο απεικονίζεται στα διαγράμματα που παρατίθενται στη συνέχεια (σχήμα 6.1-3). Τα χρωματογραφήματα των δειγμάτων παρουσιάζονται στο Παράρτημα II.

	Συγκέντρωση ($\mu\text{g m}^{-3}$)
--	--------------------------------------

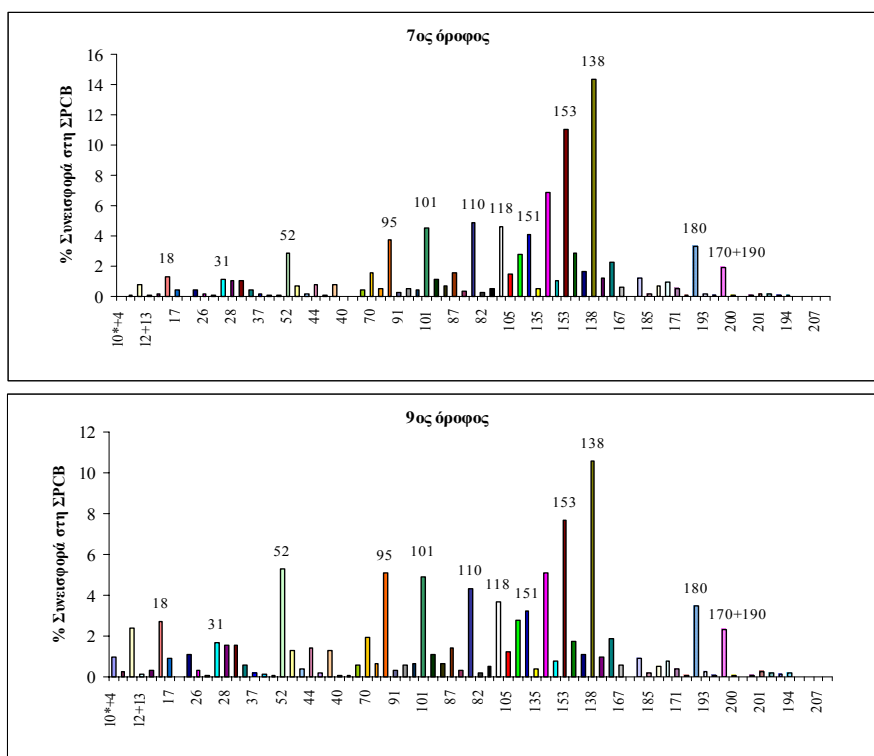
Μέλος	3ο Υπόγειο	1ος όροφος Γραφείο Α	3ος όροφος	5ος όροφος Γραφείο Β	7ος όροφος	9ος όροφος
10*+4	2316.53	1133.23	1879.92	301.34	57.50	1805.60
6	6169.73	384.21	422.04	87.05	255.70	498.16
8+5*	41078.08	2769.18	4859.24	679.33	2115.28	4455.81
15	7740.25	359.26	546.97	115.42	355.86	606.22
18	55093.14	4507.61	6303.72	987.12	3299.79	5135.36
17	20962.79	1451.70	1873.65	295.98	1122.28	1675.53
16+32	22762.36	1583.53	2700.51	408.76	1165.33	2111.35
26	10846.50	457.14	546.99	131.89	516.77	566.14
25	4598.42	148.05	145.95	47.31	171.35	182.76
31	44846.97	1986.22	4902.36	962.80	2992.77	3196.50
28	42280.77	1684.73	4571.71	841.53	2660.42	2921.43
20*+33	42999.84	1785.55	4329.58	822.58	2813.13	2982.95
22	17935.21	635.85	1551.32	302.03	1090.01	1100.27
37	8238.33	176.04	827.12	187.44	557.05	415.11
53	5122.69	210.29	156.85	81.61	227.62	258.53
45	2489.25	137.96	203.12	64.71	132.73	151.70
52	117973.00	6719.39	4887.80	2865.25	7344.92	9975.93
49	43167.52	1617.62	1193.13	669.31	1790.01	2417.56
47+48+75*	13006.75	455.80	395.43	217.27	519.32	722.26
44	41675.38	1751.94	1478.76	860.72	2047.31	2740.44
59+42	8655.97	233.42	248.94	151.07	326.92	404.65
41+64	44552.16	1421.03	1449.78	839.31	1998.20	2433.59
74	21175.66	567.61	749.91	494.46	1104.41	1109.39
70	64001.01	1865.91	2520.80	1807.46	4050.22	3711.75
66	20680.71	545.69	987.80	591.32	1281.56	1198.99
95	84247.37	6336.43	6172.27	4374.80	9717.96	9654.24
91	13713.09	368.16	357.49	262.52	679.38	618.39
92+84*	23426.51	617.50	743.97	603.55	1462.95	1117.96
89	20536.50	695.62	749.62	570.87	1190.51	1179.89
90*+101	116345.54	5462.07	7138.35	5785.52	11682.63	9251.33
99	45407.98	1129.35	1518.95	1302.13	2990.76	2064.12
97	24283.53	584.30	936.17	811.38	1873.20	1201.34
87	45916.35	1277.57	2086.76	1794.98	4142.89	2629.39
85	11348.24	229.47	446.39	351.33	869.11	554.04
110	121260.06	3394.78	6657.15	5676.22	12653.91	8226.22
82	8156.15	168.03	353.59	307.27	622.98	423.91
123	12359.00	299.21	790.22	582.87	1407.99	966.72
118	93337.36	1893.12	6156.59	5093.47	11927.79	6907.54
105	27329.86	430.79	1878.05	1411.39	3805.99	2346.13
136	119279.88	2918.06	3705.46	3181.04	7258.85	5199.66
151	143168.91	3245.94	5193.11	4578.91	10612.71	6055.83
135	15914.74	351.02	617.48	539.36	1310.28	714.67
149	144779.41	4328.60	8470.76	7696.17	17904.21	9623.17
146	25015.89	505.02	1294.43	1146.76	2740.00	1406.04
153	145730.57	4317.17	13702.64	11903.20	28603.56	14482.38
132	61506.00	1330.61	3619.45	2715.37	7565.16	3317.20
141	35094.04	651.91	1958.28	1639.43	4288.21	2108.81
138+163*+164*	262174.34	4604.05	17782.30	14735.97	37321.14	20040.28
160*+158	26130.02	366.36	1519.69	1251.78	3189.43	1802.57
128	48108.83	599.38	2797.11	2511.07	5943.91	3518.68
167	11787.16	173.75	814.41	639.48	1679.76	1099.24
156	25635.29	389.20	1767.55	1322.14	50.71	52.81
183	11356.76	60.09	29.83	22.75	3053.59	1735.65
185	4010.67	101.92	294.88	238.63	490.21	342.18
174	15574.20	236.26	849.28	687.66	1709.41	1009.33
177	22025.05	347.57	1285.22	995.43	2524.93	1477.25
171	13829.58	195.90	816.48	663.20	1293.64	750.68
180	78722.74	997.24	4387.71	3323.58	8540.38	6647.94
193	4849.63	80.35	325.38	230.69	552.49	481.81
170+190	57206.46	734.77	2655.78	2151.61	5023.16	4410.39
201	3662.82	86.59	334.18	234.37	516.22	494.10
196+203	3076.96	57.94	212.51	145.97	349.68	374.42
194	3549.69	94.92	148.47	123.41	252.98	363.11
Σύνολο pg m⁻³	2659549,80	84861,68	161522,15	107385,30	259776,55	189214,22

Πίνακας 6.1-3 Συγκεντρώσεις PCBs (αέρια και σωματιδιακή φάση) στους χώρους του κτιρίου κατά την πρώτη δειγματοληψία



Σχήμα 6.1-3 Επί τοις εκατό συνεισφορά κάθε μέλους στη ΣPCB σε κάθε δείγμα (πρώτη δειγματοληψία)

(συνέχεια σχήματος 6.1-3)



Σχήμα 6.1-3 Επί τοις εκατό συνεισφορά κάθε μέλους στη ΣPCB σε κάθε δείγμα (πρώτη δειγματοληψία)

6.1.4.2 Δεύτερη Δειγματοληψία

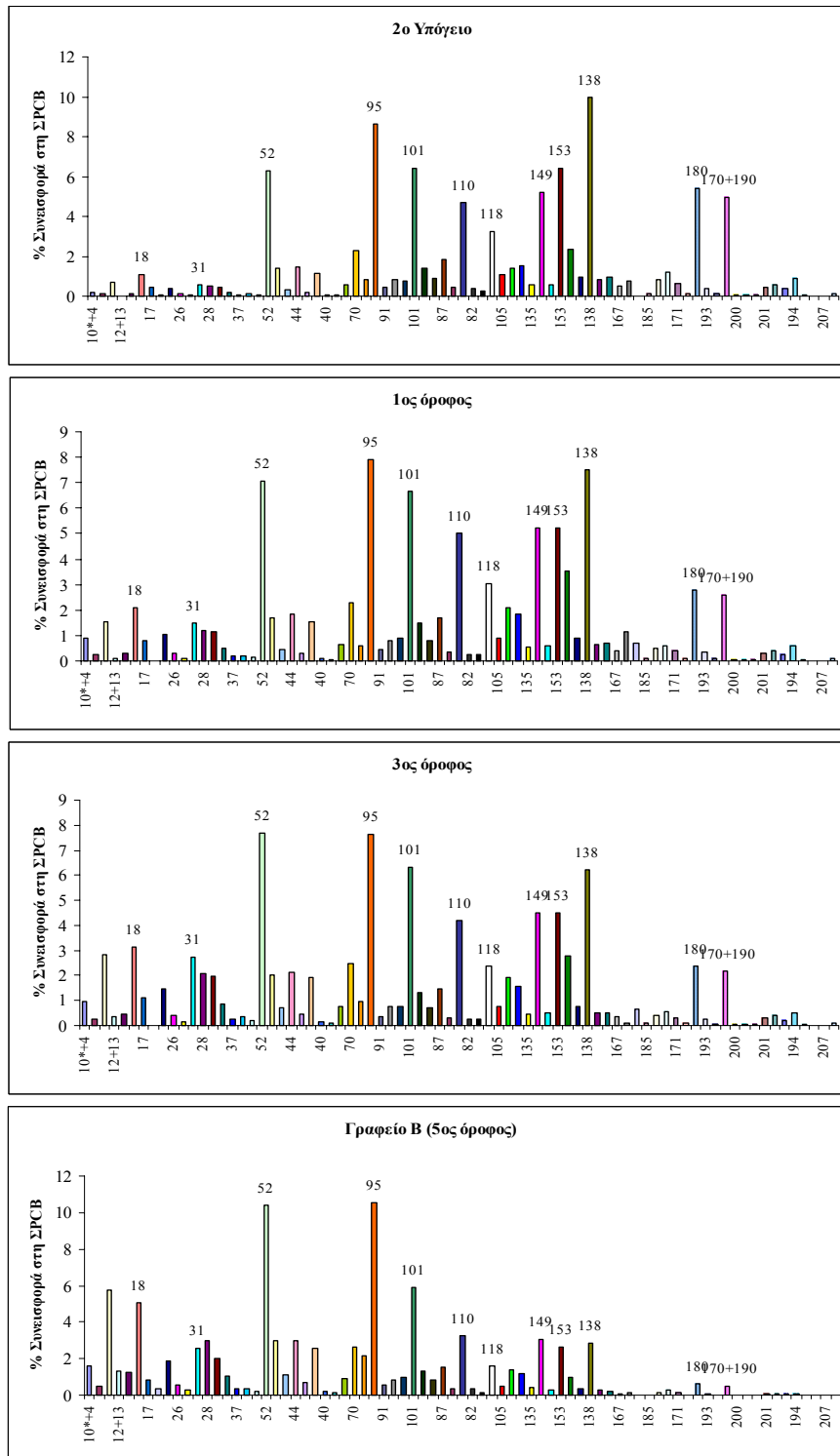
Οι συγκεντρώσεις των PCBs που προσδιορίστηκαν στην ατμόσφαιρα των εσωτερικών χώρων, μετά την απομάκρυνση των μετασχηματιστών από το κτίριο, παρουσιάζονται στον πίνακα 6.1-4. Στα δείγματα αυτά τα μέλη με τη μεγαλύτερη αφθονία ήταν το 52 από τα τετραχλωριωμένα, τα 95, 101, 110 και 118 από τα πενταχλωριωμένα, και τα 149, 153 και 138 από τα εξαχλωριωμένα. Παρατηρήθηκε ότι στα δείγματα αυτά μεγαλύτερη αφθονία παρουσίασαν μέλη με λιγότερα άτομα χλωρίου σε σύγκριση με τα δείγματα της πρώτης δειγματοληψίας. Η μετατόπιση αυτή προς πτητικότερα μέλη θα εξηγηθεί σε επόμενη παράγραφο.

Τα διαγράμματα που απεικονίζουν την επί τοις εκατό συνεισφορά κάθε μέλους στη ΣPCB, στους χώρους του κτιρίου, παρατίθενται στο σχήμα 6.1-4. Τα αντίστοιχα χρωματογραφήματα παρουσιάζονται στο Παράρτημα II.

Μέλος	Συγκέντρωση (pg m)
-------	--------------------

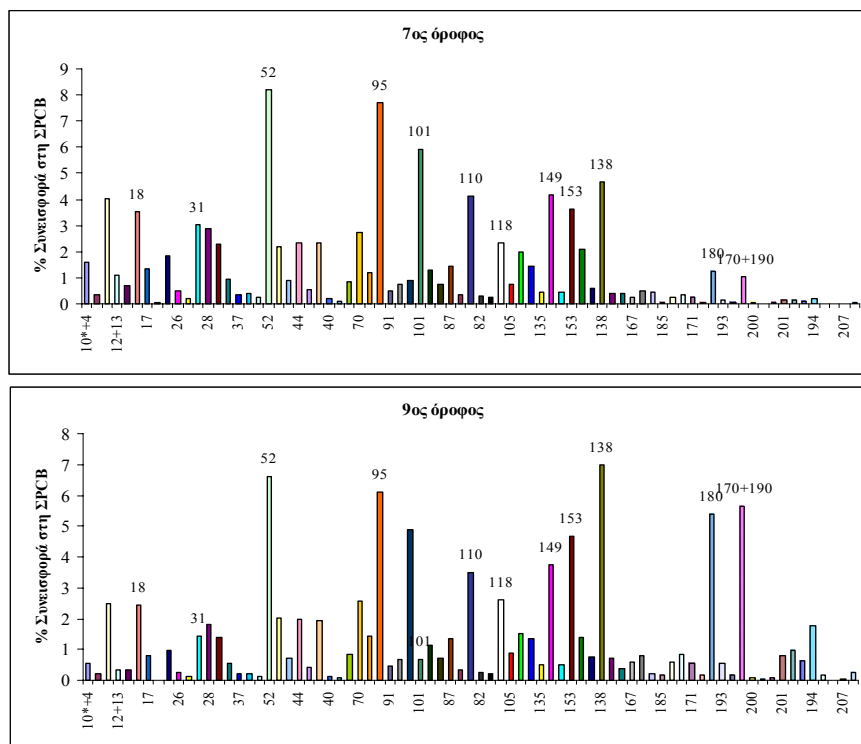
	2ο Υπόγειο	1ος όροφος	3ος όροφος	5ος όροφος Γραφείο Β	7ος όροφος	9ος όροφος
10*+4	13841,19	5837,50	1663,18	735,58	1242,25	965,92
6	7511,79	1578,25	452,93	221,13	261,92	375,76
8+5*	44258,60	9835,72	4888,94	2612,21	3141,03	4448,86
15	7784,88	1770,43	796,77	551,11	549,80	593,49
18	69100,66	13429,69	5453,54	2294,92	2756,12	4330,35
17	26480,37	5144,61	1951,13	378,59	1060,44	1413,03
16+32	25740,25	6605,38	2538,01	843,92	1423,91	1759,77
26	8435,02	1793,26	665,62	262,88	396,44	467,46
25	3900,54	722,62	282,43	119,12	162,43	215,84
31	37781,56	9667,92	4756,66	1147,17	2395,64	2581,71
28	31119,38	7670,45	3641,07	1345,74	2271,02	3202,88
20*+33	27474,19	7402,15	3409,84	921,13	1792,87	2469,65
22	13049,10	3214,92	1469,07	465,57	721,25	942,26
37	6038,64	1118,64	482,88	155,93	282,51	411,78
53	6231,93	1422,33	588,57	155,28	293,27	405,72
45	2885,47	849,90	392,24	97,52	213,15	245,33
52	404125,62	45270,19	13334,05	4684,19	6440,74	11818,11
49	88068,77	10782,85	3534,30	1353,57	1696,63	3608,21
47+48+75*	18793,30	2921,01	1238,82	496,00	709,00	1278,26
44	93166,38	11880,19	3664,26	1335,29	1846,99	3548,73
59+42	11743,92	1772,15	767,85	299,63	429,11	783,29
41+64	73658,75	9717,06	3371,52	1145,10	1845,54	3463,08
74	36232,05	4081,68	1307,66	395,09	680,76	1490,59
70	144566,31	14765,12	4340,28	1205,07	2134,97	4583,19
66	52522,50	3949,65	1679,12	974,15	920,96	2529,95
95	555583,09	50601,91	13263,64	4761,86	6051,09	10899,19
91	27792,61	2895,15	573,30	263,71	404,68	795,28
92+84*	51547,43	5144,08	1295,64	366,82	591,78	1233,37
89	50224,92	5816,67	1361,79	423,42	687,05	8731,46
90*+101	412371,52	42539,99	10972,83	2654,38	4631,93	1190,64
99	90568,88	9683,09	2254,95	591,70	1013,17	2021,75
97	57248,56	5227,29	1247,62	360,93	582,30	1271,11
87	119032,15	10895,70	2552,20	676,91	1144,87	2390,60
85	26912,38	2331,61	560,69	163,49	281,00	588,11
110	301985,80	32233,03	7277,93	1459,55	3220,36	6198,17
82	26033,03	1710,88	429,67	154,57	230,41	447,57
123	18024,66	1634,46	400,14	75,38	181,15	385,08
118	207337,19	19332,14	4133,43	706,11	1837,53	4633,17
105	70808,60	5774,24	1336,46	207,92	591,19	1543,45
136	90533,04	13328,70	3375,61	617,01	1549,39	2679,40
151	98743,65	11661,63	2723,09	524,38	1126,05	2429,73
135	36979,45	3466,26	816,96	190,37	342,22	882,21
149	335734,51	33304,70	7848,04	1389,13	3254,36	6689,55
146	38312,49	3872,17	900,27	116,69	355,22	921,46
153	411102,41	33373,70	7860,60	1182,19	2851,57	8308,98
132	152442,35	22465,16	4856,11	423,49	1629,56	2442,50
141	63058,74	5850,24	1278,26	162,92	486,92	1324,98
138+164*+163*	641083,08	47996,27	10777,64	1280,36	3652,01	12451,47
158+160*	52330,86	4113,59	910,30	132,20	329,96	1272,47
128	62384,58	4368,31	916,38	98,03	313,71	647,93
167	34197,25	2701,69	630,00	44,16	177,29	1023,79
156	50203,29	7213,39	181,17	49,31	374,72	1462,24
183	327,82	4477,80	1142,23	-0,17	341,15	357,13
185	9441,57	763,53	185,49	13,38	56,76	264,00
174	52347,45	3157,43	732,20	72,30	213,40	1082,71
177	77009,79	3796,52	940,53	132,63	265,99	1531,65
171	42214,14	2663,90	507,85	52,14	183,74	983,22
180	344481,13	17871,50	4108,84	286,11	984,52	9617,62
193	24662,21	2141,29	475,30	27,34	103,69	990,55
170+190	315908,73	16646,31	3748,78	213,07	812,78	10040,04
201	28288,25	2054,22	520,93	32,54	108,40	1411,09
196+203	35237,02	2423,23	664,63	28,30	134,67	1750,09
194	57353,76	3785,26	907,42	42,58	160,88	3161,98
Σύνολο µg m⁻³	6413317,29	640125,85	173812,13	45150,35	78351,33	178305,04

Πίνακας 6.1-4 Συγκεντρώσεις PCBs (αέρια φάση) στους χώρους του κτιρίου κατά την δεύτερη δειγματοληψία



Σχήμα 6.1-4 Επί τοις εκατό συνεισφορά κάθε μέλους στη ΣPCB σε κάθε δείγμα (δεύτερη δειγματοληψία)

(συνέχεια σχήματος 6.1-4)



Σχήμα 6.1-4 Επί τοις εκατό συνεισφορά κάθε μέλους στο ΣPCB σε κάθε δείγμα (δεύτερη δειγματοληψία)

6.1.5 Σύγκριση με την ατμόσφαιρα του εξωτερικού χώρου

Η συγκέντρωση των PCBs στο κτίριο της δημόσιας υπηρεσίας, τόσο πριν όσο και μετά την απομάκρυνση των μετασχηματιστών, είναι πολύ υψηλότερη από τη συγκέντρωση που αναφέρεται σε πρόσφατη μελέτη που πραγματοποιήθηκε στην Αθήνα, στην περιοχή του Θησείου (Mandalakis et al., 2002). Στη μελέτη αυτή η μέση συνολική συγκέντρωση (σωματιδιακή και αέρια φάση) των PCBs ήταν $348,6 \text{ pg m}^{-3}$. Για σύγκριση αναφέρουμε ότι σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε στο Ηνωμένο Βασίλειο (Cunado and Harrad, 1998), η συγκέντρωση PCBs σε εσωτερικούς χώρους, όπου δεν υπήρχε εμφανής πηγή εκπομπής, ήταν παραπλήσια της αντίστοιχης εξωτερικής.

Για να εκτιμηθεί το μέγεθος της ρύπανσης από PCBs στην ατμόσφαιρα στο εσωτερικό του κτιρίου, υπολογίστηκε ο λόγος της συγκέντρωσης PCBs στο κτίριο προς τη συγκέντρωσή τους στην ατμόσφαιρα της Αθήνας. Από τις τιμές του λόγου (πίνακας 6.1-5) προκύπτει ότι πριν την απομάκρυνση των μετασχηματιστών από το κτίριο, η συγκέντρωση των PCBs ήταν από 244 έως και 7.642 φορές υψηλότερη από

αυτή που προσδιορίστηκε στην ατμόσφαιρα της Αθήνας και μετά την απομάκρυνσή τους από 130 έως και 18.429 φορές υψηλότερη.

$C_{\text{εσω.χώρου}}/C_{\text{εξω.χώρου}}$	Χώρος Δειγματοληψίας						Μέση τιμή (κύριο τμήμα κτιρίου)
	Υπόγειο	1 ^{ος} όροφος	3 ^{ος} όροφος	5 ^{ος} όροφος Γραφείο Β	7 ^{ος} όροφος	9 ^{ος} όροφος	
1 ^η Δειγματοληψία	7.642	244	464	309	746	544	461
2 Δειγματοληψία	18.429	1.839	499	130	225	512	641

Πίνακας 6.1-5 Τιμές του λόγου της συγκέντρωσης των PCBs στους εσωτερικούς χώρους του κτιρίου προς την συγκέντρωση στην πόλη της Αθήνας, κατά την πρώτη και τη δεύτερη δειγματοληψία

Τα επίπεδα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης από PCBs στους εσωτερικούς χώρους του κτιρίου, είναι ιδιαίτερα υψηλά, σε σύγκριση με τον εξωτερικό χώρο και μπορούν να χαρακτηρίσουν το κτίριο ρυπασμένο.

Θα πρέπει να τονιστεί ότι παρά το γεγονός ότι οι συνολικές συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν στους χώρους του κτιρίου ήταν αρκετά υψηλές, ωστόσο **ήταν εντός των ορίων** που θέτει η ελβετική νομοθεσία ($6,00 \mu\text{g m}^{-3}$) (Kohler et al., 2002) και **σχεδόν εντός των ορίων** που θέτει η γερμανική νομοθεσία ως επιθυμητή συγκέντρωση ($0,30 \mu\text{g m}^{-3}$) (Benthe et al. 1992) σε εσωτερικούς μη-βιομηχανικούς χώρους. Εξαιρέση αποτελεί ο χώρος των υπογείων, στον οποίο τα επίπεδα των PCBs ήταν υψηλότερα από τα δύο προαναφερόμενα όρια.

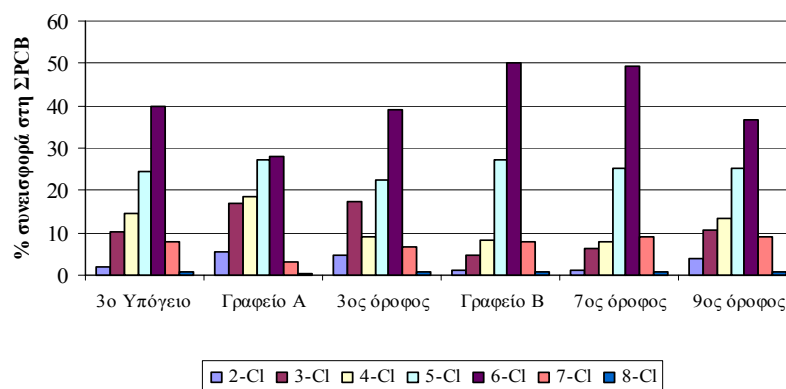
Σε ό,τι αφορά τα όρια που έχουν θεσπιστεί από την ελληνική νομοθεσία, στη συγκεκριμένη περίπτωση η χρήση τους δεν είναι ορθή, επειδή ισχύουν για χώρους παραγωγής ή χρήσης των PCBs. Το ίδιο ισχύει για τις ανώτερες επιτρεπτές συγκεντρώσεις που έχει θέσει το Εθνικό Ινστιτούτο Επαγγελματικής Ασφάλειας και Υγιεινής και η Διεύθυνση Επαγγελματικής Ασφάλειας των Η.Π.Α..

6.1.6 Κατανομή των PCBs στα ατμοσφαιρικά δείγματα

Στη συνέχεια έγινε ομαδοποίηση των μελών των PCBs ως προς το βαθμό χλωρίωσης, σε όλα τα δείγματα. Τα διχλωριωμένα αποτελούνται από το PCB 6 έως και το PCB 15, τα τριχλωριωμένα αποτελούνται από το PCB 18 έως και το PCB 37, τα τετραχλωριωμένα από το PCB 53 έως και το PCB 66, τα πενταχλωριωμένα από το PCB 95 έως το PCB 105, τα εξαχλωριωμένα από το PCB 136 έως το PCB 156, τα

επταχλωριωμένα από το PCB 183 έως το PCB 190 και τα οκταχλωριωμένα από το PCB 200 έως και το PCB 205.

Η κατανομή των ομόλογων ομάδων και η % συνεισφορά αυτών στη ΣPCB για όλα τα δείγματα της πρώτης δειγματοληψίας παρουσιάζεται στο σχήμα 6.1-5.



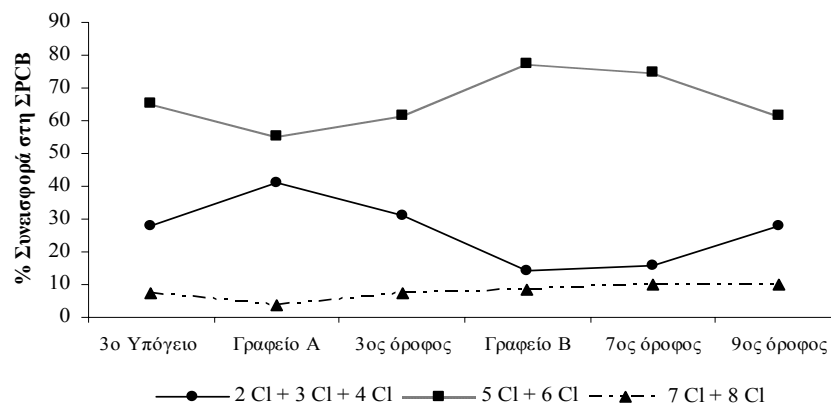
Σχήμα 6.1-5 Επί τις εκατό συνεισφορά κάθε ομόλογης ομάδας στη ΣPCB στους χώρους του κτιρίου (πρώτη δειγματοληψία)

Εκείνο που διακρίνεται σαφώς είναι ότι η κατανομή των ομόλογων ομάδων παρουσιάζει **σημαντικές ομοιότητες σε όλα τα δείγματα**. Η ομοιότητα της κατανομής των PCBs στην ατμόσφαιρα των εσωτερικών χώρων υποδεικνύει ότι **η παρουσία τους στο κτίριο της δημόσιας υπηρεσίας από το υπόγειο έως τον ένατο όροφο έχει κοινή προέλευση**.

Στα δείγματα αυτά τη μεγαλύτερη αφθονία είχαν τα μέλη με πέντε και έξι άτομα χλωρίου. Η συνολική ποσότητα αυτών των μελών αποτελούσε το 55% έως και 77% της συνολικής ποσότητας των PCBs στην ατμόσφαιρα του κτιρίου.

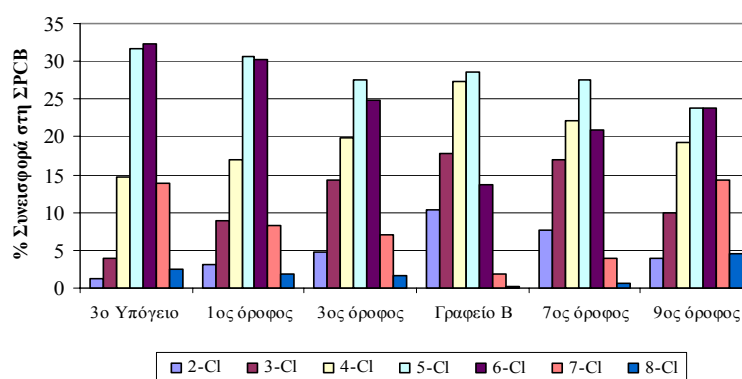
Αντίθετα, η συνεισφορά των τρι- και τέτρα- χλωριωμένων μελών στη ΣPCB κυμάνθηκε από 13% έως και 35%, ενώ η συνεισφορά των έπτα- χλωριωμένων διφαινυλίων ήταν από 3% έως και 9%. Τέλος, τα πιο πτητικά δι-χλωριωμένα μέλη είχαν αρκετά χαμηλή συνεισφορά από 1% έως 6%, ενώ τα οκτα-χλωριωμένα μέλη είχαν την μικρότερη συνεισφορά κάτω από 1% σε όλους τους ορόφους.

Τα παραπάνω συμπεράσματα απεικονίζονται στο σχήμα 6.1-6, στο οποίο έχουν ταξινομηθεί μαζί οι ομόλογες ομάδες που παρουσίαζαν παρόμοια διακύμανση. Και στο διάγραμμα αυτό φαίνεται ότι τα διφαινύλια με πέντε και έξι άτομα χλωρίου είναι αυτά που επικρατούν με σχεδόν σταθερή συνεισφορά, από το 3^ο υπόγειο έως και τον 9^ο όροφο του κτιρίου.



Σχήμα 6.1-6 Διακόμανση της κατανομής των ομόλογων ομάδων που παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά, στους χώρους του κτιρίου κατά την πρώτη δειγματοληψία

Η αντίστοιχη ταξινόμηση σε ομόλογες ομάδες και η επί τοις εκατό συνεισφορά κάθε μίας στη ΣPCB, στα ατμοσφαιρικά δείγματα της δεύτερης δειγματοληψίας, παρουσιάζεται στο σχήμα 6.1-7.

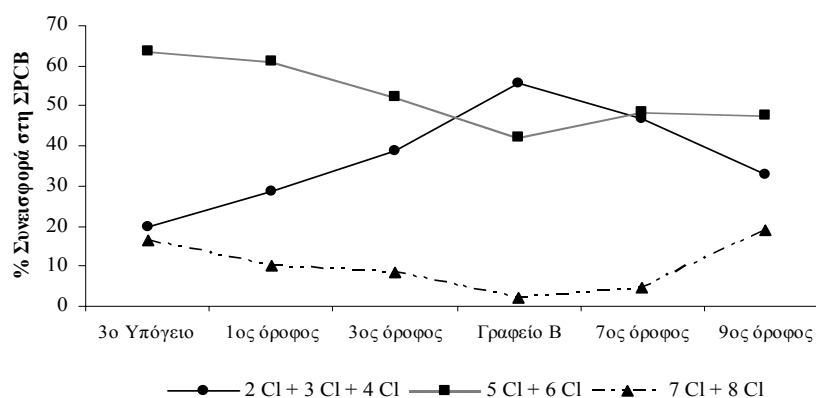


Σχήμα 6.1-7 Επί τοις εκατό συνεισφορά των οκτώ ομόλογων ομάδων στη ΣPCB στους χώρους του κτιρίου κατά τη δεύτερη δειγματοληψία

Στο διάγραμμα αυτό φαίνεται και πάλι η ομοιότητα της κατανομής των ομόλογων ομάδων των PCBs σε όλους τους χώρους του κτιρίου. Ωστόσο η ομόλογη ομάδα που υπερισχύει στα δείγματα αυτά, είναι η ομάδα με πέντε άτομα χλωρίου, ενώ έχει αυξηθεί η συνεισφορά των τετραχλωριωμένων διφαινυλίων. Στα δείγματα αυτά η συνολική συνεισφορά των πέντα- και έξα- χλωριωμένων μελών κυμαίνεται από 42% έως και 64%. Η συνεισφορά των τρι- και τέτρα- χλωριωμένων διφαινυλίων κυμάνθηκε από 17% έως και 45%, ενώ η συνεισφορά των μελών με έπτα άτομα χλωρίου είχε εύρος από 2% έως και 14%. Τέλος τα πιο πτητικά διχλωριωμένα μέλη είχαν

αρκετά χαμηλή συνεισφορά από 1% έως και 10%, ενώ τα οκταχλωριωμένα μέλη είχαν την μικρότερη συνεισφορά κάτω από 5% σε όλους τους ορόφους. Παρά τις βασικές ομοιότητες που αναφέρθηκαν, στα δείγματα αυτά υπήρχε κάποια διαφοροποίηση στην κατανομή.

Τα παραπάνω συμπεράσματα απεικονίζονται στο σχήμα 6.1-8, στο οποίο έχουν ταξινομηθεί μαζί οι ομόλογες ομάδες που παρουσίαζαν παρόμοια διακύμανση. Στο διάγραμμα αυτό φαίνεται ότι τα διφαινύλια με πέντε και έξι άτομα χλωρίου είναι αυτά που επικρατούν, από το 2^ο υπόγειο έως και τον 9^ο όροφο του κτιρίου με εξαίρεση τον 5^ο όροφο. Η συνεισφορά των πέντα- και έξα- χλωριωμένων μελών είναι μειωμένη σε σύγκριση με αυτήν της πρώτης δειγματοληψίας για όλους τους χώρους εκτός από το υπόγειο, ενώ αντίθετα η συνεισφορά των πτητικότερων μελών παρουσιάζει αύξηση, η οποία είναι μεγαλύτερη στους πιο απομακρυσμένους από το υπόγειο χώρους του κτιρίου.



Σχήμα 6.1-8 Διακύμανση της κατανομής των ομόλογων ομάδων που παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά, στους χώρους του κτιρίου κατά τη δεύτερη δειγματοληψία

Στα δείγματα της πρώτης δειγματοληψίας, η κατανομή των ομόλογων ομάδων των PCBs στο κύριο τμήμα του κτιρίου, παρουσίασε **πολύ σημαντική συσχέτιση (πίνακας 6.1-6) με την αντίστοιχη κατανομή στο χώρο του υπογείου, γεγονός που υποδεικνύει ότι η πηγή προέλευσής τους βρίσκεται στο χώρο αυτό.**

Στα δείγματα της δεύτερης δειγματοληψίας η συσχέτιση με το χώρο του 2^{ου} υπογείου είναι πιο σημαντική για το δείγμα του 1^{ου} ορόφου, από ό,τι για τους υπόλοιπους χώρους. Αυτό οφείλεται πιθανόν στην μικρότερη απόσταση του ορόφου αυτού από το χώρο των υπογείων και συνεπώς στην ισχυρότερη σε αυτόν επίδραση

της πρωτογενούς πηγής των PCBs, καθώς και των διαδικασιών εξυγίανσης του χώρου των υπογείων, παρά την απομόνωσή τους από το υπόλοιπο τμήμα του κτιρίου.

Οι συντελεστές συσχέτισης που προσδιορίστηκαν από τη στατιστική σύγκριση σε επίπεδο μελών, μεταξύ των χώρων των υπογείων και του υπόλοιπου κτιρίου, παρουσιάζονται στον πίνακα 6.1-6.

		Δείγμα	r
Πρώτη Δειγματοληψία		Γραφείο A	0,821
		3 ^{ος} όροφος	0,927
		Γραφείο B	0,932
		7 ^{ος} όροφος	0,930
		9 ^{ος} όροφος	0,956
Δεύτερη Δειγματοληψία		1 ^{ος} όροφος	0,956
		3 ^{ος} όροφος	0,897
		Γραφείο B	0,656
		7 ^{ος} όροφος	0,791
		9 ^{ος} όροφος	0,856

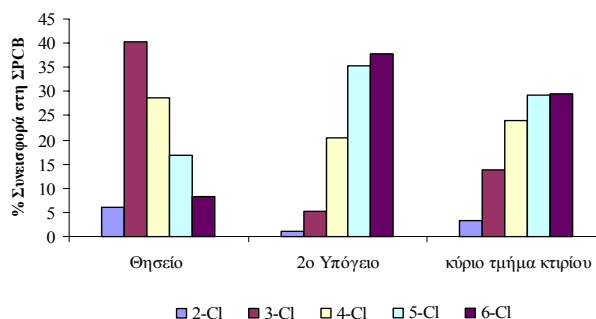
Πίνακας 6.1-6 Συντελεστές συσχέτισης των δειγμάτων των υπογείων και των δειγμάτων στους εσωτερικούς χώρους του κτιρίου ($p=0,0001$)

6.1.7 Σύγκριση με την κατανομή των PCBs στην ατμόσφαιρα της Αθήνας

Για τη σύγκριση μεταξύ της κατανομής των PCBs στην ατμόσφαιρα των εσωτερικών χώρων του κτιρίου και της αντίστοιχης στην ατμόσφαιρα της Αθήνας, χρησιμοποιήθηκαν τα μέλη που προσδιορίζονται στην μελέτη των Mandalakis et al, (2002). Στο σχήμα 6.1-9 παρουσιάζεται η κατανομή των PCBs για την ατμόσφαιρα της Αθήνας, στην περιοχή του Θησείου, καθώς και για το δείγμα του 2^{ου} υπογείου του κτιρίου, και για τις συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν στο κύριο τμήμα του κτιρίου (μέση τιμή) κατά τη δεύτερη δειγματοληψία.

Στο σχήμα αυτό φαίνεται ότι **υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση ως προς τη σύσταση των PCBs**. Στην ατμόσφαιρα της Αθήνας **υπερισχύουν τα δι-, τρι- και τέτρα- χλωριωμένα διφαινύλια**, γεγονός το οποίο είναι χαρακτηριστικό για την ατμόσφαιρα πόλεων. Αυτό δικαιολογείται πρώτον λόγω της ιδιαίτερα υψηλής αφθονίας που είχαν τα μέλη αυτά στα περισσότερα εμπορικά μίγματα που έχουν παραχθεί παγκοσμίως (Breivik et al., 2002a) και δεύτερον λόγω της υψηλής πτητικότητάς τους, η οποία τους προσδίνει την ικανότητα να διαφεύγουν πιο εύκολα προς την ατμόσφαιρα.

Αντίθετα στους χώρους του συγκεκριμένου κτιρίου υπερισχύουν τα πέντα- και έξα- χλωριωμένα διφαινύλια που είναι χαρακτηριστικά μιγμάτων που χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρικό εξοπλισμό (Lees et al., 1987).



Σχήμα 6.1-9 Κατανομή των ομόλογων ομάδων στη ΣPCB στην περιοχή του Θησείου, στο 2^ο υπόγειο του κτιρίου και στους υπόλοιπους χώρους του κτιρίου (μέση τιμή).

Η στατιστική σύγκριση σε επίπεδο μελών επιβεβαίωσε ότι τα δείγματα των εσωτερικών χώρων του κτιρίου και της ατμόσφαιρας της Αθήνας δεν παρουσιάζουν σημαντική συσχέτιση ($p=0,86$). Από τα παραπάνω δεδομένα προκύπτει ότι τα PCBs που προσδιορίστηκαν στους εσωτερικούς χώρους του κτιρίου, **δεν προέρχονται από μεταφορά τους από τον εξωτερικό χώρο.**

6.1.8 Συγκεντρώσεις στο χώρο των μετασχηματιστών

Κατά την πρώτη δειγματοληψία συλλέχθηκαν δύο ατμοσφαιρικά δείγματα από το χώρο του 3^{ου} υπογείου (ο δειγματολήπτης τοποθετήθηκε ακριβώς δίπλα στους μετασχηματιστές), ενώ στη δεύτερη δειγματοληψία το δείγμα συλλέχθηκε από το 2^ο υπόγειο του κτιρίου, μετά την απομάκρυνση των μετασχηματιστών και κατά το χρονικό διάστημα που πραγματοποιούνταν οι διαδικασίες εξυγίανσης του χώρου αυτού. Οι αναλυτικές συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα 6.1-7. Στον πίνακα αυτό στη δεύτερη και τρίτη στήλη παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των δύο δειγμάτων του 3^{ου} υπογείου που συλλέχθηκαν κατά την πρώτη δειγματοληψία, ενώ στην τελευταία στήλη παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν στο 2^ο υπόγειο κατά τη δεύτερη δειγματοληψία.

Μέλος	Συγκέντρωση (pg m ⁻³)		
	Α' Δειγματοληψία		Β' δειγματοληψία
	3ο Υπόγειο (1)	3ο Υπόγειο (2)	2ο Υπόγειο
10*+4	472,01	4161,04	13841,19
6	8342,53	3996,94	7511,79
8+5*	51803,55	30352,61	44258,60
15	8169,49	7311,01	7784,88

18	61455,61	48730,68	69100,66
17	23570,90	18354,69	26480,37
16+32	21022,79	24501,93	25740,25
26	12121,77	9571,23	8435,02
25	5169,91	4026,92	3900,54
31	48688,59	41005,34	37781,56
28	47645,70	36915,85	31119,38
20*+33	46612,73	39386,94	27474,19
22	19083,81	16786,61	13049,10
37	8514,95	7961,72	6038,64
53	5694,85	4550,52	6231,93
45	2161,95	2816,55	2885,47
52	145723,42	90222,57	404125,62
49	49554,41	36780,64	88068,77
47+48+75*	14779,82	11233,67	18793,30
44	47047,34	36303,41	93166,38
59+42	9591,47	7720,46	11743,92
41+64	50007,58	39096,74	73658,75
74	23906,03	18445,29	36232,05
70	73307,64	54694,38	144566,31
66	23191,07	18170,36	52522,50
95	98031,29	70463,44	555583,09
91	16183,46	11242,73	27792,61
92+84*	26896,08	19956,93	51547,43
89	22020,51	19052,48	50224,92
90*+101	132480,08	100211,00	412371,52
99	52340,82	38475,15	90568,88
97	27317,33	21249,74	57248,56
87	51937,93	39894,76	119032,15
85	13180,08	9516,40	26912,38
110	139955,67	102564,46	301985,80
82	8656,50	7655,79	26033,03
123	14035,41	10682,59	18024,66
118	107335,87	79338,85	207337,19
105	30077,14	24582,57	70808,60
136	138238,71	100321,05	90533,04
151	162849,53	123488,30	98743,65
135	18153,99	13675,49	36979,45
149	156388,15	133170,67	335734,51
146	27679,41	22352,38	38312,49
153	158325,63	133135,51	411102,41
132	67863,18	55148,82	152442,35
141	37981,37	32206,72	63058,74
138	300981,88	223366,80	641083,08
158	27240,66	25019,38	52330,86
128	48375,64	47842,03	62384,58
167	11212,72	12361,61	34197,25
156	21331,34	29939,23	50203,29
183	17114,17	5599,35	327,82
185	3818,17	4203,17	9441,57
174	15698,03	15450,38	52347,45
177	21770,76	22279,35	77009,79
171	13038,65	14620,51	42214,14
180	71288,53	86156,94	344481,13
193	4116,91	5582,34	24662,21
170+190	48836,04	65576,88	315908,73
201	3033,11	4292,52	28288,25
196+203	2499,05	3654,87	35237,02
194	2570,30	4529,09	57353,76
Σύνολο pg m⁻³	2946780,60	2372319,00	6413317,29

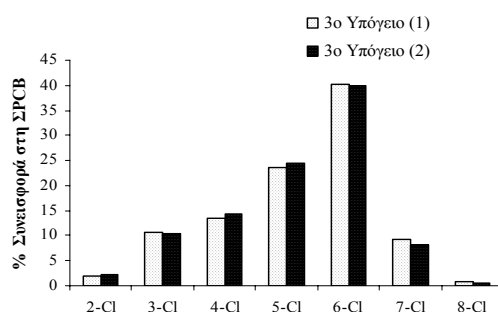
Πίνακας 6.1-7 Συγκεντρώσεις (pg m^{-3}) PCBs στο χώρο των υπογείων του κτιρίου

Η σχετική μεταβολή, $\frac{C_{a'} - C_{\beta'}}{C_{a'}} * 100$, στη συνολική συγκέντρωση μεταξύ

των δύο δειγμάτων της πρώτης δειγματοληψίας είναι πολύ μικρή (19,49%) και πιθανόν να οφείλεται στο μικρό χρονικό διάστημα που μεσολάβησε μεταξύ της λήξης της συλλογής του πρώτου δείγματος και της έναρξης συλλογής του δεύτερου, και το οποίο είναι ανεπαρκές ώστε οι συγκεντρώσεις των PCBs να επανέλθουν στις τιμές

ισορροπίας τους. Παρόμοιο φαινόμενο παρατηρήθηκε στη μελέτη των Currado and Harrad, (1998).

Τα δύο δείγματα που συλλέχθηκαν κατά την διάρκεια της πρώτης δειγματοληψίας παρουσίασαν πολύ καλή συσχέτιση με συντελεστή 0,99 ($p=0,0001$). Στο σχήμα 6.1-10 παρουσιάζεται η % συνεισφορά των ομόλογων ομάδων στη ΣPCB για τα δύο δείγματα.



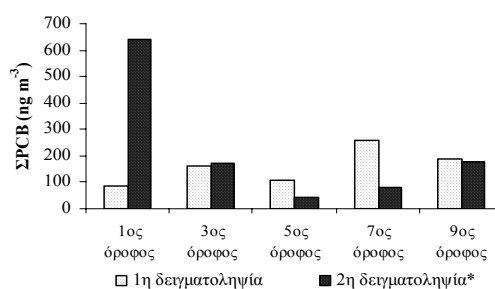
Σχήμα 6.1-10 % συνεισφορά των ομόλογων ομάδων στη ΣPCB στα δύο ατμοσφαιρικά δείγματα που συλλέχθηκαν στο χώρο του 3^{ου} υπογείου κατά τη διάρκεια της πρώτης δειγματοληψίας

Κατά τη δεύτερη δειγματοληψία η συγκέντρωση στο χώρο του 2^{ου} υπογείου, δηλαδή ένα επίπεδο επάνω από το χώρο των μετασχηματιστών, βρέθηκε ιδιαίτερα αυξημένη, παρά το γεγονός ότι το συγκεκριμένο δείγμα συλλέχθηκε μετά την απομάκρυνση των μετασχηματιστών. Η αύξηση αυτή οφείλεται στις διαδικασίες εξυγίανσης του χώρου, που πραγματοποιούνταν και κατά τις οποίες έλαβε χώρα αφαίρεση των επιφανειακών στρωμάτων των τοίχων και του πατώματος και ανακατασκευή αυτών. Οι διαδικασίες αυτές ευνόησαν την εκρόφηση των PCBs που είχαν απορροφηθεί από τις επιφάνειες του χώρου του υπογείου. Οι συγκεντρώσεις των ενώσεων αυτών στο υλικό που αφαιρέθηκε από τους χώρους αυτούς ήταν ιδιαίτερα υψηλές (παράγραφος 6.2.1). Την αύξηση της συγκέντρωσης στο χώρο του υπογείου ευνόησε επίσης η κατάσταση ανεπαρκούς αερισμού των υπογείων, λόγω απομόνωσης των χώρων αυτών από το υπόλοιπο κτίριο.

6.1.9 Διακύμανση της ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης στους χώρους του κτιρίου

Όπως αναφέρθηκε η συγκέντρωση των PCBs παρουσίασε τις μεγαλύτερες τιμές στους χώρους των υπογείων, ενώ από τον 1^ο κιάλας όροφο είναι εμφανής η σημαντική μείωση της τιμής της. Στο σχήμα 6.1-11 εικονίζεται η συγκέντρωση στους

διάφορους ορόφους στο κύριο τμήμα του κτιρίου, τόσο κατά την πρώτη όσο και κατά τη δεύτερη δειγματοληψία. Οι διαφορές στις συγκεντρώσεις των PCBs που παρατηρήθηκαν μεταξύ των ορόφων, οφείλονται κατά κύριο λόγο στο πως διαχέονται οι εξεταζόμενες ενώσεις στους εσωτερικούς χώρους του κτιρίου, καθώς επίσης και στις διαφορετικές συνθήκες αερισμού των χώρων αυτών. Τέτοιου είδους διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις των PCBs μεταξύ διαφορετικών χώρων του ίδιου κτιρίου έχουν αναφερθεί και σε άλλες μελέτες, όπως αυτή των Bente et al., (1992), η οποία πραγματοποιήθηκε σε 45 χώρους του ίδιου κτιρίου. Στη μελέτη αυτή η συγκέντρωση των PCBs κυμάνθηκε από μηδέν έως και $1,2 \mu\text{g m}^{-3}$.



Σχήμα 6.1-11 Σύγκριση της συνολικής συγκέντρωσης των PCBs στους πέντε ορόφους του κτιρίου στην πρώτη και δεύτερη δειγματοληψία

(*: υποδηλώνει τον προσδιορισμό μόνο της αέριας φάσης των PCBs και ποσοστού της σωματιδιακής)

Εάν εξαιρέσουμε το δείγμα του 1^{ου} ορόφου, αυτό που παρατηρείται είναι μία τάση μείωσης της συγκέντρωσης των PCBs μέχρι τον 5^ο όροφο του κτιρίου, η οποία στη συνέχεια ακολουθείται από αύξηση μέχρι τον 9^ο όροφο.

Σε ό,τι αφορά το δείγμα του 1^{ου} ορόφου η μικρή τιμή της συγκέντρωσης κατά την πρώτη δειγματοληψία σε σύγκριση με αυτήν της δεύτερης μπορεί να οφείλεται στους εξής λόγους: α) στη διακοπή παροχής ηλεκτρικού ρεύματος κατά την διάρκεια συλλογής του πρώτου δείγματος στον συγκεκριμένο χώρο, και β) στο γεγονός ότι η δεύτερη δειγματοληψία δεν πραγματοποιήθηκε στο ίδιο σημείο (στην πρώτη δειγματοληψία το δείγμα συλλέχθηκε σε γραφείο απομακρυσμένο από το κλιμακοστάσιο, ενώ στη δεύτερη συλλέχθηκε στο χώρο του κλιμακοστασίου). Η μεγαλύτερη απόσταση του σημείου δειγματοληψίας από το χώρο αυτό, ευθύνεται πιθανώς για τη μικρότερη τιμή της συγκέντρωσης.

Στους υπόλοιπους ορόφους (εκτός του 5^{ου}), τόσο κατά την πρώτη όσο και κατά τη δεύτερη δειγματοληψία, τα ατμοσφαιρικά δείγματα συλλέχθηκαν από το χώρο του κλιμακοστασίου.

Σε ό,τι αφορά το δείγμα του 5^{ου} ορόφου και οι δύο δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν σε γραφείο απομακρυσμένο από το χώρο του κλιμακοστασίου. Για το δείγμα αυτό μετρήθηκαν επίσης μικρότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με το υπόλοιπο κτίριο.

Τα παραπάνω στοιχεία αποτελούν μία ένδειξη ότι η συγκέντρωση των PCBs στην ατμόσφαιρα του κτιρίου μειώνεται, καθώς απομακρυνόμαστε από το χώρο του κλιμακοστασίου. **Συνεπώς είναι πιθανόν ότι μέσω αυτού τα PCBs διαχέονται από το υπόγειο σε όλο το κτίριο μέχρι και τον 9^ο όροφο.** Έχει αναφερθεί ότι η μεταφορά ενός ρυπαντή στους χώρους ενός κτιρίου, η οποία προκαλείται από τη διαφορά στη συγκέντρωσή του στο χώρο της πηγής και στους υπόλοιπους χώρους του κτιρίου, θα καθορίζεται από την αντίσταση (π.χ. δωμάτια) που συναντάει κατά τη μεταφορά του (Mackay and Paterson, 1983).

Ωστόσο ο αριθμός των δειγμάτων που συλλέχθηκαν σε χώρους απομακρυσμένους από το κλιμακοστάσιο δεν είναι επαρκής για την επιβεβαίωση της παραπάνω ένδειξης.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας μελέτης με τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις στους αντίστοιχους χώρους του κτιρίου, όπως προσδιορίστηκαν από την εταιρεία που ανέλαβε την εξυγίανση του κτιρίου. Η αντίστοιχη δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στις 21/06/03, (δηλαδή μία ημέρα αργότερα από την πραγματοποίηση της δεύτερης δικής μας δειγματοληψίας) και οι συγκεντρώσεις αφορούν το σύνολο αέριας και σωματιδιακής φάσης. Παρά τις διαφορές που υπάρχουν στις τιμές των συγκεντρώσεων που προσδιορίστηκαν στην παραπάνω μελέτη και στην παρούσα εργασία, υπάρχει σημαντική ομοιότητα στη διακύμανση των συγκεντρώσεων μέσα στο κτίριο. Έτσι και στην τεχνική έκθεση της συγκεκριμένης εταιρείας, η συγκέντρωση των PCBs μειώνεται καθώς αυξάνει η απόσταση από το χώρο όπου βρίσκονταν οι μετασχηματιστές (3^ο υπόγειο) και επιπλέον παρατηρείται όπως και στην παρούσα εργασία μία τάση μείωσης της συγκέντρωσης μέχρι τους μεσαίους ορόφους του κτιρίου (3^ο^ς-4^ο^ς), η οποία ακολουθείται στη συνέχεια από μία τάση αύξησης μέχρι τον τελευταίο όροφο (9^ο).

Χώρος δειγματοληψίας	3 ^ο Υπόγειο	υπόγειο	1 ^ο υπόγειο	Ισόγειο	1 ^{ος} όροφος	3 ^{ος}	4 ^{ος} όροφος	9 ^{ος} όροφος
Συγκέντρωση ΣPCB (μg m ⁻³)	2,750	0,750	0,384	0,356	0,625	0,314	0,282	0,406

Πίνακας 6.1-8 Συνολικές συγκεντρώσεις PCBs στο κτίριο της δημόσιας υπηρεσίας όπως προσδιορίστηκαν από την εταιρεία που ανέλαβε την εξυγίανση του κτιρίου στις 21/6/2003

Σε ό,τι αφορά τις διαφορές που παρουσιάστηκαν στις συνολικές συγκεντρώσεις των PCBs μεταξύ της παρούσας εργασίας και της προαναφερθείσας τεχνικής έκθεσης, η πιθανότερη αιτία είναι οι διαφορετικές μέθοδοι ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν. Έτσι στην τεχνική έκθεση της εταιρείας που ανέλαβε την εξυγίανση του κτιρίου, έγινε ποσοτικός προσδιορισμός 6 μελών και συγκεκριμένα των: 28, 52, 101, 138, 153 και 180 και η συνολική συγκέντρωση υπολογίστηκε πολλαπλασιάζοντας το άθροισμα της συγκέντρωσης αυτών με τον συντελεστή 5. Η τιμή που προκύπτει με τον τρόπο αυτό αξιολογείται ως η προκύπτουσα αθροιστική περιεκτικότητα σε PCBs (η μέθοδος συστήνεται από μία γερμανική επιτροπή (Laenderarbeitsgemeinschaft Abfall, LAGA) “Συνεργασία Χωρών στον τομέα των αποβλήτων”). Αντίθετα στην παρούσα εργασία η συνολική συγκέντρωση υπολογίστηκε με ποσοτικό προσδιορισμό 94 μελών ξεχωριστά.

6.1.10 Συνολική ποσότητα PCBs στην ατμόσφαιρα του κτιρίου

Με βάση τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν στους χώρους του κτιρίου κατά τη δεύτερη δειγματοληψία, και τις διαστάσεις αυτών, έγινε ο υπολογισμός της συνολικής ποσότητας των PCBs, σε κάθε χώρο και συνολικά σε όλο το κτίριο. Στον πίνακα 6.1-9 παρουσιάζονται οι τιμές που υπολογίστηκαν:

	2 ^ο υπόγειο	1 ^{ος} όροφος	3 ^{ος} όροφος	5 ^{ος} όροφος	7 ^{ος} όροφος	9 ^{ος} όροφος
Συγκέντρωση μg m ⁻³	6,413	0,640	0,174	0,045	0,078	0,178
Όγκος (m ³)	3.511	1.531	3.738	3.738	3.738	3.738
Ποσότητα PCBs (μg)	22.519	980	650	169	293	666

Πίνακας 6.1-9 Ποσότητες (μg) PCBs στην ατμόσφαιρα του κτιρίου το διάστημα που πραγματοποιήθηκε η δεύτερη δειγματοληψία

Αν κάνουμε την παραδοχή ότι και στους 3 χώρους του υπογείου η συγκέντρωση είναι ίση με τη συγκέντρωση στο 2^ο υπόγειο, καθώς και ότι η

συγκέντρωση στους ορόφους, στους οποίους δεν προσδιορίστηκε η συγκέντρωση, ισούται με τον μέσο όρο της συγκέντρωσης των δύο γειτονικών ορόφων, η συνολική ποσότητα PCBs στο κτίριο, στις 20/6/2003 ήταν περίπου **70 mg**. Από την ποσότητα αυτή τα 64,6 mg βρίσκονταν στους χώρους των υπογείων, ενώ στο κύριο τμήμα του κτιρίου η αντίστοιχη ποσότητα στην ατμόσφαιρα ήταν 5,4 mg.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονιστεί ότι καθημερινά λόγω της διαδικασίας του φυσικού αερισμού, οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις στους εσωτερικούς χώρους του κτιρίου θα μειώνονται προσωρινά. Ωστόσο όπως θα αναφερθεί αναλυτικότερα σε επόμενη παράγραφο, λόγω αυτής της μείωσης, PCBs θα μεταφέρονται από τις επιφάνειες των εσωτερικών χώρων του κτιρίου προς την ατμόσφαιρα των αντίστοιχων χώρων, μέχρις ότου αποκατασταθεί μία κατάσταση δυναμικής ισορροπίας μεταξύ ατμόσφαιρας και επιφανειών. Συνεπώς η ποσότητα που υπολογίστηκε ότι βρίσκεται στην ατμόσφαιρα του κτιρίου είναι μία διαρκώς ανανεώσιμη ποσότητα, λόγω της διαδικασίας του αερισμού και της εκρόφησης των PCBs από τις επιφάνειες των χώρων του.

6.1.11 Συγκεντρώσεις στον άμεσο περιβάλλοντα εξωτερικό χώρο του κτιρίου

Στην παρούσα εργασία συλλέχθηκαν δύο δείγματα από τον εξωτερικό χώρο κοντά στο κτίριο. Το πρώτο δείγμα συλλέχθηκε παράλληλα με την πρώτη δειγματοληψία στις 28/3/2003 και ο δειγματολήπτης τοποθετήθηκε σε μπαλκόνι του 5^{ου} ορόφου, ακριβώς έξω από τον χώρο που έγινε η αντίστοιχη δειγματοληψία του εσωτερικού χώρου. Το δεύτερο δείγμα συλλέχθηκε παράλληλα με τη δεύτερη δειγματοληψία, στις 20/6/2003 και ο δειγματολήπτης τοποθετήθηκε στον εξωτερικό χώρο του κτιρίου στο ύψος του 3^{ου} ορόφου.

Η συνολική συγκέντρωση των PCBs του πρώτου εξωτερικού δείγματος ήταν $0,059 \mu\text{g m}^{-3}$, ενώ η συγκέντρωση του δεύτερου εξωτερικού δείγματος ήταν $0,012 \mu\text{g m}^{-3}$. Οι αναλυτικές συγκεντρώσεις για τα δύο δείγματα του εξωτερικού χώρου παρουσιάζονται στον πίνακα 6.1-10.

Οι συγκεντρώσεις αυτές είναι σαφώς πολύ υψηλότερες από τις τιμές που προσδιορίστηκαν στην μελέτη των Mandalakis et al., (2002) στην περιοχή του Θησείου.

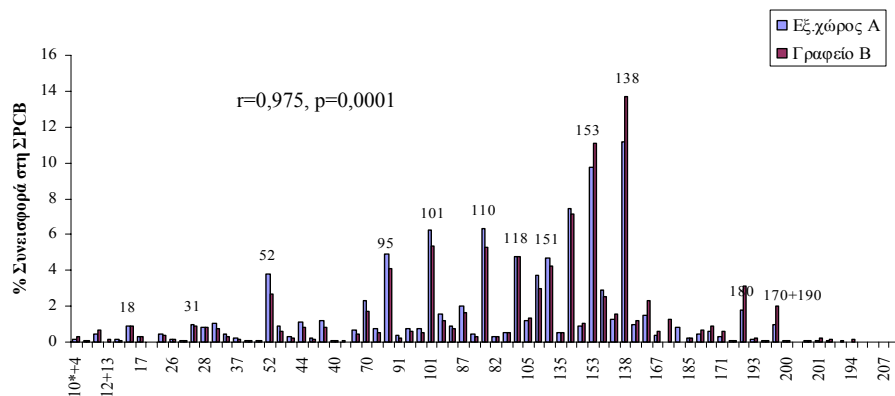
Οι συνολικές συγκεντρώσεις των δειγμάτων των εξωτερικών χώρων συγκρίθηκαν με αυτές των αντίστοιχων εσωτερικών δειγμάτων στην πρώτη και δεύτερη δειγματοληψία, δηλαδή του 5^{ου} και 3^{ου} ορόφου αντίστοιχα. Η σύγκριση των

συνεισφορών των πιο άφθονων μελών παρουσιάζεται στα σχήματα 6.1-12 και 6.1-13 αντίστοιχα.

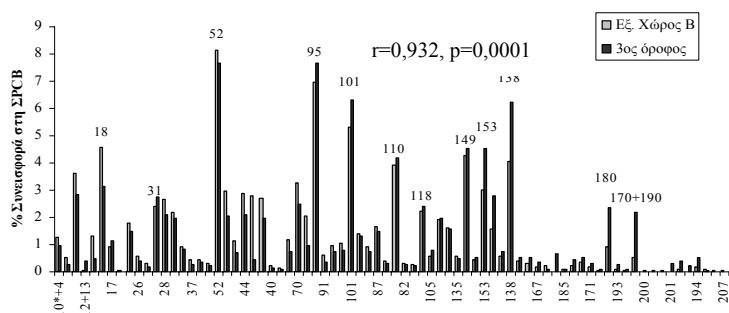
Μέλος PCB	Συγκέντρωση (pg m ⁻³)	
	Εξ.χώρος Α	Εξ. Χώρος Β
10*+4	81,06	153,13
6	34,19	61,86
8+5*	248,42	438,83
15	71,23	157,65
18	502,59	559,91
17	172,07	110,67
16+32	264,90	217,41
26	103,74	70,14
25	41,55	34,53
31	572,21	293,85
28	493,96	321,17
20*+33	631,44	264,94
22	266,15	112,21
37	148,54	51,22
53	49,03	55,25
45	37,11	34,56
52	2217,44	991,39
49	537,37	361,31
47+48+75*	163,55	136,84
44	675,96	352,73
59+42	121,38	337,45
41+64	699,88	329,59
74	400,99	140,87
70	1365,26	399,79
66	443,65	248,66
95	2897,88	848,70
91	208,98	71,70
92+84*	429,64	115,20
89	436,86	128,35
90*+101	3671,72	645,90
99	935,43	172,09
97	537,13	109,83
87	1156,41	203,96

Μέλος PCB	Συγκέντρωση (pg m ⁻³)	
	Εξ.χώρος Α	Εξ. Χώρος Β
85	246,26	49,67
110	3714,34	475,77
82	194,92	39,52
123	323,70	29,95
118	2790,93	272,68
105	717,37	69,00
136	2180,23	234,62
151	2734,55	198,80
135	321,93	70,50
149	4357,55	518,16
146	538,14	51,44
153	5730,01	368,57
132	1703,85	192,74
141	744,66	69,25
138	6524,82	493,15
158	560,03	48,19
128	858,59	38,73
167	231,59	19,79
156	14,61	24,56
183	493,86	0,00
185	112,35	10,08
174	251,19	25,69
177	351,07	41,28
171	165,26	23,64
180	1025,19	113,13
193	75,30	10,35
170+190	558,97	62,38
201	62,63	0,00
196+203	43,65	9,30
194	20,44	20,37
Σύνολο (pg m⁻³)	58611,61	12208,82

Πίνακας 6.1-10 Αναλυτικές συγκεντρώσεις των PCBs στα δείγματα του εξωτερικού χώρου έξω από το κτίριο



Σχήμα 6.1-12 Σύγκριση της % συνεισφοράς κάθε μέλους στη ΣPCB στο δείγμα του εξωτερικού χώρου και στον αντίστοιχο εσωτερικό χώρο κατά την πρώτη δειγματοληψία



Σχήμα 6.1-13 Σύγκριση της % συνεισφοράς κάθε μέλους στη ΣPCB, στο δείγμα του εξωτερικού χώρου και στον αντίστοιχο εσωτερικό χώρο κατά τη δεύτερη δειγματοληψία

Στα διαγράμματα αυτά φαίνεται ότι τα δείγματα του εξωτερικού χώρου παρουσιάζουν σημαντικές ομοιότητες με τα δείγματα των εσωτερικών χώρων ακόμη και σε επίπεδο μελών. Επίσης είναι σημαντικό να παρατηρήσουμε την μετατόπιση προς τα λιγότερο χλωριωμένα μέλη στο δείγμα του εξωτερικού χώρου κατά τη δεύτερη δειγματοληψία, όπως παρατηρήθηκε και στα δείγματα των εσωτερικών χώρων.

Ο βαθμός συσχέτισης του εξωτερικού δείγματος με το εσωτερικό δείγμα της πρώτης δειγματοληψίας ήταν 0,975 ($p=0,0001$) και ο βαθμός συσχέτισης του εξωτερικού δείγματος με το αντίστοιχο εσωτερικό κατά τη δεύτερη δειγματοληψία ήταν 0,932 ($p=0,0001$). Οι σημαντικές ομοιότητες μεταξύ των δειγμάτων αυτών αποτελούν ισχυρή ένδειξη ότι **το κτίριο αποτελεί πηγή ρύπανσης για τον άμεσο περιβάλλοντα εξωτερικό χώρο.**

Η ένδειξη αυτή είναι πιο προφανής εάν λάβουμε υπόψη μας τον συνολικό όγκο του κύριου τμήματος του κτιρίου (31.635 m^3) και θεωρήσουμε ότι ο ρυθμός αερισμού του τμήματος αυτού είναι 0,3 εναλλαγές αέρα ανά ώρα (air changes per hour, *ach*) (Jones et al., 1999). Τότε σε διάρκεια ενός μήνα, το κτίριο θα έχει αντικαταστήσει τον εσωτερικό του αέρα 216 φορές περίπου. Εάν θεωρήσουμε ότι η μέση συγκέντρωση στο ίδιο τμήμα του κτιρίου είναι 223 ng m^{-3} , τότε στη διάρκεια του μήνα θα έχουν διαφύγει από το κτίριο 1,5 gr PCBs.

Η ποσότητα αυτή είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από την ποσότητα των 5,4 mg που υπολογίστηκε ότι υπάρχει στην ατμόσφαιρα στο κύριο τμήμα του κτιρίου (παράγραφος 6.1.10). Ωστόσο όπως αναφέρθηκε ήδη, η ποσότητα των 5,4 mg είναι μία συνεχώς «ανανεώσιμη» ποσότητα, λόγω της διαδικασίας του αερισμού των χώρων του κτιρίου και της εκρόφησης των PCBs από τις επιφάνειές του.

Η δράση του κτιρίου ως πηγή ρύπανσης του περιβάλλοντα χώρου είναι σύμφωνη με μελέτες που υποστηρίζουν ότι οι αυξημένες συγκεντρώσεις PCBs σε αστικές περιοχές είναι κυρίως αποτέλεσμα της ύπαρξης ρυπασμένων κτιρίων σε αυτές (MacLeod, 1981; Halsall et al., 1995).

Η συγκέντρωση των PCBs στον εξωτερικό χώρο και στις δύο δειγματοληψίες είναι μικρότερη από την συγκέντρωση στον αντίστοιχο εσωτερικό χώρο (πίνακας 6.1-11). Ο λόγος της εσωτερικής προς την εξωτερική συγκέντρωση κατά την πρώτη δειγματοληψία είναι 1,83 και 14,24 κατά τη δεύτερη.

Χώρος Δειγματοληψίας	Εξωτερικός χώρος Α	5 ^{ος} όροφος (Γραφείο Β)	Εξωτερικός Χώρος Β	3 ^{ος} όροφος (κλιμακοστάσιο)
Συγκέντρωση (ng m ⁻³)	58,61	107,38	12,21	173,81
Εσωτερική/εξωτερική συγκέντρωση		1,83		14,24

Πίνακας 6.1-11 Συνολικές συγκεντρώσεις και λόγος εσωτερικής/εξωτερικής συγκέντρωσης

Οι παράγοντες που πιθανώς έχουν επηρεάσει την τιμή του λόγου αυτού είναι οι ακόλουθοι:

α) **το σημείο της εξωτερικής δειγματοληψίας**: στην πρώτη περίπτωση ο δειγματολήπτης είχε τοποθετηθεί σε εξωτερικό χώρο στο ύψος του 5^{ου} ορόφου και σε πολύ κοντινή απόσταση από σύστημα εξαγωγής συστήματος κλιματισμού. Όπως έχει αναφερθεί και στη μελέτη των Wallace et al., (1996), αυξημένες συγκεντρώσεις στην οροφή κτιρίου ρυπασμένου με PCBs, αποδόθηκαν σε μεταφορά τους από τον εσωτερικό χώρο μέσω των συστημάτων εξαερισμού κλιματιστικών (air condition vents). Στην περίπτωση αυτή οι συγκεντρώσεις στην οροφή του κτιρίου ήταν έως και 400% υψηλότερες από αυτές που προσδιορίστηκαν στο επίπεδο του εδάφους. Αντίθετα στην ίδια μελέτη σε άλλο κτίριο ρυπασμένο με PCBs, το οποίο δεν διέθετε συστήματα εξαερισμού, οι συγκεντρώσεις PCBs στην οροφή του κτιρίου δεν βρέθηκαν αυξημένες σε σχέση με άλλες μελέτες της περιοχής. Στην παρούσα εργασία κατά τη δεύτερη δειγματοληψία, ο δειγματολήπτης τοποθετήθηκε σε σημείο απομακρυσμένο από συστήματα εξαγωγής κλιματιστικών, γεγονός το οποίο μπορεί να εξηγήσει τη μικρότερη συγκέντρωση που προσδιορίσαμε.

β) **το σημείο της εσωτερικής δειγματοληψίας**: η δειγματοληψία στον εσωτερικό χώρο του 3^{ου} ορόφου πραγματοποιήθηκε στο χώρο του κλιμακοστασίου και όχι σε άμεσο γειτονικό χώρο με το σημείο δειγματοληψίας του δεύτερου εξωτερικού

δείγματος. Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο, οι συγκεντρώσεις στο χώρο του κτιρίου αναμένεται να είναι πιο αυξημένες στους χώρους του κλιμακοστασίου από ό,τι στους υπόλοιπους χώρους του ίδιου ορόφου. Για το λόγο αυτό η σύγκριση της συγκέντρωσης εσωτερικού/εξωτερικού χώρου δίνει πολύ υψηλή τιμή.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι εκτός από τη διαδικασία του φυσικού αερισμού των χώρων του κτιρίου, τα συστήματα κλιματισμού μπορεί να αποτελούν μία σημαντική οδό μεταφοράς των PCBs από τον εσωτερικό προς τον άμεσο περιβάλλοντα εξωτερικό χώρο.

6.1.12 Σύγκριση επιλεγμένων μελών με άλλες μελέτες

Στη συνέχεια παρουσιάζεται η σύγκριση της συγκέντρωσης επιλεγμένων μελών που προσδιορίστηκαν στην ατμόσφαιρα των εσωτερικών χώρων του κτιρίου με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν στην ατμόσφαιρα εσωτερικών χώρων σε άλλες μελέτες. Τα μέλη που αναφέρονται ήταν τα :28, 52, 101, 153, 138 και 180, τα οποία είναι αυτά που ανιχνεύονται στις περισσότερες εργασίες. Στον πίνακα 6.1-12 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στο χώρο του υπογείου, καθώς και οι μέσες συγκεντρώσεις στο κύριο τμήμα του κτιρίου, πριν και μετά την απομάκρυνση των μετασχηματιστών.

Χώρος μελέτης	Μέλος PCB						Σ ₆ PCB	Αναφορά
	28	52	101	153	138	180		
Κτίριο Δημ.Υπηρεσίας (2 ^ο Υπόγειο) β' δειγματοληψία	31,1	404,1	412,4	411,1	641,1	344,5	2.244,3	Παρούσα εργασία
Κτίριο Δημ.Υπηρεσίας (κύριο τμήμα κτιρίου) (α' δειγματοληψία)	2,5	6,4	7,9	14,6	18,9	4,8	55,1	Παρούσα εργασία
Κτίριο Δημ. Υπηρεσίας (κύριο τμήμα κτιρίου) (β' δειγματοληψία)	3,6	16,3	12,4	10,7	15,2	6,6	64,8	Παρούσα εργασία
Βιομηχανικό κτίριο, Ελβετία	1.100	1.200	240	32	32	4,4	2.608,4	Kohler et al., 2002
Δημόσιο κτίριο, Ελβετία	280	190	21	4	3,2	1	499,2	Kohler et al., 2002
Κτίριο γραφείων, Ηνωμένο Βασίλειο	1,0	0,4	0,2	0,09	0,09	0,02	1,8	Currado and Harrad, 1998
Κτίριο γραφείων, Ηνωμένο Βασίλειο	2,2	14,8	5,4	0,9	1,1	0,1	24,5	Currado and Harrad, 1998
Κατοικίες, Ηνωμένο Βασίλειο	0,6	0,3	0,1	0,03	0,04	0,02	1,1	Currado and Harrad, 1998

Σχολείο, Γερμανία	1.002	514	30	4,3	2,7	1,8	1.554,8	Gabrio et al., 2000
-------------------	-------	-----	----	-----	-----	-----	---------	---------------------

Πίνακας 6.1-12 Συγκεντρώσεις επιλεγμένων μελών PCBs (σε $ng\ m^{-3}$) στην ατμόσφαιρα διαφόρων εσωτερικών χώρων

Όπως φαίνεται οι συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν στο υπόγειο του κτιρίου ήταν υψηλότερες από τις αντίστοιχες άλλων εσωτερικών χώρων. Εξαίρεση αποτελεί η περίπτωση του βιομηχανικού και του δημόσιου κτιρίου στην Ελβετία, καθώς και η περίπτωση του σχολείου στη Γερμανία, όπου οι συγκεντρώσεις των πιο πτητικών μελών ήταν ιδιαίτερα αυξημένες.

Ωστόσο εκείνο που πρέπει να τονιστεί ιδιαίτερα είναι ότι στην παρούσα εργασία, η ατμόσφαιρα των εσωτερικών χώρων παρουσιάζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στα περισσότερο χλωριωμένα μέλη (138, 153, 101), σε αντίθεση με τις άλλες μελέτες που αναφέρονται, στις οποίες τα πιο άφθονα μέλη ήταν το τριχλωριωμένο μέλος 28 και σε κάποιες περιπτώσεις το τετραχλωριωμένο μέλος 52. Η διαφοροποίηση αυτή οφείλεται στην περιεκτικότητα χλωρίου του εμπορικού μίγματος, το οποίο ήταν σε κάθε περίπτωση η πρωτογενής πηγή εκπομπής.

Η περιεκτικότητα σε χλώριο του εμπορικού μίγματος που αποτελεί την πρωτογενή πηγή εκπομπής στην παρούσα εργασία και η συσχέτιση της κατανομής των ομόλογων ομάδων σε αυτό με την κατανομή στα ατμοσφαιρικά δείγματα θα παρουσιαστεί στην ενότητα 6.2.

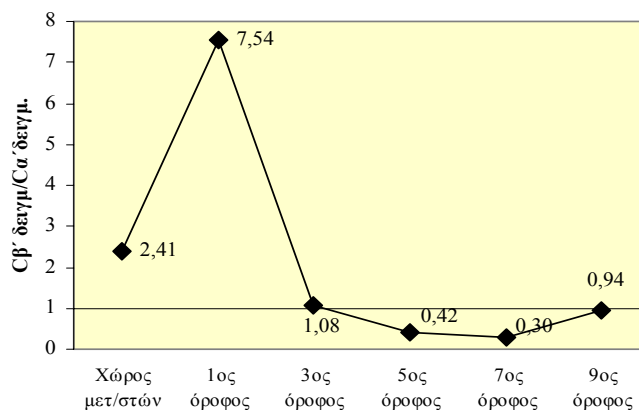
6.1.13 Σύγκριση των επιπέδων των PCBs πριν και μετά την απομάκρυνση των μετασχηματιστών

Η σύγκριση των συνολικών συγκεντρώσεων των PCBs στην ατμόσφαιρα των εσωτερικών χώρων του κτιρίου πριν και μετά την απομάκρυνση των μετασχηματιστών, παρουσιάζεται στο σχήμα 6.1-14, στο οποίο έχει απεικονιστεί η τιμή του λόγου της συγκέντρωσης των PCBs σε κάποιο χώρο του κτιρίου κατά τη δεύτερη δειγματοληψία προς τη συγκέντρωση στον αντίστοιχο χώρο κατά την πρώτη.

Σε ό,τι αφορά το χώρο των υπογείων, όπως έχει ήδη αναφερθεί, η συγκέντρωση παρουσίασε αύξηση μετά την απομάκρυνση των μετασχηματιστών. Επίσης η μεγάλη αύξηση που παρατηρήθηκε στον 1^ο όροφο έχει δικαιολογηθεί σε προηγούμενη παράγραφο.

Σε ότι αφορά τώρα τους υπόλοιπους χώρους του κτιρίου παρατηρήθηκαν τα εξής: α) η συγκέντρωση των PCBs στον 3^ο όροφο δεν μεταβλήθηκε σημαντικά, παρουσιάζοντας μικρή αύξηση ($C_{\beta\text{δειαυμ}}/C_{\alpha\text{δειαυμ}}=1,08$), σε αντίθεση με τη

συγκέντρωση του 5^{ου} και 7^{ου} ορόφου, οι οποίες μειώθηκαν σημαντικά. Ο λόγος της συγκέντρωσης στη δεύτερη δειγματοληψία προς τη συγκέντρωση που προσδιορίστηκε στην πρώτη ήταν 0,42 και 0,30 για τον 5^ο και 7^ο όροφο αντίστοιχα. Τέλος ο 9^{ος} όροφος δεν παρουσίασε ιδιαίτερη μεταβολή (ο λόγος $C_{\beta' \text{ δειγμ}}/C_{\alpha' \text{ δειγμ}}$ είχε τιμή 0,94). Από τα παραπάνω, είναι φανερό ότι **η απομάκρυνση των μετασχηματιστών δεν επέφερε άμεση μείωση των συγκεντρώσεων των PCBs στο κτίριο.**



Σχήμα 6.1-14 Συνολική συγκέντρωση μετά ως προς τη συνολική συγκέντρωση πριν την απομάκρυνση των μετασχηματιστών στους χώρους του κτιρίου

Η μεταβολή (μείωση ή αύξηση) της συγκέντρωσης που παρατηρήθηκε από όροφο σε όροφο μεταξύ των δύο δειγματοληψιών καθορίστηκε από τρεις παράγοντες (βλ. § 2.4.1) :

- την απομάκρυνση της πρωτογενούς πηγής των PCBs* (απομάκρυνση των μετασχηματιστών) από το 3^ο υπόγειο του κτιρίου πριν τη δεύτερη δειγματοληψία, η οποία όμως εν μέρει αντισταθμίστηκε από τις διαδικασίες εξυγίανσης του χώρου των υπογείων,
- τις συνθήκες αερισμού* (ρυθμός αερισμού) του κάθε χώρου και
- την αλληλεπίδραση (προσρόφηση/εκρόφηση) των PCBs με τις επιφάνειες* του κτιρίου.

(Η μείωση των συγκεντρώσεων των PCBs στην ατμόσφαιρα του κτιρίου, λόγω της αντίδρασής τους με ρίζες OH, θα συζητηθεί στην επόμενη παράγραφο).

Από τους παραπάνω χώρους, ο 9^{ος} όροφος είχε τις χειρότερες συνθήκες αερισμού λόγω της μη συχνής χρήσης του, γεγονός το οποίο εξηγεί την αμελητέα μείωση της συγκέντρωσης των PCBs και τη διατήρηση των συγκεντρώσεων σε

υψηλότερα επίπεδα από τους άλλους ορόφους. Όπως έχει αναφερθεί τα PCBs δεν απομακρύνονται εύκολα από το περιβάλλον στο οποίο βρίσκονται, πολύ δε περισσότερο όταν πρόκειται για κλειστό περιβάλλον εσωτερικού χώρου.

Αντίθετα, η πιο συστηματική χρήση του 5^{ου} και του 7^{ου} ορόφου (μεγαλύτερος αριθμός υπαλλήλων σε καθημερινή βάση) έχει ως αποτέλεσμα καλύτερες συνθήκες αερισμού και συνεπώς σημαντικότερη μείωση της συγκέντρωσης των PCBs. Στη μελέτη των Curgado and Harrad, (1998) παρατηρήθηκε παρόμοια μείωση της συνολικής συγκέντρωσης των PCBs σε εσωτερικό χώρο ($C_{\beta\text{'δειγμ.}}/C_{\alpha\text{'δειγμ.}} = 0,37$), η οποία αποδόθηκε στην αλλαγή της χρήσης του χώρου (από περιορισμένη σε συστηματικότερη) και στην συνεπακόλουθη αύξηση του αερισμού του χώρου.

Τέλος στον 3^ο όροφο, δεν παρατηρήθηκε καμιά σημαντική αλλαγή μετά την απομάκρυνση, παρά το γεγονός ότι ο χώρος αυτός χρησιμοποιείται συστηματικά και αναμένεται να έχει καλές συνθήκες αερισμού. Αυτό πιθανόν οφείλεται στην ισχυρότερη επίδραση των διαδικασιών εξυγίανσης που πραγματοποιούνταν στο χώρο των υπογείων (μικρότερη απόσταση σε σχέση με τους προαναφερθέντες ορόφους), καθώς και στην εκρόφιση των PCBs από τις επιφάνειες του κτιρίου. Όπως έχει αναφερθεί η αυξημένη συγκέντρωση των PCBs στην ατμόσφαιρα του κτιρίου είχε σαν αποτέλεσμα σημαντικές ποσότητες να απορροφηθούν σε διάφορες επιφάνειες, όπως στους τοίχους, στις οροφές και στα πατώματα. Οι επιφάνειες αυτές δρουν ως δευτερογενείς πηγές των PCBs στο κτίριο, επανεκπέμποντάς τα όταν η ατμοσφαιρική συγκέντρωση μειώνεται και όταν η θερμοκρασία του εξωτερικού χώρου αυξάνεται.

Συνεπώς η εκρόφιση των PCBs από τις επιφάνειες των εσωτερικών χώρων του κτιρίου διατηρεί τα επίπεδα των συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα των εσωτερικών χώρων αυξημένα, ακόμη και μετά την απομάκρυνση της πρωτογενούς πηγής εκπομπής. Η εξήγηση αυτή δίνεται και σε άλλες μελέτες ρυπασμένων κτιρίων με PCBs (Wallace et al., 1996; Benthe et al., 1992; Gabrio et al., 2000).

6.1.14 Αντίδραση των PCBs με ρίζες OH

Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 2.4.2.3, η αντίδραση των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων με ρίζες OH αποτελεί την κύρια αντίδραση καταστροφής τους στην ατμόσφαιρα, όταν αυτά βρίσκονται στην αέρια φάση. Επίσης αναφέρθηκε ότι παρά το ότι η συγκέντρωση των ριζών OH σε εσωτερικούς χώρους

είναι μικρότερη από την αντίστοιχη συγκέντρωση στον εξωτερικό χώρο κατά την περίοδο του καλοκαιριού, ωστόσο είναι πιθανό να συνεισφέρει στη μείωση της συγκέντρωσής τους. Η μείωση αυτή περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\ln[PCB_x] = -K' \cdot t + \ln[PCB_x]_0 \quad (\text{Εξίσ. 6.1-1})$$

$$K' = K_{OH_x} \cdot [OH] \quad (\text{Εξίσ. 6.1-2})$$

όπου K_{OH_x} είναι η ταχύτητα αντίδρασης του μέλους x με τις ρίζες OH, $[PCB_x]_0$ είναι η αρχική συγκέντρωση του μέλους x πριν την έναρξη της αντίδρασης, $[OH]$ είναι η συγκέντρωση των ριζών OH και $[PCB_x]$ η συγκέντρωση του μέλους x σε χρόνο t μετά την έναρξη της αντίδρασης καταστροφής.

Αν θεωρήσουμε ότι η συγκεκριμένη διαδικασία συμβαίνει ομοιόμορφα σε όλο το κύριο τμήμα του κτιρίου, τότε η συνολική μάζα των PCBs που καταστρέφεται στην εσωτερική ατμόσφαιρα του κτιρίου κατά τη διάρκεια μίας ημέρας (f_{OH}) υπολογίζεται από τις εξισώσεις:

$$f_{OH} = \Delta C_x \cdot V_{\text{κτιρίου}} \quad (\text{Εξίσ. 6.1-3})$$

$$\Delta C_x = [PCB_x]_0 - [PCB_x]_F \quad (\text{Εξίσ. 6.1-4})$$

όπου ΔC_x είναι η μείωση στην ατμοσφαιρική συγκέντρωση του μέλους x εξαιτίας της καταστροφής του κατά τη διάρκεια μίας ημέρας, $V_{\text{κτιρίου}}$ είναι ο συνολικός όγκος της ατμόσφαιρας στο κύριο τμήμα του κτιρίου και $[PCB_x]_0$, $[PCB_x]_F$ είναι η ατμοσφαιρική συγκέντρωση του μέλους πριν και μετά την αντίδραση με τις ρίζες OH.

Για τον υπολογισμό της ποσότητας f_{OH} θεωρήσαμε τα εξής:

- η συγκέντρωση ριζών OH σε εσωτερικούς χώρους είναι ίση με $1,1 \times 10^5 \text{ mol cm}^{-3}$ (Sarwar et al., 2002), και παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια ενός 24ώρου,
- η αρχική συγκέντρωση κάθε μέλους είναι ίση με τη μέση ατμοσφαιρική συγκέντρωσή του στο κύριο τμήμα του κτιρίου, όπως προσδιορίστηκε κατά την δεύτερη δειγματοληψία και
- η σταθερά ταχύτητας για κάθε μέλος υπολογίστηκε με βάση την εξίσωση που προσδιορίστηκε από μετρήσεις πεδίου στην μελέτη των Mandalakis et al., (2003).

Στον πίνακα 6.1-13 παρουσιάζονται η αρχική μέση ατμοσφαιρική συγκέντρωση για τα πιο άφθονα μέλη των PCBs στο κύριο τμήμα του κτιρίου, η σταθερά ταχύτητας K_{OH_x} , η ατμοσφαιρική συγκέντρωση μετά την πάροδο μίας

ημέρας (λόγω της αντίδρασης με τις ρίζες υδροξυλίου), η ημερήσια μείωση στην ατμοσφαιρική συγκέντρωση, η ποσότητα στο κύριο τμήμα του κτιρίου πριν και μετά την αντίδραση με τις ρίζες OH, καθώς και η ποσότητα f_{OH} σε μg που καταστρέφεται στη διάρκεια μίας ημέρας (24 ώρες). Επίσης παρουσιάζεται το ποσοστό της συνολικής ποσότητας κάθε μέλους στην ατμόσφαιρα του κτιρίου που καταστρέφεται από τις ρίζες OH στην διάρκεια ενός 24ώρου (σημ: στα συνολικά ποσά έχουν συμπεριληφθεί όλα τα μέλη που αναλύθηκαν).

Όπως φαίνεται, τα ποσοστά μείωσης των PCBs στην ατμόσφαιρα του κτιρίου είναι μικρά και αυτό είναι ακόμη εντονότερο για τα μέλη με υψηλότερο βαθμό χλωρίωσης, λόγω των χαμηλότερων ταχυτήτων αντίδρασης. Για τα μέλη αυτά, τα οποία είναι και τα πιο άφθονα στην ατμόσφαιρα του συγκεκριμένου κτιρίου, αναμένεται ότι η κύρια διαδικασία απομάκρυνσής τους από την εσωτερική ατμόσφαιρα του κτιρίου, θα είναι ο αερισμός και η προσρόφηση ή εναπόθεσή τους, στις επιφάνειές του. Για τα μέλη μικρότερου βαθμού χλωρίωσης (δι-, τρι- και τετραχλωριωμένα), η αντίδρασή τους με τις ρίζες OH είναι σημαντικότερη. Παρόλα αυτά επειδή τα ποσοστά ημερήσιας καταστροφής είναι και στην περίπτωση αυτή μικρά, η συγκέντρωσή τους στην ατμόσφαιρα του κτιρίου αναμένεται ότι θα καθορίζεται κυρίως από τη διαδικασία του αερισμού και από την αλληλεπίδρασή τους με τις επιφάνειές του (η εκρόφηση των μελών αυτών είναι σημαντικότερη λόγω της μεγαλύτερης πτητικότητάς τους) και λιγότερο από την αντίδρασή με τις ρίζες OH.

Μέλος	No Cl	K_{OHx} ($10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)	[PCB] ₀ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	[PCB] _f ($\mu\text{g m}^{-3}$)	ΔC ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Αρχ. ποσότητα PCBs (μg)	f_{OH} , ($\mu\text{g day}^{-1}$)	Ποσοστό μείωσης %
10*+4	2	1,39	1682,77	1660,68	22,08	53234860	698637	1,3
6	2	1,39	463,84	457,75	6,09	14673748	192574	1,3
8+5*	2	1,39	4407,16	4349,33	57,84	139421965	1829730	1,3
15	2	1,39	752,05	742,18	9,87	23791374	312230	1,3
18	3	1,19	4753,07	4699,61	53,45	150364731	1691009	1,1
17	3	1,19	1626,98	1608,69	18,30	51470130	578835	1,1
16+32	3	1,19	2186,47	2161,88	24,59	69169622	777885	1,1
31	3	1,19	3503,62	3464,22	39,40	110838180	1246491	1,1
28	3	1,19	3143,03	3107,68	35,35	99430583	1118201	1,1
20*+33	3	1,19	2714,67	2684,14	30,53	85879372	965803	1,1
22	3	1,19	1154,99	1142,00	12,99	36538556	410914	1,1
52	4	0,98	12925,69	12805,86	119,83	408908212	3790857	0,9
49	4	0,98	3399,77	3368,25	31,52	107552738	997087	0,9
47+48+75*	4	0,98	1131,18	1120,70	10,49	35785314	331754	0,9
44	4	0,98	3572,97	3539,85	33,12	113032083	1047884	0,9
59+42	4	0,98	691,00	684,60	6,41	21860089	202658	0,9
41+64	4	0,98	3203,07	3173,37	29,69	101330010	939398	0,9
74	4	0,98	1283,20	1271,30	11,90	40594400	376338	0,9
70	4	0,98	4274,69	4235,06	39,63	135231094	1253684	0,9
66	4	0,98	1735,37	1719,28	16,09	54898961	508951	0,9
95	5	0,78	13262,15	13164,19	97,95	419551945	3098689	0,7
92+84*	5	0,78	1324,57	1314,78	9,78	41903059	309484	0,7
89	5	0,78	2779,67	2759,14	20,53	87935622	649467	0,7
90*+101	5	0,78	9267,41	9198,96	68,45	293177307	2165323	0,7

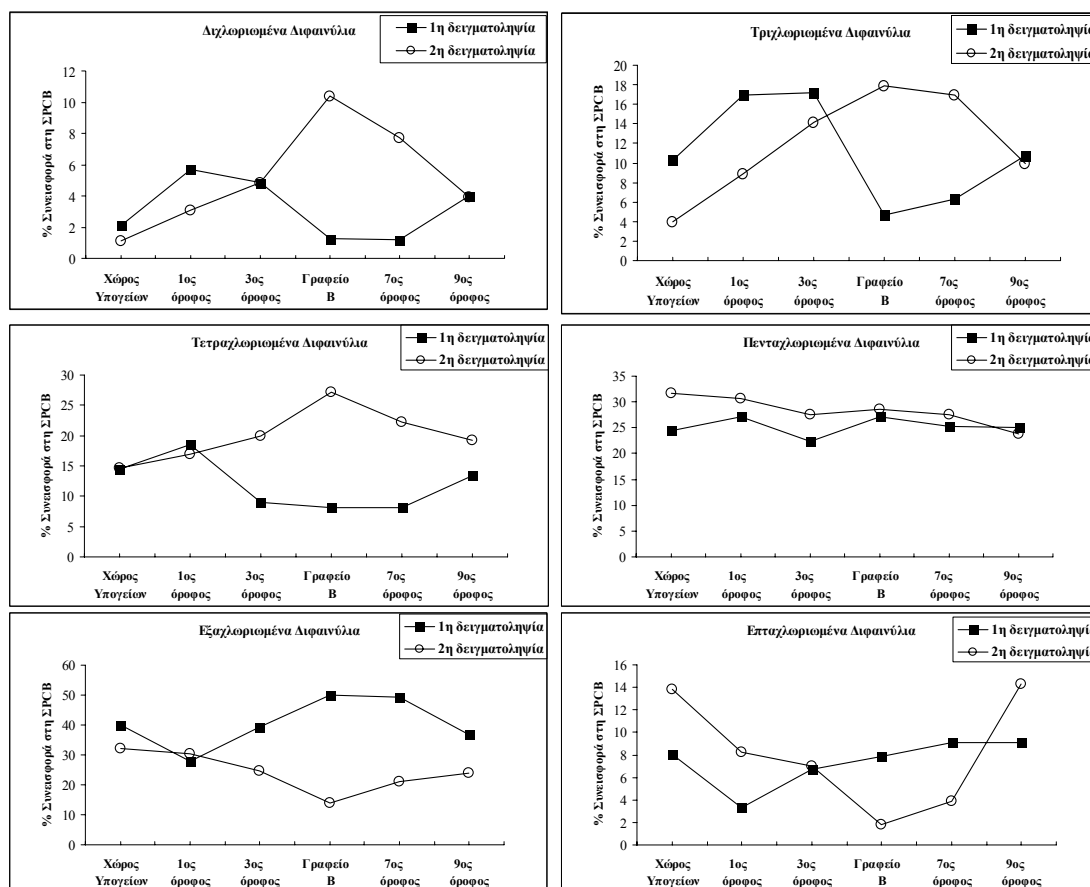
99	5	0,78	2348,97	2331,62	17,35	74310255	548834	0,7
87	5	0,78	2670,95	2651,22	19,73	84496335	624065	0,7
85	5	0,78	601,52	597,08	4,44	19029400	140546	0,7
110	5	0,78	7513,75	7458,26	55,49	237699831	1755582	0,7
123	5	0,78	405,54	402,54	3,00	12829381	94754	0,7
118	5	0,78	4551,11	4517,50	33,61	143975793	1063364	0,7
105	5	0,78	1421,33	1410,84	10,50	44964300	332093	0,7
136	6	0,58	3269,96	3251,98	17,98	103446165	568660	0,5
151	6	0,58	2763,06	2747,87	15,19	87410247	480508	0,5
149	6	0,58	7847,34	7804,21	43,14	248253100	1364686	0,5
153	6	0,58	8000,92	7956,94	43,98	253111532	1391393	0,5
132	6	0,58	4566,61	4541,51	25,10	144466184	794153	0,5
141	6	0,58	1341,81	1334,43	7,38	42448500	233346	0,5
138+164*+163*	6	0,58	11263,93	11202,01	61,92	356337920	1958845	0,5
158+160*	6	0,58	1007,89	1002,35	5,54	31884766	175275	0,5
128	6	0,58	914,92	909,89	5,03	28943614	159108	0,5
167	6	0,58	683,58	679,82	3,76	21625294	118878	0,5
156	6	0,58	1200,86	1194,26	6,60	37989548	208834	0,5
185	7	0,38	192,27	191,57	0,69	6082412	21927	0,4
174	7	0,38	784,11	781,28	2,83	24805451	89424	0,4
177	7	0,38	1010,96	1007,32	3,64	31982058	115296	0,4
171	7	0,38	646,37	644,04	2,33	20448027	73715	0,4
180	7	0,38	4966,22	4948,31	17,90	157107722	566374	0,4
193	7	0,38	557,27	555,26	2,01	17629459	63554	0,4
191	7	0,38	158,56	157,99	0,57	5015991	18083	0,4
170+190	7	0,38	4761,45	4744,29	17,17	150629962	543022	0,4
201	8	0,18	635,44	634,36	1,09	20102465	34360	0,2
196+203	8	0,18	775,97	774,65	1,33	24548130	41959	0,2
195	8	0,18	490,81	489,97	0,84	15526839	26539	0,2
194	8	0,18	1244,62	1242,50	2,13	39374056	67300	0,2
Σύνολο			173238	171930	1307,64	5480429827	41367711	

Πίνακας 6.1-13 Μέση ατμοσφαιρική συγκέντρωση για κάθε μέλος των PCBs στο κύριο τμήμα του κτιρίου πριν και μετά την αντίδραση με τις ρίζες OH, σταθερά ταχύτητας K_{OH} , συνολική ποσότητα κάθε μέλους πριν και μετά την αντίδραση με τις ρίζες OH, ποσότητα f_{OH} που καταστρέφεται στη διάρκεια μίας ημέρας και ποσοστό ημερήσιας μείωσης κάθε μέλους.

Γενικά η μείωση της ποσότητας των PCBs στην ατμόσφαιρα εσωτερικών χώρων, λόγω της αντίδρασής τους με τις ρίζες OH, δεν φαίνεται να είναι σημαντική. Αν λάβουμε υπόψη ότι η συνολική ποσότητα PCBs που υπάρχει στο κύριο τμήμα του κτιρίου ήταν 5,4 mg και ότι στη διάρκεια ενός 24ώρου καταστρέφονται λόγω της αντίδρασής τους με ρίζες OH, 0,041mg (πίνακας 6.1-13), κατά μέσο όρο την ημέρα θα καταστρέφεται το 0,75% της συνολικής ποσότητας που υπάρχει στην ατμόσφαιρα του κτιρίου. Η αντίστοιχη μείωση σε εξωτερικούς χώρους είναι πολύ υψηλότερη, γεγονός το οποίο μπορεί να αποδοθεί στις υψηλότερες συγκεντρώσεις των ριζών OH, στην εξωτερική ατμόσφαιρα (Μανδαλάκης, 2002).

6.1.15 Σύγκριση της κατανομής των PCBs πριν και μετά την απομάκρυνση των μετασχηματιστών

Η σύγκριση της % συνεισφοράς κάθε ομόλογης ομάδας στη ΣPCB σε όλους τους χώρους του κτιρίου και στις δύο δειγματοληψίες παρουσιάζεται στο σχήμα 6.1-15.



Σχήμα 6.1-15 Μεταβολή της συνεισφοράς κάθε ομόλογης ομάδας στη ΣPCB στους χώρους του κτιρίου πριν και μετά την απομάκρυνση των μετασηματιστών.

Όπως φαίνεται, ενώ στη δεύτερη δειγματοληψία η σχετική συνεισφορά των πένταχλωριωμένων διφαινυλίων παραμένει σταθερή, η αντίστοιχη των εξαχλωριωμένων έχει μειωθεί σε σύγκριση με αυτή της πρώτης δειγματοληψίας κυρίως στους πιο απομακρυσμένους από την πρωτογενή πηγή χώρους. Επίσης είναι σημαντικό ότι οι συνεισφορές των δι-, τρι- και τέτρα-χλωριωμένων διφαινυλίων αυξάνονται μετά την απομάκρυνση των μετασηματιστών, και μάλιστα καθώς ανεβαίνουμε τους ορόφους προς τα επάνω, δηλαδή καθώς απομακρυνόμαστε από το χώρο όπου υπήρχε η πρωτογενής πηγή.

Παρατηρείται συνεπώς μία **μετατόπιση προς τα πτητικότερα μέλη των PCBs μετά την αφαίρεση των μετασηματιστών, η οποία είναι εντονότερη όσο απομακρυνόμαστε από το χώρο όπου βρισκόταν η πρωτογενής πηγή.**

Η μετατόπιση αυτή οφείλεται:

- στην απομάκρυνση των μετασηματιστών και
- στην εκρόφηση από τις επιφάνειες του κτιρίου και συνεπώς στον εμπλουτισμό στην ατμόσφαιρα των πτητικότερων μελών, η οποία ευνοήθηκε από την υψηλότερη

θερμοκρασία, που επικρατούσε στο εξωτερικό περιβάλλον κατά τη δεύτερη δειγματοληψία (η μέση θερμοκρασία περιβάλλοντος στην πρώτη δειγματοληψία ήταν 12,5 °C και στη δεύτερη 26 °C).

Η απομάκρυνση των μετασχηματιστών από το κτίριο είχε ως συνέπεια την μείωση των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων στο κτίριο. Οι επιφάνειες δρώντας ως ρυθμιστές της ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης, τείνουν να «καλύψουν» αυτήν την μείωση, επανεκπέμποντας PCBs που έχουν προσροφηθεί σε αυτές. Το φαινόμενο της εκρόφησης από τις επιφάνειες είναι πιο έντονο στους πιο απομακρυσμένους ορόφους, υποδεικνύοντας ότι **η συνεισφορά των δευτερογενών πηγών είναι πιο σημαντική από αυτή της πρωτογενούς πηγής στους χώρους αυτούς.**

6.2 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΥΓΡΟ

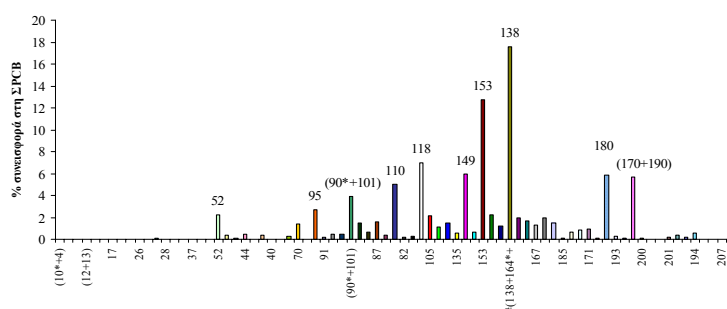
6.2.1 Ποσοτική ανάλυση διηλεκτρικού υγρού

Προκειμένου να έχουμε μία όσο γίνεται καλύτερη εκτίμηση για τη σύνθεση του εμπορικού μίγματος που χρησιμοποιήθηκε έγινε ανάλυση δείγματος του διηλεκτρικού υγρού που περιείχαν οι μετασχηματιστές. Η επί τοις εκατό συνεισφορά κάθε μέλους στη ΣPCB παρουσιάζεται στον πίνακα 6.2-1. Στο σχήμα 6.2-1 φαίνεται ότι στο διηλεκτρικό υγρό επικρατούν τα εξαχλωριωμένα μέλη: 138, 153 και 149, τα επταχλωριωμένα 180 και 170+190, και τα πενταχλωριωμένα 118,110 και 101. Το χρωματογράφημα του διηλεκτρικού υγρού παρουσιάζεται στο Παράρτημα II.

Μέλος PCB	% Συνεισφορά στο ΣPCB	Μέλος PCB	% Συνεισφορά στο ΣPCB
(10*+4)	0.02	110	4.99
6	0.01	82	0.21
(8+5*)	0.03	123	0.28
(12+13)	0.00	118	6.98
15	0.01	105	2.15
18	0.04	136	1.11
17	0.01	151	1.48
(24+27)	0.00	135	0.55
(16+32)	0.02	149	5.93
26	0.01	146	0.68
25	0.00	153	12.76
31	0.05	132	2.28
28	0.04	141	1.17

(20*+33)	0.03	(138+164*+163*)	17.60
22	0.02	(158+160*)	1.93
37	0.01	128	1.63
53	0.03	167	1.34
45	0.01	156	1.97
52	2.20	183	1.44
49	0.42	185	0.10
(47+48+75*)	0.06	174	0.61
44	0.51	177	0.84
(59+42)	0.03	171	0.89
(41+64)	0.34	172	0.09
40	0.02	180	5.86
63	0.01	193	0.29
74	0.27	191	0.11
70	1.43	(170+190)	5.65
66	0.02	200	0.05
95	2.71	197	0.03
91	0.20	199	0.05
(92+84*)	0.51	201	0.22
89	0.46	(196+203)	0.41
(90*+101)	3.92	195	0.21
99	1.46	194	0.59
97	0.68	205	0.03
87	1.55	208	0.00
85	0.33	207	0.01
		206	0.03

Πίνακας 6.2-1 Επί τοις εκατό συνεισφορά κάθε μέλος στη συνολική ποσότητα PCBs που προσδιορίστηκε στο δείγμα του διηλεκτρικού υγρού

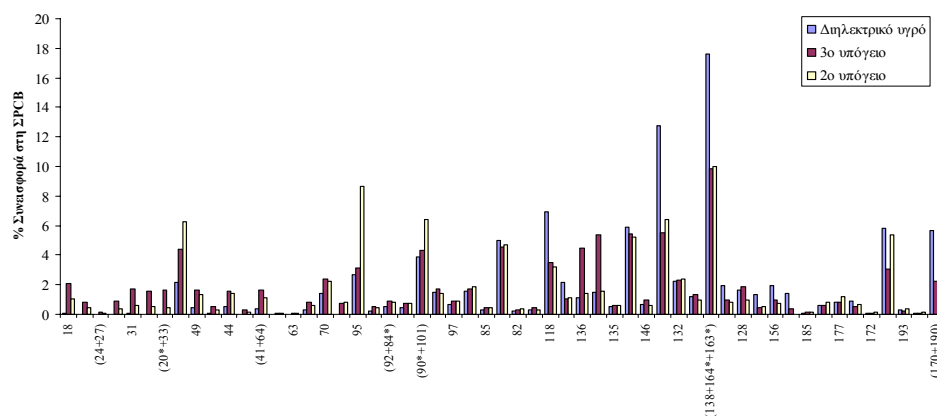


Σχήμα 6.2-1 Συνεισφορά κάθε μέλους στη ΣPCB του διηλεκτρικού υγρού

6.2.2 Συσχέτιση του διηλεκτρικού υγρού με τα ατμοσφαιρικά δείγματα στους χώρους των υπογείων

Σημαντική ομοιότητα παρατηρήθηκε μεταξύ των συγκεντρώσεων των ατμοσφαιρικών δειγμάτων των δύο υπογείων και του διηλεκτρικού υγρού. Οι συντελεστές συσχέτισης ήταν 0,832 και 0,830 ($p=0,0001$) για το δείγμα του υπογείου

πριν και μετά την απομάκρυνση των μετασχηματιστών αντίστοιχα (σχήμα 6.2-2).



Σχήμα 6.2-2 Σύγκριση των ατμοσφαιρικών δειγμάτων στους χώρους των υπογείων και του δείγματος από το διηλεκτρικό υγρό.

Παρά τη σημαντική ομοιότητα με το δείγμα του διηλεκτρικού υγρού, παρατηρήθηκε μία μετατόπιση προς πτητικότερα μέλη στα ατμοσφαιρικά δείγματα στους χώρους του υπογείου. Η μεταβολή της σύνθεσης (μετατόπιση προς πτητικότερα μέλη) των μιγμάτων PCBs της εσωτερικής ατμόσφαιρας του κτιρίου από τη σύνθεση του αρχικού εμπορικού μίγματος, συμβαίνει επειδή μετά την διαφυγή τους στο περιβάλλον, η τύχη του κάθε μέλους εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητές του. Όπως αναφέρθηκε, ο αριθμός και η θέση των χλωρίων επάνω στο διφαινύλιο, επηρεάζει τις ιδιότητες και την φυσικοχημική συμπεριφορά των μελών (τάση ατμών, ανθεκτικότητα κ.τ.λ.). Εξαιτίας της μεγαλύτερης τάσης ατμών των λιγότερων χλωριωμένων μελών είναι σαφές ότι θα ευνοείται περισσότερο η εξάτμιση αυτών και η μετατόπιση της κατανομής προς τα πτητικότερα συστατικά σε σχέση με το αρχικό εμπορικό μίγμα.

Το φαινόμενο αυτό έχει παρατηρηθεί σε πολλές μελέτες εσωτερικών χώρων (Balfanz et al., 1993; Gabrio et al., 2000; Kohler et al., 2002). Οι Balfanz et al., (1993) μελέτησαν τη μετατόπιση που παρατηρείται σε επιλεγμένα μέλη από την εκπομπή μονωτικών που περιείχαν διάφορα εμπορικά μίγματα PCBs. Έτσι, ενώ στο Clophen A40 υπερिशχύει το PCB 52 (4-Cl), στο αντίστοιχο ατμοσφαιρικό δείγμα κυριαρχεί το PCB 28 (3-Cl). Επίσης, ενώ στο Clophen A50 υπερिशχύει το PCB 101 (5-Cl), στο αντίστοιχο ατμοσφαιρικό δείγμα επικρατεί το PCB 52. Και τέλος ενώ στο Clophen A60 τα λιγότερο πτητικά μέλη PCB 153 (5-Cl), 138 (5-Cl) και 180 (6-Cl) συνεισφέρουν περισσότερο στη συνολική ποσότητα, τα αντίστοιχα ατμοσφαιρικά

δείγματα που προέρχονται από αυτό θα έχουν ως κύριο συστατικό τα PCB 52 και 101 (Balfanz et al., 1993; Kohler et al., 2002).

6.2.3 Στατιστική Ανάλυση και συσχέτιση με εμπορικά μίγματα

Προκειμένου να έχουμε μία εκτίμηση σχετικά με το πιο εμπορικό μίγμα PCBs ήταν εκείνο που χρησιμοποιήθηκε στους μετασηματιστές του κτιρίου, έγινε στατιστική σύγκριση της συνεισφοράς 41 μελών στη ΣPCB του διηλεκτρικού υγρού με την αντίστοιχη συνεισφορά των ίδιων μελών σε γνωστά εμπορικά μίγματα, όπως δίνεται από τους Frame GM., (1997) και Schultz et al., (1989).

Η στατιστική σύγκριση έδειξε **σημαντική ομοιότητα του διηλεκτρικού υγρού με τα εμπορικά μίγματα Clophen A60 και Aroclor® 1260** (Monsato, St. Louis, MO, USA). Ο συντελεστής συσχέτισης για το εμπορικό μίγμα Clophen A60 ήταν 0,743 ($p=0,0001$) και για το Aroclor 1260 ήταν 0,693 ($p=0,0001$).

Εμπορικό μίγμα	r	p-value
Aroclor 1242	-0,496	0,0039
Aroclor 1254	0,401	0,0229
Aroclor 1260	0,693	0,0001
Clophen A30	-0,428	0,0145
Clophen A40	-0,191	0,2950
Clophen A50	0,364	0,0406
Clophen A60	0,743	0,0001

Πίνακας 6.2-2 Τιμές του συντελεστή συσχέτισης της κατανομής του διηλεκτρικού υγρού με εμπορικά μίγματα

6.2.4 Ανάλυση Κυρίων

Συνιστωσών (PCA)

Για την πιο λεπτομερή στατιστική σύγκριση σε επίπεδο επιλεγμένων μελών για όλα τα ατμοσφαιρικά δείγματα που συλλέχθηκαν κατά την πρώτη και τη δεύτερη δειγματοληψία, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της Ανάλυσης Κύριων Συνιστωσών. Στην Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών χρησιμοποιήθηκαν 41 μέλη. Αυτά τα μέλη ήταν τα εξής: (8+5*), 18, 17, (16+32), 31, 28, (20*+33), 52, 49, 44, (41+64), 70, 66, 95, (90*+101), 99, 87, 110, 118, 105, 136, 151, 149, 153, 132, 141, (138+164*+163*), (158+160*), 128, 156, 180 και (170+190). (Τα μέλη που εμφανίζονται σε παρένθεση συνεκλούνται στη χρωματογραφική στήλη).

Σε κάθε δείγμα η συγκέντρωση κάθε μέλους κανονικοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τον συντελεστή Z, έτσι ώστε η μέση τιμή να είναι 0 και η σταθερή απόκλιση 1. Ο συντελεστής Z υπολογίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση 6.2-1.

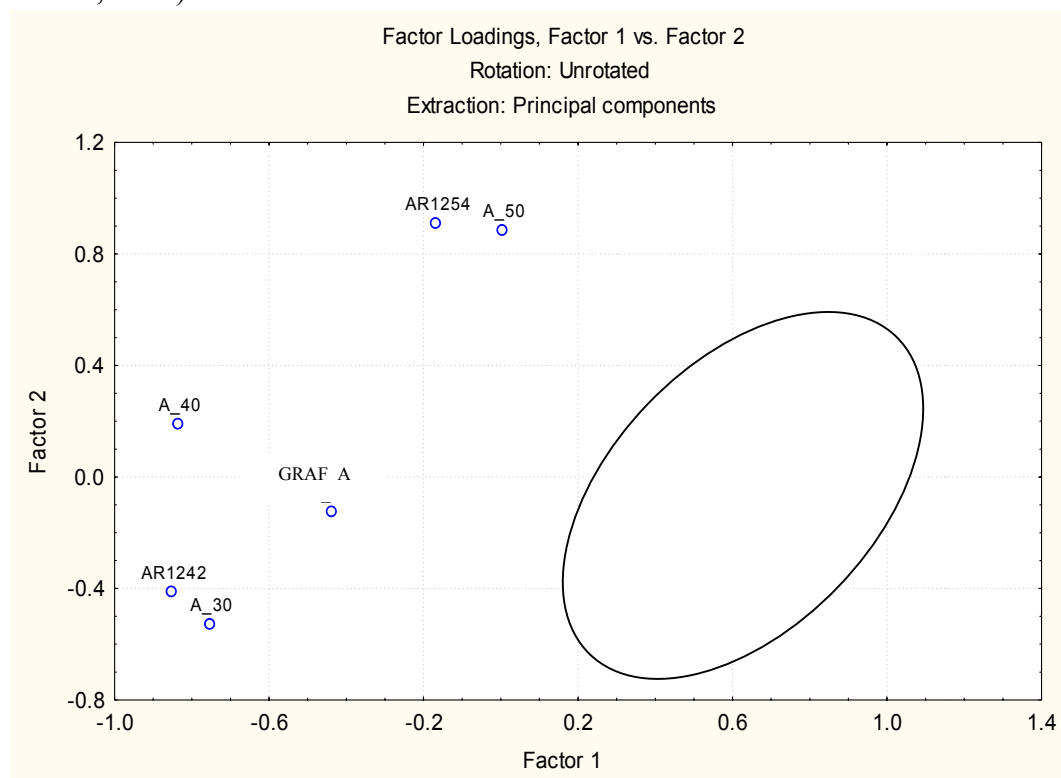
$$Z_{ij} = \frac{C_{ij} - \bar{C}_i}{STDEV_i} \quad (\text{Εξίσ. 6.2-1})$$

Στην εξίσωση αυτή, i είναι το κάθε μέλος, j είναι ο αριθμός του δείγματος, C_{ij} είναι η συγκέντρωση του μέλους i στο δείγμα j , \bar{C}_i είναι η μέση συγκέντρωση της ένωσης i και $(STDEV)_i$ είναι η σταθερή απόκλιση της ένωσης i .

Στο σχήμα 6.2-3 παρουσιάζεται το διάγραμμα διευθέτησης των δειγμάτων της πρώτης δειγματοληψίας με τη μέθοδο PCA. Στο διάγραμμα αυτό παρουσιάζονται επίσης τα εμπορικά μίγματα Clophen A30, A40, A50, A60 και Aroclor 1242, 1254 και 1260, καθώς και το δείγμα του διηλεκτρικού υγρού.

Στην πρώτη δειγματοληψία οι δύο κύριες συνιστώσες περιγράφουν το 60% της συνολικής μεταβλητότητας των 41 μελών που χρησιμοποιήθηκαν στην PCA. Ο Factor1 περιγράφει το 42% της συνολικής μεταβλητότητας, ενώ ο Factor2 το 18%. Στο σχήμα 6.2-3 διακρίνεται επίσης ότι όλα τα ατμοσφαιρικά δείγματα του κτιρίου εκτός του δείγματος που συλλέχθηκε στο γραφείο A, μπορούν να ομαδοποιηθούν σε μία ομάδα. Στην ομάδα αυτή ανήκει και το δείγμα από το διηλεκτρικό υγρό, καθώς και τα εμπορικά μίγματα Clophen A60 και Aroclor 1260. Οι συντελεστές συσχέτισης μεταξύ του εμπορικού μίγματος Clophen A60 και Aroclor 1260 και του Factor1 ήταν 0,75 και 0,65.

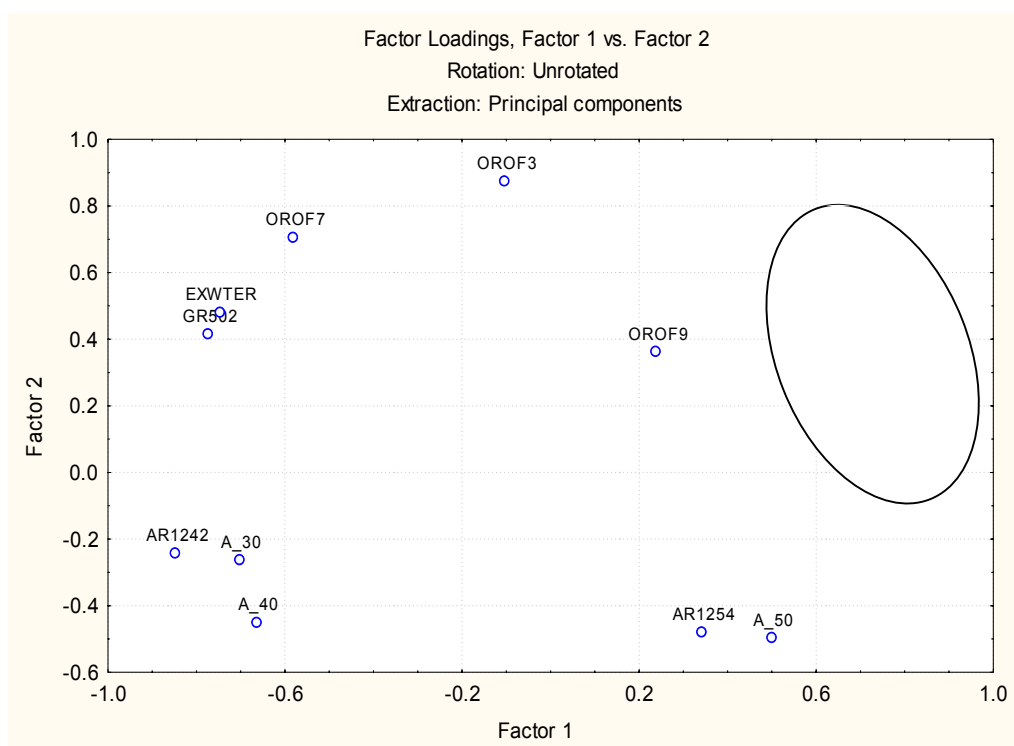
Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι η σύσταση των PCBs στα αερολύματα της εξωτερικής ατμόσφαιρας σε διάφορες περιοχές του πλανήτη είναι σχεδόν όμοια με εκείνη του εμπορικού μίγματος Aroclor 1242 (Manchester and Andren, 1989).



Σχήμα 6.2-3 Διάγραμμα ταξινόμησης με τη μέθοδο PCA των ατμοσφαιρικών δειγμάτων της πρώτης δειγματοληψίας

Στο σχήμα 6.2-4 παρουσιάζεται το αντίστοιχο διάγραμμα για τη δεύτερη δειγματοληψία. Στο διάγραμμα αυτό οι δύο κύριες συνιστώσες περιγράφουν το 65% της συνολικής μεταβλητότητας.

Στην περίπτωση αυτή όπως φαίνεται από το σχήμα 6.2-5, μόνο τα δείγματα του υπογείου και του 1^{ου} ορόφου, μπορούν να ομαδοποιηθούν στην ίδια ομάδα με το διηλεκτρικό υγρό και τα εμπορικά μίγματα Clophen A60 και Aroclor 1260, σε αντίθεση με τα δείγματα των υπόλοιπων χώρων του κτιρίου. Η ομαδοποίηση αυτή έχει εξηγηθεί σε προηγούμενη παράγραφο και οφείλεται αφενός στην ισχυρότερη επίδραση της πρωτογενούς πηγής και των διαδικασιών εξυγίανσης στους χώρους του υπογείου και του 1^{ου} ορόφου, και αφετέρου στην ισχυρότερη επίδραση των δευτερογενών πηγών εκπομπής για τους υπόλοιπους χώρους, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την μετατόπιση της κατανομής προς τα πτητικότερα μέλη των PCBs στα δείγματα αυτά.



Σχήμα 6.2-4 Διάγραμμα διευθέτισης με τη μέθοδο PCA των ατμοσφαιρικών δειγμάτων της δεύτερης δειγματοληψίας

6.3 ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗ

6.3.1 Γενικά

Οι πηγές των PCBs σε εσωτερικούς χώρους μπορεί να περιλαμβάνουν εκτός από τα προϊόντα που τα περιέχουν και εσωτερικές πηγές οι οποίες τα απορροφούν και τα επανεκπέμπουν για χρονικό διάστημα πολλών ετών (Vorhees et al., 1999).

Όπως αναφέρθηκε η ανίχνευση PCBs στην ατμόσφαιρα των εσωτερικών χώρων του κτιρίου, σε εξίσου σημαντικές ποσότητες, ακόμη και μετά την απομάκρυνση των μετασχηματιστών, αποτελεί μία σημαντική ένδειξη της ύπαρξης δευτερογενών πηγών εκπομπής (τοιχών, δαπέδων και άλλων επιφανειών). Αντίστοιχα συμπεράσματα, έχουμε και στη μελέτη των Benthe et al., (1992), με τον προσδιορισμό υψηλών συγκεντρώσεων PCBs, στους εσωτερικούς χώρους 15όροφου κτιρίου, ακόμη και μετά την απομάκρυνση του μονωτικού υλικού που ήταν η πρωτογενής πηγή των PCBs και τις διαδικασίες καθαρισμού του κτιρίου.

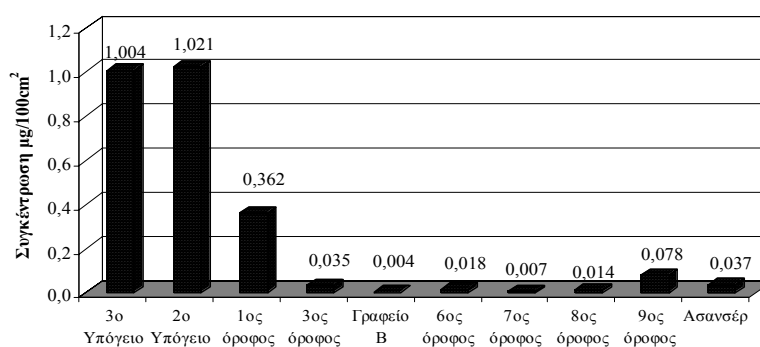
6.3.2 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα

Η δειγματοληψία των PCBs σε διάφορες επιφάνειες στους εσωτερικούς χώρους του κτιρίου, πραγματοποιήθηκε στις 20/6/2003, παράλληλα με την δεύτερη δειγματοληψία των ατμοσφαιρικών δειγμάτων. Η συνολική συγκέντρωση των 94 μελών που προσδιορίστηκαν κυμάνθηκε από 0,004 $\mu\text{g}/100\text{cm}^2$ έως 1,021 $\mu\text{g}/100\text{cm}^2$ (πίνακας 6.3-1). Οι τιμές αυτές είναι παραπλήσιες με αντίστοιχες τιμές συγκεντρώσεων από άλλες μελέτες. Οι Oatman and Roy, (1986), αναφέρουν την τιμή 0,23 $\mu\text{g}/100\text{cm}^2$, ως τη μέση τιμή συγκέντρωσης σε επιφάνειες κτιρίων, στα οποία βρίσκονταν μετασχηματιστές που λειτουργούσαν με PCBs. Αναλυτικά οι συγκεντρώσεις σε κάθε όροφο παρουσιάζονται στον πίνακα 6.3-1.

	3ο Υπόγειο	2ο Υπόγειο	1ος όροφος	3ος όροφος	Γραφείο Β	6ος όροφος	7ος όροφος	8ος όροφος	9ος όροφος	Ασανσέρ
Συγκέντρωση $\mu\text{g}/100\text{cm}^2$	1,004	1,021	0,362	0,035	0,004	0,018	0,007	0,014	0,078	0,037

Πίνακας 6.3-1 Συνολικές συγκεντρώσεις PCBs στις επιφάνειες του κτιρίου

Η μεγαλύτερη συγκέντρωση παρατηρήθηκε στο 3^ο και στο 2^ο υπόγειο, ενώ προχωρώντας προς τον πρώτο όροφο του κτιρίου μειώθηκε περίπου στο ένα τρίτο και κατόπιν μειώθηκε σε σημαντικό βαθμό ανεβαίνοντας τους υπόλοιπους ορόφους προς τα επάνω. Στο σχήμα 6.3-1 παρουσιάζονται οι συνολικές συγκεντρώσεις όλων των επιφανειακών δειγμάτων που συλλέχθηκαν.



Σχήμα 6.3-1 Συγκεντρώσεις του συνόλου των PCBs στα επιφανειακά δείγματα του κτιρίου

Η συγκέντρωση που προσδιορίστηκε στα δείγματα επιφανειών στο κύριο τμήμα του κτιρίου (εξαιρούνται οι χώροι των υπογείων) είναι **κάτω από το πιο**

συχνά αναφερόμενο ανώτατο όριο των 0,5 $\mu\text{g}/100\text{cm}^2$, κάτω από τα οποίο η επαναχρησιμοποίηση κτιρίου που έχει ρυπανθεί από PCBs θεωρείται ασφαλής (παράγραφος 2.4.3).

6.3.3 Αναλυτικές συγκεντρώσεις

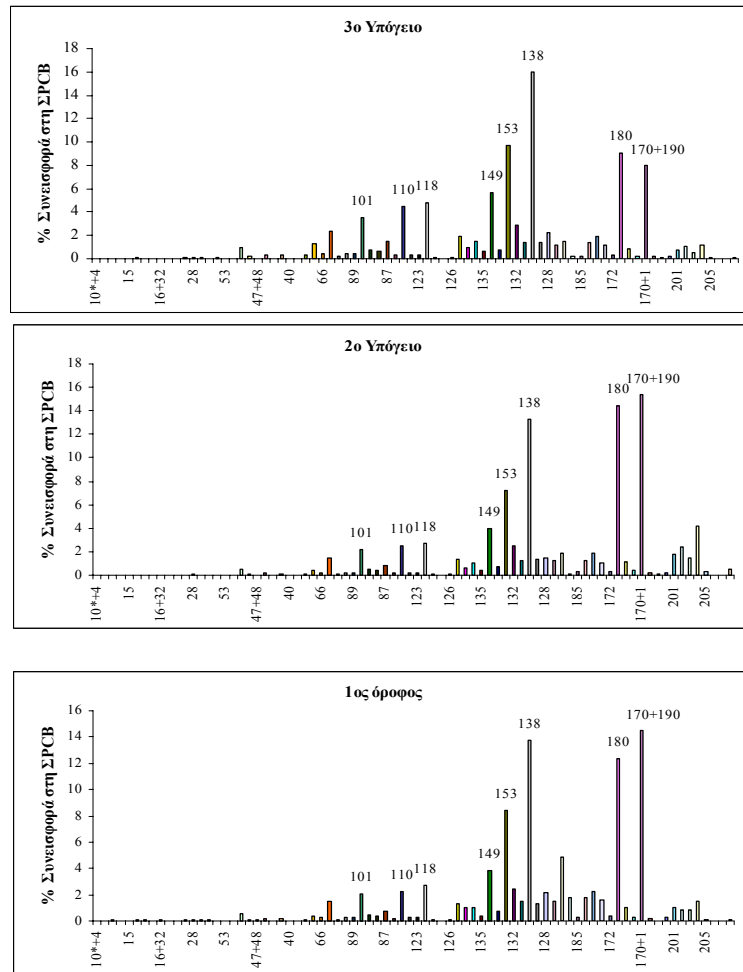
Στα δείγματα που ελήφθησαν από τις επιφάνειες του κτιρίου, ανιχνεύθηκαν όλα τα μέλη που προσδιορίστηκαν στα ατμοσφαιρικά δείγματα. Στον πίνακα 6.3-2 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις για τα μέλη εκείνα που παρουσίασαν την μεγαλύτερη αφθονία σε όλα τα δείγματα (πάνω από 0,1% σχετική συνεισφορά στη ΣPCB). Θα πρέπει να τονιστεί ότι τα μέλη που παρουσιάζονται στον πίνακα 6.3-2 δεν είναι τα ίδια με αυτά που παρουσιάζονται στους πίνακες 6.1-3 και 6.1-4 των ατμοσφαιρικών δειγμάτων, διότι υπάρχουν διαφορές στα μέλη που παρουσίαζαν αφθονία μεγαλύτερη από 0,1% στη ΣPCB, σε σχέση με αυτά των ατμοσφαιρικών δειγμάτων. Τα χρωματογραφήματα των δειγμάτων αυτών παρουσιάζονται στο Παράρτημα II.

Μέλος	Συγκέντρωση (ng/m^2)									
	3ο Υπόγειο	2ο Υπόγειο	1ος όροφος	3ος όροφος	Γραφείο Β	6ος όροφος	7ος όροφος	8ος όροφος	9ος όροφος	Ασανσέρ
18	55,89	49,94	49,71	17,99	4,66	10,31	6,74	10,30	13,11	16,63
17	24,20	18,01	18,86	4,07	0,23	0,52	0,34	1,74	3,58	5,45
31	114,32	41,68	34,59	12,95	0,86	3,91	2,45	8,99	19,23	10,31
28	81,96	54,43	46,51	9,77	0,95	3,10	0,00	6,94	16,59	9,87
20*+33	92,49	38,23	41,20	11,49	0,83	3,10	0,99	6,91	15,63	9,46
52	923,78	535,59	192,26	45,12	3,62	4,14	7,02	34,32	94,02	56,93
49	250,54	132,69	47,69	12,80	1,20	1,47	1,97	9,73	27,49	13,08
44	302,46	172,23	71,57	19,04	1,58	2,10	3,11	11,86	44,85	21,99
41+64	283,22	131,92	58,77	18,36	1,95	2,75	3,31	10,85	47,21	20,22
74	298,60	98,86	35,40	10,47	1,71	2,88	1,89	9,93	44,23	13,89
70	1252,66	419,52	132,13	47,54	4,96	10,12	6,45	42,27	166,28	48,67
66	477,19	245,10	92,79	31,74	3,49	6,62	5,39	23,23	86,84	25,43
95	2316,59	1486,14	553,89	125,68	8,37	22,80	22,12	77,11	242,48	128,63
91	206,35	98,42	46,33	11,27	0,81	2,20	1,61	7,91	20,36	11,27
92+84*	449,79	233,54	90,88	19,12	1,59	4,76	3,51	17,54	43,27	19,90
89	387,16	214,25	91,53	18,55	1,44	3,80	3,55	15,72	40,01	17,22
90*+101	3506,23	2198,81	734,83	153,13	10,12	40,90	27,35	93,13	321,07	169,67
99	789,17	500,83	180,06	38,58	3,23	9,40	6,52	27,88	91,49	43,55
97	654,50	389,26	131,80	25,14	2,28	7,76	5,31	21,20	57,67	27,10
87	1472,68	871,85	269,83	53,99	4,56	17,21	10,40	42,51	122,22	45,52
85	374,28	222,24	76,38	13,43	1,24	4,79	2,99	11,00	33,47	11,57
110	4462,68	2527,96	826,06	147,77	13,16	51,14	27,73	93,81	402,60	172,96
82	299,73	240,88	86,21	12,81	0,37	3,91	2,90	7,04	30,77	11,98
123	281,33	266,34	98,88	11,50	1,35	4,96	2,47	5,54	35,88	9,69
118	4843,43	2730,51	992,65	131,62	14,47	62,06	23,48	73,73	381,44	154,76
126	159,81	155,53	44,70	4,87	0,83	4,67	0,90	1,52	9,23	0,32
105	1911,10	1341,48	486,85	50,66	6,50	28,05	10,29	24,53	152,33	27,93
136	950,80	684,04	360,95	42,36	4,35	19,36	10,61	24,71	110,60	85,17
151	1545,22	1103,66	378,44	58,23	4,52	18,26	11,29	32,37	119,81	78,87

135	626,06	442,83	131,12	18,18	2,24	0,00	3,57	12,57	43,84	26,31
149	5616,91	4011,41	1396,22	209,10	16,96	68,77	40,97	101,73	466,83	269,74
146	767,62	738,05	287,01	26,34	3,31	21,19	6,68	11,28	70,59	38,92
153	9700,66	7364,91	3030,64	339,71	26,29	153,67	54,91	98,62	714,07	399,80
132	2912,09	2520,09	867,71	104,85	9,29	58,99	35,55	46,57	175,26	64,72
141	1377,96	1308,57	533,95	45,41	5,75	34,09	10,79	15,51	114,76	55,60
138+164*	16081,81	13595,77	4985,45	540,93	54,97	268,16	90,55	142,69	1208,45	595,59
158+160*	1384,30	1354,08	490,46	41,74	5,63	23,93	9,11	13,13	96,44	34,27
128	2221,43	1538,93	779,05	53,74	6,47	29,15	10,62	12,11	101,93	13,77
167	1158,89	1321,05	542,96	36,99	4,98	22,07	6,95	6,71	67,78	4,84
156	1519,47	1925,08	1775,02	100,20	1,62	55,74	26,16	7,53	17,55	4,65
183	266,06	100,07	647,47	0,00	7,13	29,52	10,32	7,86	141,85	57,16
185	250,74	340,36	106,99	10,05	1,74	6,31	1,64	1,76	30,85	13,76
174	1429,26	1273,39	641,24	40,24	7,87	31,10	8,07	8,27	101,39	26,71
177	1925,60	1923,74	815,24	46,79	10,33	44,82	11,49	10,97	131,69	38,34
171	1190,72	1055,34	574,21	23,19	6,41	40,01	7,38	5,51	74,08	28,94
172	321,00	369,34	123,89	9,40	1,93	8,27	1,97	1,83	21,37	4,90
180	9081,48	14782,28	4453,52	254,49	38,77	199,08	57,31	34,63	725,99	492,15
193	813,78	1178,38	383,51	30,59	5,04	21,37	6,06	4,37	44,20	16,98
191	229,71	394,12	114,26	7,78	1,91	7,18	2,09	1,24	11,52	0,00
170+190	8063,28	15739,48	5259,07	198,61	43,17	195,88	54,24	28,21	423,99	117,78
200	163,56	165,22	75,64	0,00	0,72	3,97	1,25	1,29	8,89	8,06
199	169,97	212,07	85,05	4,99	0,69	3,81	1,23	0,79	7,11	4,09
201	766,23	1775,52	372,66	27,25	4,29	17,28	7,08	3,24	45,46	30,63
196+203	1071,76	2464,94	294,88	36,22	4,49	26,25	9,66	4,03	59,14	33,35
195	541,99	1463,27	303,92	17,13	2,94	13,21	6,28	1,69	6,32	2,60
194	1188,73	4297,36	526,45	30,53	5,75	27,90	19,39	0,02	1,57	1,69
206	128,11	518,63	22,42	0,00	0,00	3,62	2,35	0,00	0,15	0,37
ng/m²	100428,51	102135,16	36155,40	3466,24	392,42	1782,78	724,18	1372,43	7798,38	3695,09

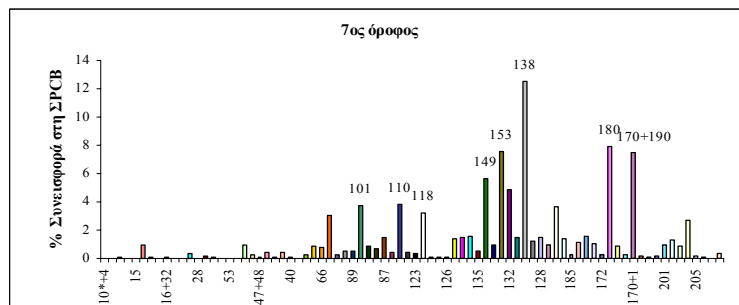
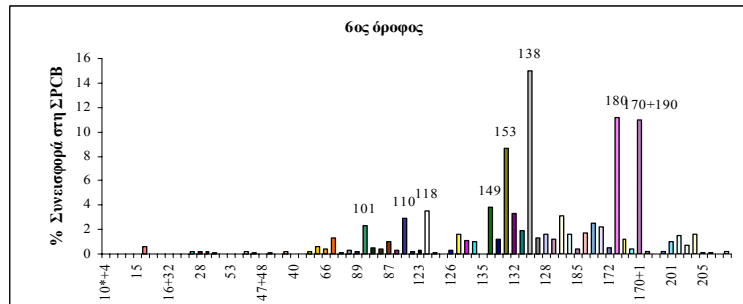
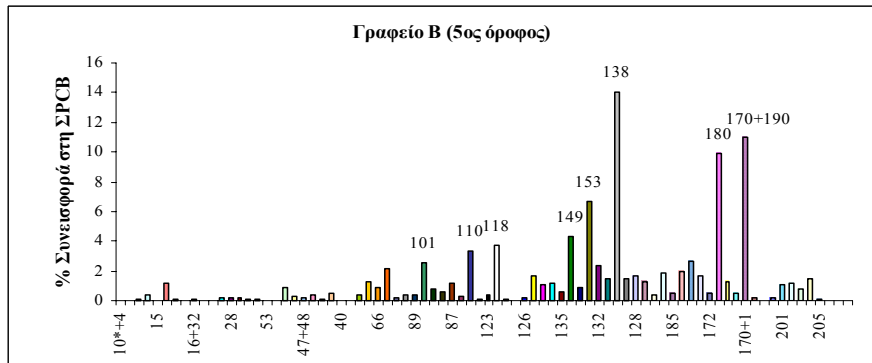
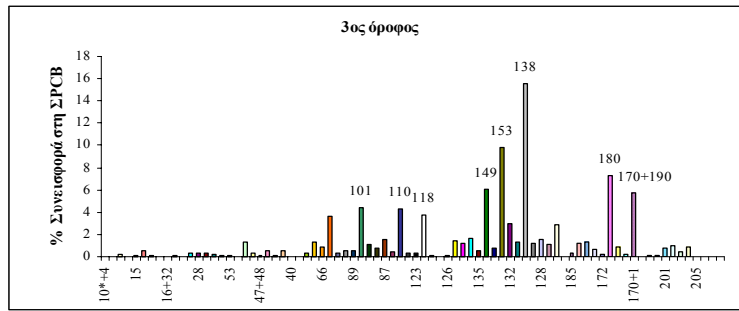
Πίνακας 6.3-2 Συγκεντρώσεις PCBs στα δείγματα των επιφανειών στους εσωτερικούς χώρους του κτιρίου

Τα μέλη που παρουσίασαν τις μεγαλύτερες αφθονίες ήταν το 138 και το 153 από τα έξα-χλωριωμένα διφαινύλια, το 180 και τα 170 και 190 (τα οποία συνεκλούνται) από τα έπτα-χλωριωμένα με αρκετά μεγάλη συνεισφορά, και το 110, 118 και 101 από τα πέντα-χλωριωμένα μέλη. Η επί τοις εκατό συνεισφορά κάθε μέλους στη ΣPCB σε κάθε δείγμα απεικονίζεται στα διαγράμματα που ακολουθούν.



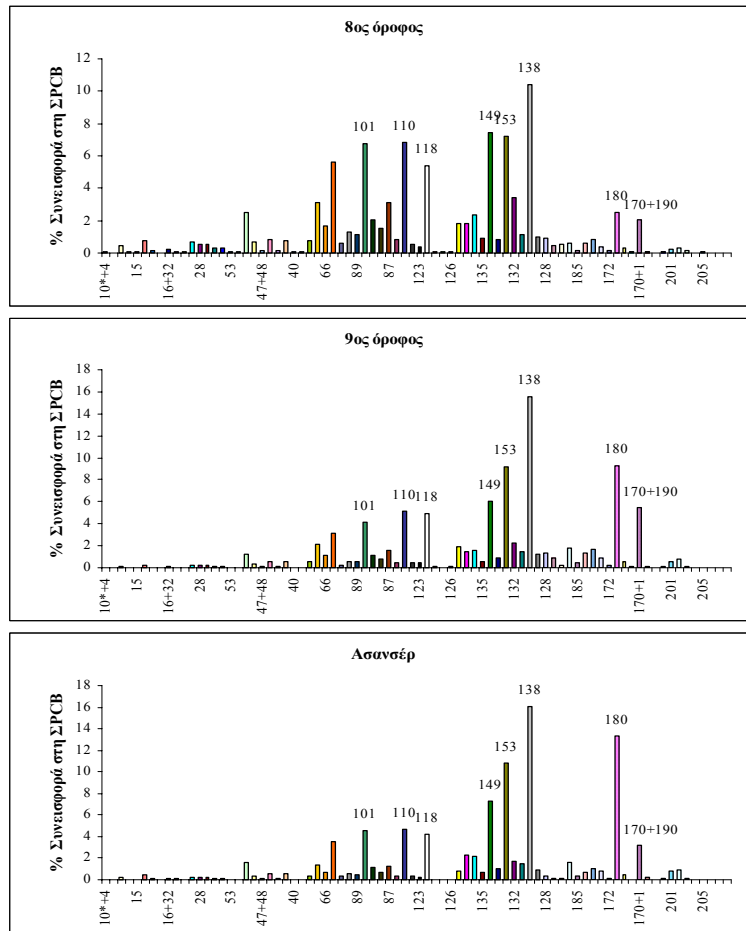
Σχήμα 6.3-2 Συνεισφορά των PCBs στη συνολική ποσότητα στα επιφανειακά δείγματα

Σχήμα 6.3-2 (συνέχεια)



Σχήμα 6.3-2 (συνέχεια) Συνεισφορά των PCBs στη συνολική ποσότητα στα επιφανειακά δείγματα

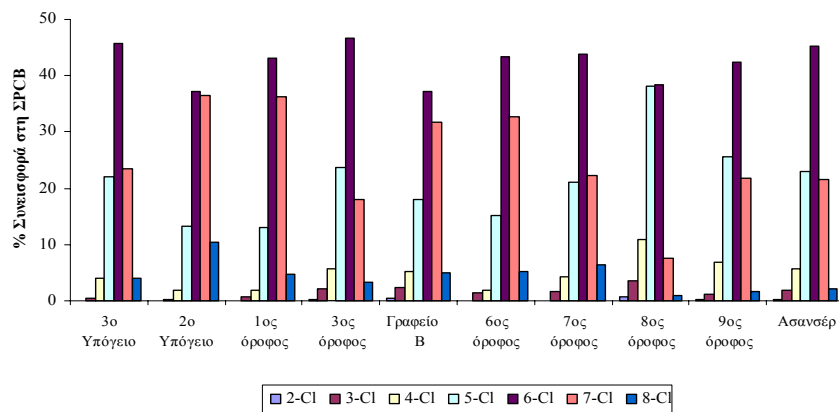
Σχήμα 6.3-2 (συνέχεια)



Σχήμα 6.3-2 Συνεισφορά των PCBs στη συνολική ποσότητα στα επιφανειακά δείγματα

6.3.4 Κατανομή PCBs στις επιφάνειες του κτιρίου

Στη συνέχεια έγινε ομαδοποίηση των μελών των PCBs ως προς το βαθμό χλωρίωσης, για τα δείγματα των επιφανειών. Οι κατανομές παρουσιάζονται στο σχήμα 6.3-3.

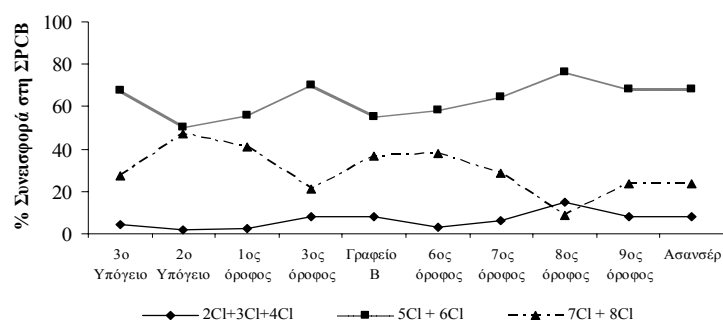


Σχήμα 6.3-3 % Συνεισφορά των ομολόγων ομάδων στη ΣPCB για κάθε επιφανειακό δείγμα

Όπως φαίνεται, τα δείγματα των επιφανειών, όπως και τα αντίστοιχα ατμοσφαιρικά, παρουσιάζουν σημαντικές ομοιότητες. Στα επιφανειακά δείγματα τα μέλη με έξι άτομα χλωρίου είναι εκείνα που υπερисχύουν ξεκάθαρα, σε όλους τους ορόφους με την συνεισφορά στη ΣPCB να κυμαίνεται από 37 έως και 47%. Επίσης σημαντική είναι η συνεισφορά των πενταχλωριωμένων μελών και στα επιφανειακά δείγματα με εύρος από 13 έως 38 %.

Στα δείγματα αυτά ωστόσο έχει αυξηθεί η % συνεισφορά των επταχλωριωμένων μελών, η οποία κυμαίνεται από 8 έως 36%, εις βάρος των πτητικότερων μελών με δύο, τρία και τέσσερα άτομα χλωρίου, των οποίων η συνεισφορά αθροιστικά κυμαίνεται από 2 έως 15%.

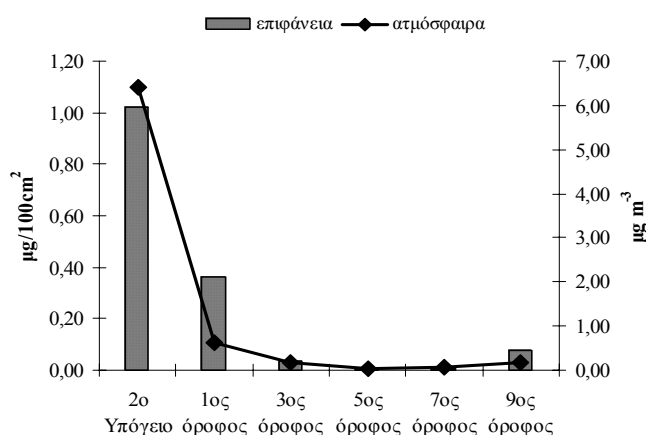
Η ομαδοποίηση των ομολόγων ομάδων που παρουσίαζαν παρόμοια συμπεριφορά, παρουσιάζεται στο σχήμα 6.3-4. Η **τάση μετατόπισης προς τα βαρύτερα μέλη που επικρατεί στα επιφανειακά δείγματα είναι εμφανής.**

**Σχήμα 6.3-4** Διακύμανση της κατανομής των ομολόγων ομάδων που παρουσίασαν παρόμοια συμπεριφορά στα δείγματα από τις επιφάνειες του κτιρίου

Η διαφορετική κατανομή μπορεί να εξηγηθεί με βάση τις εξισώσεις 2.4-1 - 2.4.3 και τους συντελεστές κατανομής μίας ουσίας μεταξύ ατμόσφαιρας- επιφάνειας, όπως περιγράφονται στην ενότητα 2.4.2.1. Έτσι λόγω της μικρότερης τάσης ατμών των περισσότερο χλωριωμένων μελών, αυτά τείνουν να προσροφώνται ισχυρότερα από τις επιφάνειες του κτιρίου σε αντίθεση με τα λιγότερο χλωριωμένα μέλη, τα οποία λόγω της μεγαλύτερης πτητικότητάς τους, παρουσιάζουν μικρότερους συντελεστές κατανομής και συνεπώς μπορούν να εκροφώνται ευκολότερα από τις επιφάνειες αυτές.

6.3.5 Σύγκριση δειγμάτων αέρα - επιφάνειας

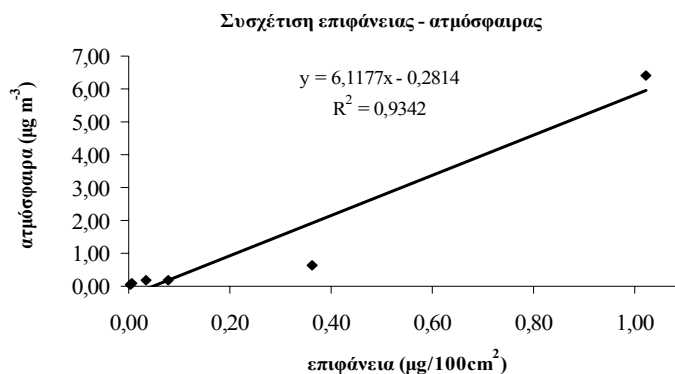
Στο σχήμα 6.3-5 παρουσιάζεται η συσχέτιση των ατμοσφαιρικών δειγμάτων με τα δείγματα των επιφανειών που συλλέχθηκαν στους ίδιους χώρους του κτιρίου, την ίδια χρονική περίοδο. Στο διάγραμμα αυτό η συγκέντρωση των ατμοσφαιρικών δειγμάτων εκφράστηκε σε $\mu\text{g m}^{-3}$, ενώ αυτή των δειγμάτων της επιφάνειας σε $\mu\text{g}/100\text{cm}^2$.



Σχήμα 6.3-5 Σύγκριση συνολικών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα και στις επιφάνειες του κτιρίου μετά την απομάκρυνση των μετασχηματιστών

Στο σχήμα 6.3-5 φαίνεται σαφώς ότι υπάρχει άμεση συσχέτιση μεταξύ των PCBs που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα του κτιρίου μετά την απομάκρυνση των μετασχηματιστών και αυτών που έχουν προσροφηθεί στις διάφορες επιφάνειές του. Στο σχήμα 6.3-6 παρουσιάζεται η συσχέτιση της συνολικής ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης των PCBs στους χώρους του κτιρίου, κατά τη δεύτερη δειγματοληψία με τη συνολική συγκέντρωση των PCBs στις επιφάνειες των αντίστοιχων χώρων του κτιρίου. Παρατηρήθηκε **ισχυρή συσχέτιση ($R^2=0,93$, $p=0,001$)** μεταξύ της συγκέντρωσης των PCBs στις επιφάνειες και της συγκέντρωσής τους στην ατμόσφαιρα του κτιρίου.

Τα αποτελέσματα αυτά αποτελούν ισχυρή ένδειξη ότι οι επιφάνειες του κτιρίου δρουν ως δευτερογενείς πηγές εκπομπής των PCBs και καθορίζουν την ατμοσφαιρική συγκέντρωση μετά την απομάκρυνση των μετασχηματιστών.



Σχήμα 6.3-6 Συσχέτιση της συγκέντρωσης των PCBs στα επιφανειακά και ατμοσφαιρικά δείγματα

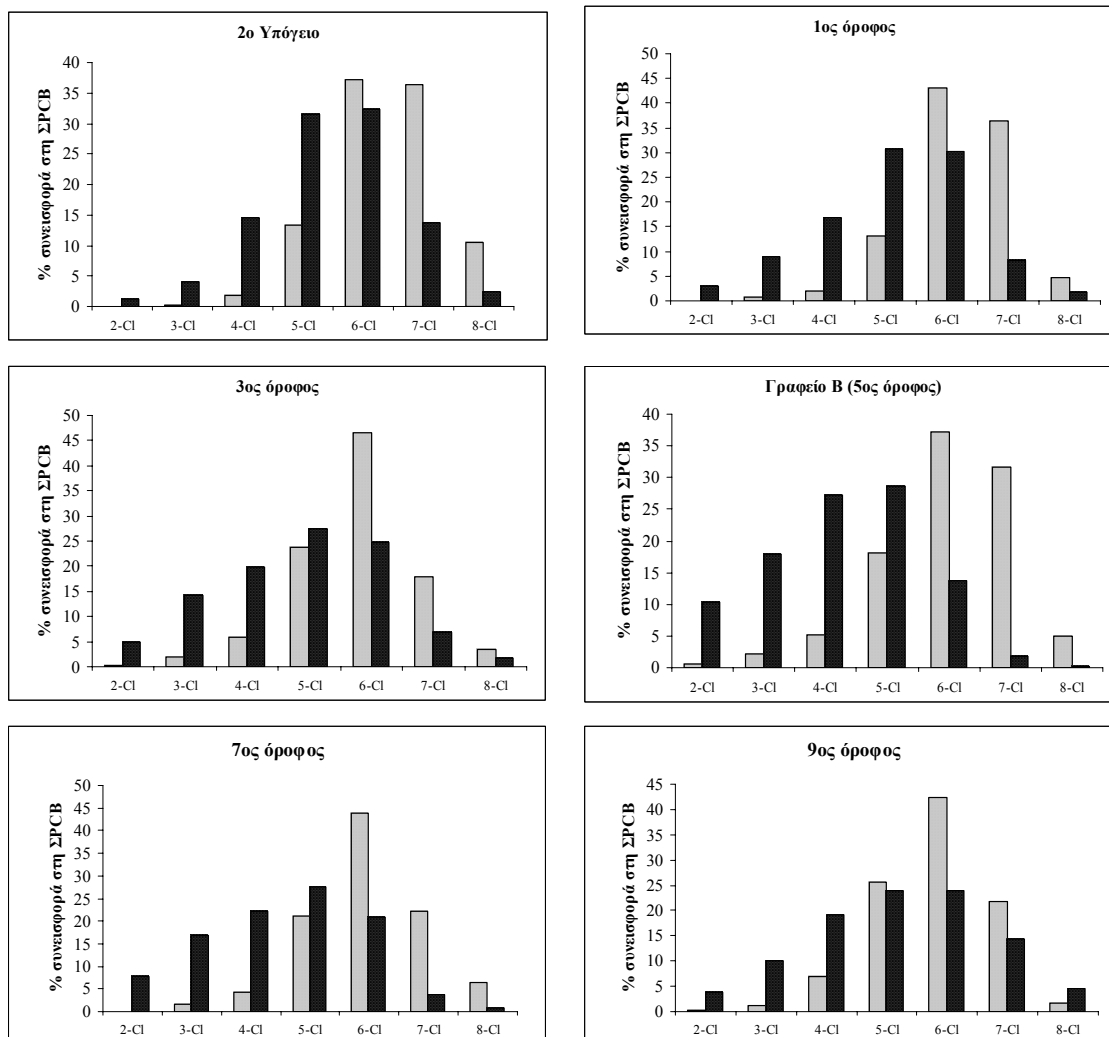
Στο σημείο αυτό αναφέρουμε ενδεικτικά τους ρυθμούς εκπομπής PCBs από τις επιφάνειες του κτιρίου, όπως τους προσδιόρισε η εταιρεία που ανέλαβε την εξυγίανση του κτιρίου, κατά τα χρονικά διαστήματα 24/6/03-1/7/03 και 1/7/03-9/7/03. Σύμφωνα με τις μετρήσεις αυτές ο ρυθμός εκπομπής για τους χώρους των υπογείων (3^ο έως 1^ο) ήταν **1.000-6.000 ng/m²*h**, στον 1^ο όροφο ήταν **370 ng/m²*h** και στους υπόλοιπους ορόφους (από τον 2^ο έως τον 9^ο) οι ρυθμοί εκπομπής κυμάνθηκαν από **15-90 ng/m²*h**. Οι παραπάνω ρυθμοί εκπομπής υποδεικνύουν ότι η εκρόφηση των PCBs από τις επιφάνειες του κτιρίου είναι πολύ σημαντική και καθορίζει την συγκέντρωση των ενώσεων αυτών στην ατμόσφαιρα των αντίστοιχων χώρων.

6.3.6 Σύγκριση κατανομής των PCBs σε ατμόσφαιρα και επιφάνειες

Η διαφοροποίηση στην κατανομή των ομόλογων ομάδων των PCBs μεταξύ ατμόσφαιρας και επιφάνειας παρουσιάζεται στο σχήμα 6.3.-7 για τους χώρους εκείνους όπου υπήρχαν και τα δύο δείγματα. Για τη σύγκριση χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα των ατμοσφαιρικών δειγμάτων που πήραμε από τη δεύτερη δειγματοληψία, η οποία πραγματοποιήθηκε παράλληλα με τη δειγματοληψία των επιφανειακών δειγμάτων. Στα διαγράμματα με σκούρο χρώμα απεικονίζονται τα αποτελέσματα για τα ατμοσφαιρικά δείγματα, ενώ με το πιο ανοιχτό χρώμα τα αποτελέσματα για τα δείγματα των επιφανειών.

Τα ατμοσφαιρικά δείγματα παρουσιάζουν μία μετατόπιση προς τα λιγότερο χλωριωμένα και συνεπώς περισσότερο πτητικά μέλη σε σχέση με τα δείγματα των επιφανειών, τα οποία είναι εμπλουτισμένα στα περισσότερα χλωριωμένα μέλη και

αυτό συμβαίνει σε όλους τους χώρους του κτιρίου. Αντίστοιχο φαινόμενο έχει παρατηρηθεί και σε άλλες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σε εσωτερικούς χώρους (Benthe et al., 1992; Gabrio et al., 2000).

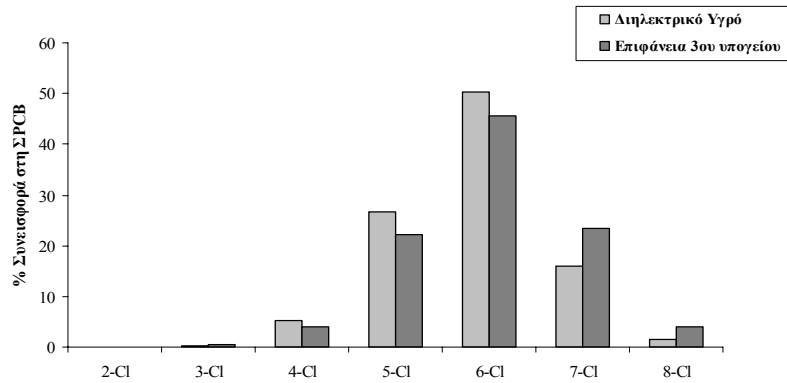


Σχήμα 6.3-7 Σύγκριση των κατανομών των ομόλογων ομάδων των PCBs στα ατμοσφαιρικά και επιφανειακά δείγματα σε κάθε εσωτερικό χώρο (ατμοσφαιρικά δείγματα=μαύρο χρώμα, επιφανειακά δείγματα=γκρι χρώμα)

6.3.7 Σύγκριση πρωτογενούς και δευτερογενών πηγής εκπομπής

Η στατιστική σύγκριση της συγκέντρωσης των 94 μελών που προσδιορίστηκαν στο δείγμα της επιφάνειας του 3^{ου} υπογείου (πλησιέστερος χώρος στην πρωτογενή πηγή) και στο δείγμα του διηλεκτρικού υγρού έδωσε πολύ υψηλό συντελεστή συσχέτισης **0,964 (p=0,0001)**.

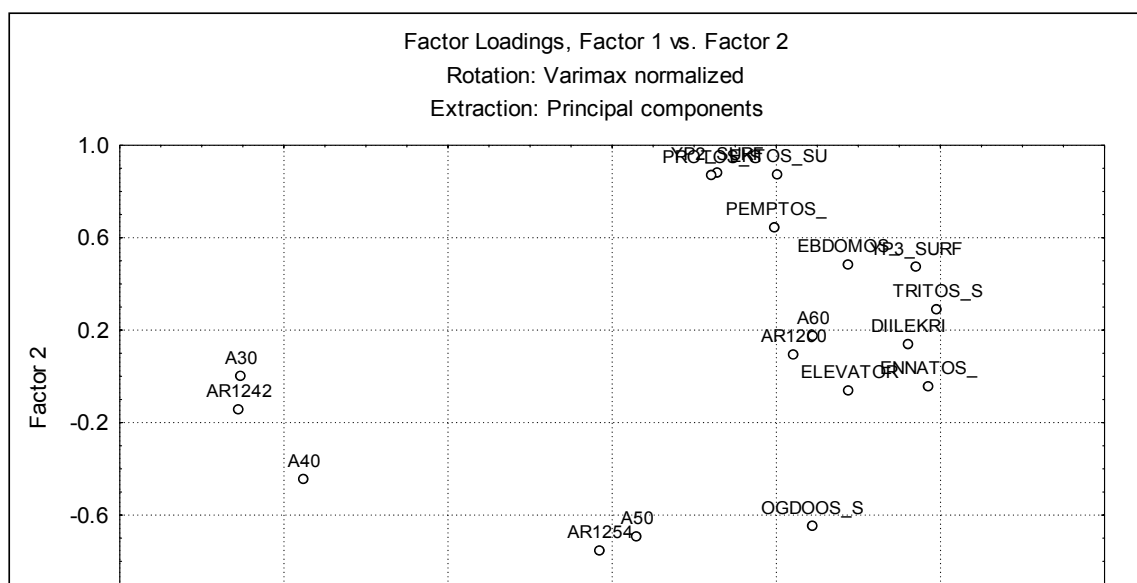
Η συνεισφορά των ομόλογων ομάδων στη ΣPCB στο δείγμα του διηλεκτρικού υγρού και του επιφανειακού δείγματος στο 3^ο υπόγειο παρουσιάζονται στο σχήμα 6.3-8.

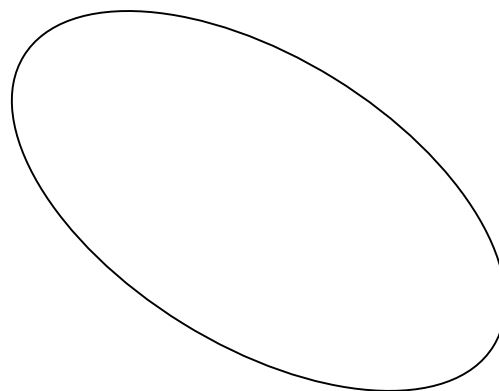


Σχήμα 6.3-8 Κατανομή των ομόλογων ομάδων στο διηλεκτρικό υγρό των μετασχηματιστών και στο δείγμα από τις επιφάνειες του 3^{ου} υπογείου

Η σημαντική ομοιότητα μεταξύ των κατανομών πρωτογενούς πηγής εκπομπής και δευτερογενών πηγών έχει αναφερθεί και στη μελέτη των Gabrio et al., (2000). Η στατιστική σύγκριση σε επίπεδο επιλεγμένων μελών για όλα τα δείγματα από τις επιφάνειες του κτιρίου έγινε με την τεχνική της Ανάλυσης Κύριων Συνιστωσών (στην ανάλυση κυρίων συνιστωσών χρησιμοποιήθηκαν τα 41 μέλη που χρησιμοποιήθηκαν για τα ατμοσφαιρικά δείγματα). Στο σχήμα 6.3-9 φαίνεται το διάγραμμα που πήραμε από την εφαρμογή της ανάλυσης των κύριων συνιστωσών. Οι δύο κύριες συνιστώσες περιγράφουν το 63% της μεταβλητότητας των 41 μελών που χρησιμοποιήθηκαν στην PCA. Ο Factor 1 περιγράφει το 44% της συνολικής μεταβλητότητας και ο Factor 2 το 19%.

Στο διάγραμμα διακρίνεται ότι όλα τα δείγματα από τις επιφάνειες του κτιρίου, εκτός του δείγματος που συλλέχθηκε στον όγδοο όροφο, ταξινομούνται σε μία ομάδα. Στην ομάδα αυτή βρίσκονται επίσης το δείγμα από το διηλεκτρικό υγρό και τα εμπορικά μίγματα Clorphen A60 και Argoclor 1260.





Σχήμα 6.3-9 Διάγραμμα διευθέτησης με τη μέθοδο PCA για τα δείγματα των επιφανειών

6.4 ΣΤΕΡΕΟ ΥΛΙΚΟ

6.4.1 Ανάλυση στερεού δείγματος

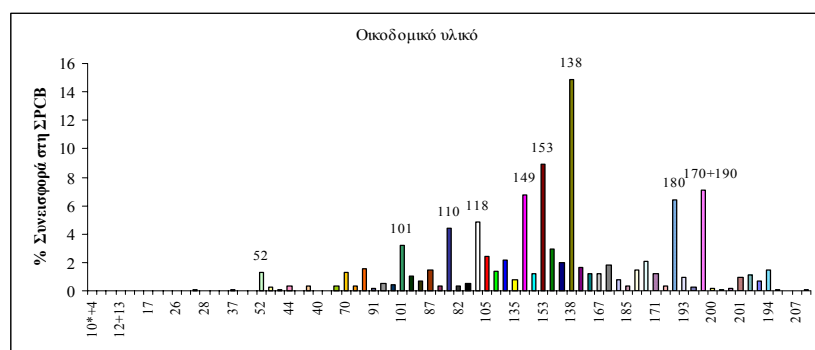
Στην παρούσα εργασία συλλέχθηκε στερεό υλικό (υλικό από τους τοίχους και τα πατώματα) από το 3^ο υπόγειο του κτιρίου. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε μετά την απομάκρυνση των μετασχηματιστών από το κτίριο και παράλληλα με τις

διαδικασίες εξυγίανσης του χώρου (αφαίρεση επιφανειακών στρωμάτων οικοδομικού υλικού από πατώματα και τοίχους).

Η συνολική συγκέντρωση των PCBs στο υλικό αυτό ήταν $1.172 \mu\text{g g}^{-1}$. Οι συγκεντρώσεις κάθε μέλους αναλυτικά παρουσιάζονται στον πίνακα 6.4-1 και η συνεισφορά κάθε μέλους στη ΣPCB στο σχήμα 6.4-1

Μέλος	Συγκέντρωση $\mu\text{g g}^{-1}$	Μέλος	Συγκέντρωση $\mu\text{g g}^{-1}$
10*+4	0,04	87	17,57
6	0,03	85	4,55
8+5*	0,15	110	51,48
15	0,07	82	3,84
18	0,30	123	6,42
17	0,14	118	56,75
16+32	0,17	105	28,12
26	0,09	136	15,84
25	0,05	151	25,65
31	0,66	135	9,52
28	0,46	149	78,76
20*+33	0,46	146	14,00
22	0,27	153	104,85
37	0,55	132	34,12
53	0,28	141	23,49
45	0,10	138	174,52
52	14,93	158	19,41
49	3,17	128	14,41
47+48+75*	0,58	167	14,61
44	4,10	156	21,17
59+42	0,44	183	9,41
41+64	3,62	185	4,46
74	3,60	174	16,84
70	14,85	177	24,81
66	4,14	171	13,85
95	18,43	180	75,19
91	2,29	193	11,12
92+84*	6,06	170+190	83,54
89	4,84	201	11,24
90*+101	37,60	196+203	12,78
99	11,96	194	17,71
97	8,57	Σύνολο $\mu\text{g g}^{-1}$	1.171,84

Πίνακας 6.4-1 Συγκεντρώσεις ($\mu\text{g g}^{-1}$) των PCBs στο στερεό υλικό που συλλέχθηκε



Σχήμα 6.4-1 Επί τοις εκατό συνεισφορά κάθε μέλους στη ΣPCB στο δείγμα του στερεού υλικού.

Στο υλικό αυτό είναι εμφανής η επικράτηση των μελών με υψηλό βαθμό χλωρίωσης: 138, 153, 149, 180, 170 και 190. Η στατιστική σύγκριση του διηλεκτρικού υγρού με το δείγμα του στερεού υλικού έδωσε πολύ υψηλό συντελεστή συσχέτισης (0,972, $p=0,0001$).

Η υψηλή συγκέντρωση PCBs που προσδιορίστηκε στο υλικό αυτό είναι ένδειξη ότι οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις στους χώρους του υπογείου παρέμειναν σε υψηλά επίπεδα για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η επανεξάτμιση των PCBs από το υλικό αυτό, διατηρεί τα επίπεδα στο χώρο των υπογείων αυξημένα ακόμη και μετά την απομάκρυνση των μετασχηματιστών. Στη διάρκεια μάλιστα των διαδικασιών αφαίρεσης του υλικού αυτού, η επανεξάτμιση ευνοήθηκε ιδιαίτερα, προκαλώντας ακόμη μεγαλύτερη αύξηση στην ατμοσφαιρική συγκέντρωση των PCBs στο χώρο των υπογείων.

Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι σε κτίριο των Η.Π.Α. που ρυπάνθηκε με PCBs μετά από πυρκαγιά σε μετασχηματιστή, η συγκέντρωση σε οικοδομικό υλικό που συλλέχθηκε εννέα χρόνια μετά το ατύχημα, και μετά από διαδικασίες καθαρισμού του κτιρίου, ήταν $4,9 \mu\text{g g}^{-1}$ (Schechter and Charles, 1991).

6.5 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΟΤΗΤΑΣ

6.5.1 Εισαγωγή

Παρά το γεγονός ότι υπάρχουν αρκετές μελέτες που αναφέρουν υψηλά επίπεδα PCBs στην ατμόσφαιρα εσωτερικών χώρων, δεν φαίνεται να έχει δοθεί ιδιαίτερη σημασία στις πιθανές συνέπειες που μπορεί να έχει στον άνθρωπο, η έκθεσή του σε αυτές τις αυξημένες συγκεντρώσεις (Currado and Harrad, 1998).

Γενικά είναι αποδεκτό ότι η μη επαγγελματική έκθεση σε PCBs λαμβάνει χώρα κυρίως μέσω της κατανάλωσης τροφής. Έτσι σε μία έρευνα που πραγματοποιήθηκε στο Ηνωμένο Βασίλειο από τους Duarte-Davidson et al., (1994), εκτιμήθηκε ότι περίπου το 97% της λήψης PCBs από τον ανθρώπινο οργανισμό πραγματοποιείται μέσω της διατροφής, ενώ η συνεισφορά της εισπνοής ως μέσο πρόσληψης των ενώσεων αυτών από την ατμόσφαιρα, περιορίζεται σε κάτι λιγότερο από το 3% που απομένει.

Και ενώ η κατανάλωση τροφής θεωρούνταν μέχρι πρόσφατα ως η πιο σημαντική οδός της έκθεσης του ανθρώπου στα PCBs, η Υπηρεσία Τοξικών Ουσιών και Καταγραφής Νοσημάτων των Η.Π.Α. (ATSDR), έχει προτείνει ότι η λήψη μέσω εισπνοής μπορεί ακόμη και να υπερβεί τη λήψη μέσω διατροφής, λόγω της σταθερής μείωσης της συγκέντρωσης των PCBs στα είδη διατροφής από το 1978.

Στην ενότητα αυτή έγινε προσπάθεια να εκτιμηθεί η ημερησία έκθεση των εργαζομένων στο κτίριο σε PCBs.

6.5.2 Τιμές ημερήσιας πρόσληψης PCBs μέσω της αναπνευστικής οδού

Για τον υπολογισμό της ημερήσιας πρόσληψης PCBs των εργαζομένων στο κτίριο, μέσω της αναπνευστικής οδού, έγιναν οι εξής παραδοχές:

- Χρόνος παραμονής στο χώρο εργασίας : 26% του 24ώρου
- Χρόνος παραμονής σε εξωτερικούς χώρους: 8,3% του 24ώρου
- Χρόνος παραμονής στο χώρο της κατοικίας: 65,7% του 24ώρου

Τα ποσοστά αυτά χρησιμοποιήθηκαν στην μελέτη των Currado and Harrad, το 1998.

Επίσης θεωρήσαμε ότι :

- Η μέση συγκέντρωση των PCBs σε εξωτερικό χώρο, είναι $348,6 \text{ pg m}^{-3}$, (μέση συγκέντρωση στην περιοχή του Θησείου, όπως προσδιορίστηκε στην μελέτη των Mandalakis et al., (2002)).
- Η μέση συγκέντρωση στο χώρο των κατοικιών, είναι 1.100 pg m^{-3} . (Η τιμή αυτή προσδιορίστηκε σε σπίτια όπου δεν υπήρχε εξοπλισμός που περιείχε PCBs, στη μελέτη των Currado and Harrad (1998)).
- Η συγκέντρωση στο κτίριο της δημόσιας υπηρεσίας, είναι $191.850 \text{ pg m}^{-3}$ (Η μέση συγκέντρωση στο κύριο τμήμα του κτιρίου και τις δύο δειγματοληψίες)
- Ο ρυθμός εισπνοής ενός ενήλικα είναι ίσος με $20 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ (Currado and Harrad, 1998)

- Το ποσοστό της απορρόφησης των PCBs μέσω της αναπνευστικής οδού είναι 100% (Currado and Harrad, 1998).

Ο αλγόριθμος που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της μέσης ημερήσιας έκθεσης είναι:

$$\sum \text{έκθεση} = ([C_{\text{εργασίας}} F_{\text{εργασίας}}] + [C_{\text{κατοικίας}} F_{\text{κατοικίας}}] + [C_{\text{Εξ.Χώρου}} F_{\text{Εξ.Χώρου}}]) R$$

και αναφέρεται στην μελέτη των Currado and Harrad (1998), όπου $C_{\text{εργασίας} / \text{κατοικίας} / \text{Εξ.Χώρου}}$ είναι οι συνολικές συγκεντρώσεις στο χώρο εργασίας, στο χώρο κατοικίας και στον εξωτερικό χώρο αντίστοιχα, $F_{\text{εργασίας} / \text{κατοικίας} / \text{Εξ.Χώρου}}$ είναι το κλάσμα του χρόνου που δαπανάται στους αντίστοιχους χώρους και R είναι ο ρυθμός εισπνοής.

Από την εφαρμογή του παραπάνω αλγορίθμου υπολογίστηκε ότι η πρόσληψη PCBs από τους εργαζόμενους στο κτίριο μέσω της αναπνευστικής οδού, είχε εύρος από 0,46μg/ημέρα ανά άτομο έως και 1,37 μg/ημέρα ανά άτομο πριν την απομάκρυνση των μετασηματιστών και μέση τιμή 0,85 μg. Μετά την απομάκρυνσή τους, η πρόσληψη PCBs είχε εύρος 0,25 – 3,34 μg/άτομο/ημέρα και μέση τιμή 1,18 μg PCBs ανά άτομο την ημέρα. Η μέση τιμή για το κύριο τμήμα του κτιρίου υπολογίζεται ότι είναι **1,01 μg/άτομο/ημέρα**. Στον πίνακα 6.5-1 παρουσιάζεται η ημερήσια πρόσληψη σε κάθε χώρο του κτιρίου (οι χώροι των υπογείων δεν ελήφθησαν υπόψη στη μέση τιμή, αφού θεωρητικά οι εργαζόμενοι δεν βρίσκονται συχνά στους χώρους αυτούς).

	Χώρος μετ/στών	1 ^{ος} όροφος	3 ^{ος} όροφος	5 ^{ος} όροφος	7 ^{ος} όροφος	9 ^{ος} όροφος	Μέση τιμή (κύριο τμήμα)
Ημερήσια πρόσληψη PCBs (μg/άτομο)	13,84	0,46	0,85	0,57	1,37	1,00	0,85
	33,36	3,34	0,92	0,25	0,42	0,94	1,18

Πίνακας 6.5-1 Ημερήσια πρόσληψη PCBs σε μg/άτομο μέσω εισπνοής λόγω της παραμονής στο κτίριο (για τις δύο χρονικές περιόδους που πραγματοποιήθηκαν οι δειγματοληψίες)

Εάν υποτεθεί ότι ο χώρος εργασίας δεν ήταν ρυπασμένος με PCBs (η μέση συγκέντρωση θεωρηθεί ίση με 1.100 pg m⁻³), η αντίστοιχη ημερήσια έκθεση είναι 0,02 μg/άτομο. Αυτό σημαίνει ότι οι εργαζόμενοι στο κτίριο εκτίθενται κατά μέσο όρο 49 φορές περισσότερο από κατοίκους της Αθήνας που δεν εργάζονται σε ρυπασμένο από PCBs χώρο.

Αν η αναπνευστική οδός θεωρηθεί ως η μοναδική οδός πρόσληψης PCBs από τον ανθρώπινο οργανισμό, τότε οι υπάλληλοι του κτιρίου εκτιθέμενοι μόνο μέσω της

εισπνοής και μόνο στον εργασιακό τους χώρο υπερβαίνουν τα ανώτατα όρια ημερήσιας πρόσληψης PCBs μέσω διατροφής που έχει θεσπίσει ο Καναδάς (0,10 µg PCBs/άτομο), σχεδόν υπερβαίνουν τα ανώτατα όρια των Η.Π.Α. (0,10 -1,9 µg PCBs/άτομο), αλλά δεν υπερβαίνουν τα όρια που έχουν θεσπιστεί από τη γερμανική νομοθεσία (6,40 µg PCBs/άτομο) (Erickson, 1997).

Επίσης αν η ημερήσια πρόσληψη μέσω διατροφής (τρόφιμα, νερό κ.τ.λ.) θεωρηθεί κατά μέσο όρο ίση με 340 ng PCBs/άτομο (Wearne, 1996), τότε η πρόσληψη PCBs μέσω της αναπνευστικής οδού για τους εργαζόμενους στο κτίριο, μπορεί να συνεισφέρει στη συνολική πρόσληψη περίπου 3 φορές περισσότερο από ό,τι συνεισφέρει η διατροφή.

6.5.3 Ομοεπίπεδα (dioxin-like) PCBs στους εσωτερικούς χώρους του κτιρίου

Στην παράγραφο αυτή έγινε αξιολόγηση της επικινδυνότητας των ομοεπίπεδων μελών, τα οποία είναι τα περισσότερο τοξικά μέλη. Τα ομοεπίπεδα μέλη που προσδιορίστηκαν στην παρούσα εργασία ήταν τα : 105, 118, 123, 156 και 167. Οι συγκεντρώσεις για κάθε δείγμα και στις δύο δειγματοληψίες παρουσιάζονται στον πίνακα 6.5-2.

Σε όλα τα δείγματα το πιο άφθονο ομοεπίπεδο μέλος ήταν το PCB 118 και ακολουθούσε το PCB 105. Παρόμοια συμπεριφορά για τα μέλη αυτά παρατηρήθηκε και στη μελέτη των Kohler et al., (2002). Ωστόσο στη συγκεκριμένη μελέτη οι συγκεντρώσεις των ομοεπίπεδων μελών ήταν αρκετά μικρότερες από αυτές που προσδιορίστηκαν στην παρούσα εργασία.

Α' Δειγματοληψία	PCB 105	PCB 118	PCB 123	PCB 156	PCB 167
3ο Υπόγειο	27,33	93,34	12,36	25,64	11,79
Γραφείο Α (1ος όροφος)	0,43	1,89	0,30	0,39	0,17
3ος όροφος	1,88	6,16	0,79	1,77	0,81
Γραφείο Β (5ος όροφος)	1,41	5,09	0,58	1,32	0,64
7ος όροφος	3,81	11,93	1,41	0,05	1,68
9ος όροφος	2,35	6,91	0,97	0,05	1,10
Β' Δειγματοληψία	PCB 105	PCB 118	PCB 123	PCB 156	PCB 167
2ο Υπόγειο	70,81	207,34	18,02	50,20	34,20
1ος όροφος	5,77	19,33	1,63	7,21	2,70
3ος όροφος	1,34	4,13	0,40	0,18	0,63
5ος όροφος	0,21	0,71	0,08	0,05	0,04
7ος όροφος	0,59	1,84	0,18	0,37	0,18
9ος όροφος	1,54	4,63	0,39	1,46	1,02
TEF	0,0001	0,0001	0,0001	0,0005	0,00001

Πίνακας 6.5-2 Συγκεντρώσεις ($ng\ m^{-3}$) των ομοεπίπεδων μελών που προσδιορίστηκαν στα ατμοσφαιρικά δείγματα στους χώρους του κτιρίου και συντελεστές TEF (WHO, 1994) των μελών αυτών

Με βάση τις συγκεντρώσεις αυτές και τους παράγοντες τοξικής ισοδυναμίας, όπως αυτοί προσδιορίζονται σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (Ahlborg et al., 1994), υπολογίστηκε η συνολική ποσότητα τοξικού ισοδυνάμου Σι-TEQ ανά όγκο αέρα σε όλους του χώρους του κτιρίου (πίνακας 6.5-3)

Σι-TEQ ($pg\ m^{-3}$)	Υπόγειο	1ος όροφος	3ος όροφος	Γραφείο Β	7ος όροφος	9ος όροφος	Μέση τιμή (κύριο τμήμα)
1η δειγματοληψία	26,24	0,46	1,77	1,38	1,76	1,06	1,29
2η δειγματοληψία	55,06	6,31	0,68	0,12	0,45	1,40	1,79

Πίνακας 6.5-3 Σι-TEQ σε $pg\ m^{-3}$ των ατμοσφαιρικών δειγμάτων

Με βάση τις συγκεντρώσεις αυτές και εφαρμόζοντας τον αλγόριθμο που χρησιμοποιήθηκε στην παράγραφο 6.5-2, για την εκτίμηση της καθημερινής πρόσληψης PCBs μέσω της εισπνοής, υπολογίστηκε η ποσότητα σε pg των ομοεπίπεδων μελών που προσλαμβάνει ένας εργαζόμενος κατά την διάρκεια μίας ημέρας. (Το Σι-TEQ για τον εξωτερικό χώρο και για τον χώρο της κατοικίας υπολογίστηκε με βάση τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις από τις μελέτες των Mandalakis et al., (2002) και Currado and Harrad, (1998) και είναι αντίστοιχα: 0,0013 και 0,001 $pg\ m^{-3}$).

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 6.5-4, όπου φαίνεται ότι κατά μέσο όρο, ένας εργαζόμενος στο κτίριο προσλαμβάνει μέσω της εισπνοής 8,02 pg Σι-TEQ/ημέρα.

pg TEQ/άτομο/ημέρα	2ο Υπόγειο	1ος όροφος	3ος όροφος	5ος όροφος	7ος όροφος	9ος όροφος	Μέσος όρος
1η δειγματοληψία	136,46	2,40	9,25	7,18	9,15	5,53	6,70
2η δειγματοληψία	286,33	32,82	3,57	0,66	2,36	7,29	9,34
Μέση τιμή (πριν και μετά την απομάκρυνση των μετασχηματιστών)							8,02

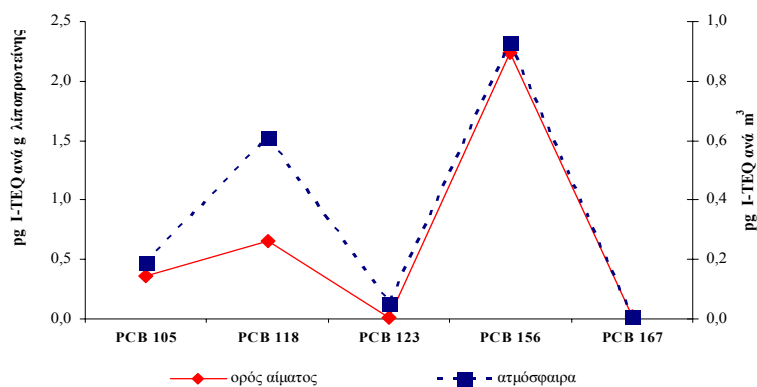
Πίνακας 6.5-4 Ημερήσια ποσότητα πρόσληψης μέσω εισπνοής τοξικών ισοδυνάμων (pg) ανά άτομο

Εάν δεχθούμε ότι ένας άνθρωπος (60 kg) προσλαμβάνει καθημερινά μέσω της διατροφής κατά μέσο όρο 54 pg Σι-TEQ (Currado and Harrad, 1998), η συνεισφορά των ομοεπίπεδων PCBs, μέσω της αναπνευστικής οδού, στη συνολική ημερήσια

πρόσληψη τοξικών ισοδύναμων για έναν εργαζόμενο στο κτίριο είναι κατά μέσο όρο: 12,9%.

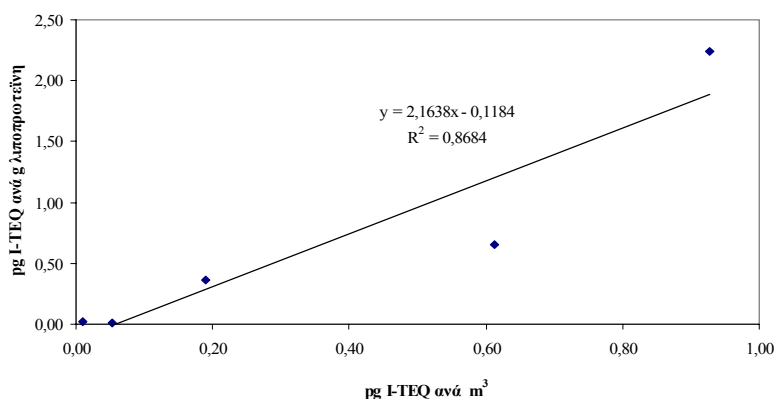
Το ποσοστό αυτό είναι μικρό συγκρινόμενο με την αντίστοιχη συνεισφορά της εισπνοής στη συνολική πρόσληψη PCBs, ωστόσο θα πρέπει να τονιστεί ότι η χρήση του παράγοντα τοξικής ισοδυναμίας για την εκτίμηση της επικινδυνότητας των PCBs, έχει μεγάλο ποσοστό αβεβαιότητας λόγω των διαφορών στις τιμές του TEF και γι' αυτό το λόγο θα πρέπει να χρησιμοποιείται με επιφύλαξη και μόνο για τον προσεγγιστικό υπολογισμό της επιπλέον πρόσληψης τοξικών ισοδυνάμων λόγω των αυξημένων ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων των PCBs σε εσωτερικούς χώρους (Gabrio et al., 2000). Επιπλέον στην παρούσα μελέτη δεν προσδιορίστηκαν τα μέλη εκείνα που παρουσιάζουν τους υψηλότερους συντελεστές TEF (PCB 126 και 129), συνεπώς η συνολική πρόσληψη Σi-TEQ έχει υποεκτιμηθεί.

Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί η σύγκριση που έγινε με τα αποτελέσματα της μελέτης που πραγματοποιήθηκε σε εργαζόμενους του κτιρίου και αφορούσε στον προσδιορισμό των επιπέδων των PCBs στον ορό του αίματος. Η μελέτη αυτή πραγματοποιήθηκε από το Εθνικό Κέντρο Επιστημονικής Έρευνας «Δημόκριτος» και συμμετείχαν σε αυτήν 111 εργαζόμενοι του κτιρίου. Μεταξύ άλλων στην συγκεκριμένη μελέτη προσδιορίστηκαν οι ποσότητες τοξικών ισοδυνάμων των ομοεπίπεδων μελών: 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167 και 189. Στο σχήμα 6.5-1 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των τοξικών ισοδυνάμων των μελών: 105, 118, 123, 156 και 167 που προσδιορίστηκαν στον ορό του αίματος των εργαζομένων και οι αντίστοιχες μέσες τιμές που προσδιορίστηκαν στην ατμόσφαιρα στο κύριο τμήμα του κτιρίου (δεύτερη δειγματοληψία).



Σχήμα 6.5-1 Σύγκριση των τοξικών ισοδυνάμων 5 ομοεπίπεδων μελών στον ορό του αίματος των εργαζομένων του κτιρίου και στην ατμόσφαιρα του κτιρίου

Όπως φαίνεται τα επίπεδα των συγκεκριμένων μελών στο λίπος του αίματος και στην ατμόσφαιρα του κτιρίου παρουσίασαν παρόμοια διακύμανση. Έτσι τα υψηλότερα επίπεδα μετρήθηκαν για τα μέλη 156 και 118, ενώ τα χαμηλότερα για τα μέλη 105, 123 και 167. Η συσχέτιση (σχήμα 6.5-2) μεταξύ της συγκέντρωσης τοξικών ισοδυνάμων στην ατμόσφαιρα και στο λίπος του αίματος των εργαζομένων ήταν υψηλή ($R^2=0,87$, $p=0,02$).



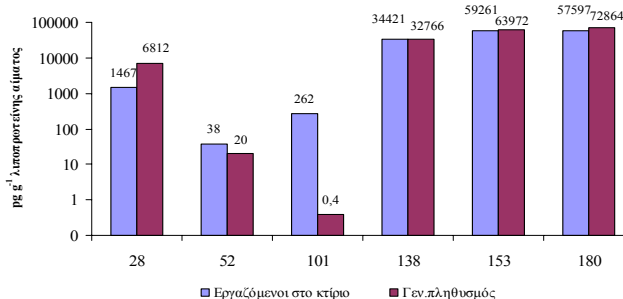
Σχήμα 6.5-2 Συσχέτιση της συγκέντρωσης των τοξικών ισοδυνάμων PCBs στην ατμόσφαιρα του κτιρίου και στον ορό του αίματος των εργαζομένων

Ένα άλλο σημαντικό στοιχείο που προέκυψε από τη συγκεκριμένη μελέτη ήταν η σύγκριση μεταξύ γενικού πληθυσμού και εργαζομένων στο κτίριο, σε ό,τι αφορά τα επίπεδα 6 μελών στον ορό του αίματος. Συνοπτικά παρατηρήθηκαν τα εξής: για τα μέλη 28, 52, 153, 138 και 180 δεν φάνηκε να υπάρχει πρόσθετη επιβάρυνση στον ορό των εργαζομένων του κτιρίου σε σύγκριση με τον γενικό πληθυσμό, ενώ για το μέλος 101, υπήρξε διαφοροποίηση των εργαζομένων στο κτίριο σε σχέση με τον γενικό πληθυσμό. Έτσι, ενώ τα επίπεδα στον ορό του αίματος των εργαζομένων, κυμάνθηκαν από μη ανιχνεύσιμα έως 17.051 ng g⁻¹ λίπους, στον γενικό πληθυσμό το συγκεκριμένο μέλος δεν ανιχνεύθηκε καθόλου. Το μέλος αυτό ήταν από τα αφθονότερα στην ατμόσφαιρα του κτιρίου.

Στο σημείο αυτό αναφέρουμε ότι σε μελέτη που είχε πραγματοποιηθεί σε σχολεία ρυπασμένα με PCBs, βρέθηκε ότι οι συγκεντρώσεις στον ορό του αίματος των εργαζομένων σε αυτά, ήταν αυξημένες για τα μέλη 28, και 101, σε σύγκριση με τον γενικό πληθυσμό, ενώ για τα περισσότερο χλωριωμένα μέλη 138, 153 και 180 δεν παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση (Gabrio et al., 2000). Στη συγκεκριμένη μελέτη η ατμοσφαιρική συγκέντρωση του τριχλωριωμένου μέλους 28 ήταν ιδιαίτερα υψηλή

($1,7 \mu\text{g m}^{-3}$) σε σύγκριση με την συγκέντρωση του ίδιου μέλους που προσδιορίστηκε στο κτίριο της δημόσιας υπηρεσίας, ενώ η συγκέντρωση του μέλους 101 ήταν περίπου στα ίδια επίπεδα με αυτές που προσδιορίστηκαν στην παρούσα εργασία στους χώρους των υπογείων. Αυτές οι διαφορές στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις δικαιολογούν τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις στον ορό του αίματος των εργαζόμενων του κτιρίου. Σε ό,τι αφορά τα περισσότερο χλωριωμένα μέλη 153, 138 και 180, στην μελέτη των Gabrio et al., (2000), αναφέρεται ότι είναι τα μέλη που μπορούν να ανιχνευθούν πάντοτε στον ορό του αίματος, λόγω των υψηλότερων συγκεντρώσεών τους, οι οποίες είναι αποτέλεσμα κυρίως της πρόσληψής τους μέσω διατροφής. Γενικά πάντως, ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει τις συγκεντρώσεις των μελών αυτών στον ορό του αίματος είναι η ηλικία. Στην εργασία των Gabrio et al., (2000), οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων μελών ήταν παρόμοιες ή και υψηλότερες από τις αντίστοιχες που προσδιορίστηκαν στους χώρους του κτιρίου.

Στο σχήμα 6.5-3 παρουσιάζονται οι μέσες συγκεντρώσεις των 5 μελών που αναφέρθηκαν παραπάνω σε μg ανά g λιποπρωτεΐνης αίματος, σε εργαζόμενους από διάφορους χώρους του κτιρίου και τα αντίστοιχα επίπεδα για το δείγμα από τον γενικό πληθυσμό.



Σχήμα 6.5-3 Σύγκριση των επιπέδων των συγκεντρώσεων των μελών: 28, 52, 101, 138, 153 και 180 στον γενικό πληθυσμό και σε εργαζόμενους από το κτίριο (τα στοιχεία είναι από την μελέτη του «Δημόκριτου»)

6.5.4 Δερματική απορρόφηση PCBs από τις επιφάνειες

Η αξιολόγηση της επικινδυνότητας των PCBs στον άνθρωπο, θα πρέπει να βασίζεται στον υπολογισμό του συνολικού σωματικού φορτίου, το οποίο συσσωρεύεται έπειτα από απορρόφηση μέσω του στόματος, της αναπνοής και του δέρματος (Schmid et al., 1992).

Οι πιθανοί οδοί έκθεσης μέσω του δέρματος από ρυπασμένες επιφάνειες περιλαμβάνουν: α) την δερματική απορρόφηση των PCBs που μεταφέρονται στο δέρμα λόγω της επαφής με τις επιφάνειες και β) την τυχαία πρόσληψή τους μέσω του στόματος, λόγω της μεταφοράς των PCBs στην τροφή ή και στα χέρια κατά την τυχαία κίνησή τους προς το στόμα (Slayton et al., 1998).

Ο υπολογισμός της πρόσληψης PCBs μέσω του δέρματος για τους εργαζόμενους στο κτίριο, έγινε με βάση την παραδοχή ότι η συνολική πρόσληψη από τις ρυπασμένες επιφάνειες του κτιρίου είναι:

$$\text{Συνολική πρόσληψη από επιφάνειες} = \text{πρόσληψη μέσω δερματικής επαφής} + \text{πρόσληψη μέσω κατάποσης}$$

Για τον υπολογισμό αυτό έγιναν οι παραδοχές που αναφέρονται στην μελέτη των Michaud et al., (1994) :

- Επιφάνεια δερματικής επαφής : 0,042 m²/ συμβάν
- Απόδοση μεταφοράς στο δέρμα: 50%
- Συχνότητα δερματικής επαφής: 8 συμβάντα/ημέρα
- Συντελεστής απορρόφησης μέσω κατάποσης : 0,85
- Συντελεστής απορρόφησης μέσω δέρματος: 0,03
- Περιοχή επαφής (αναφέρεται στην έκθεση μέσω κατάποσης): 0,003 m²
- Συχνότητα συμβάντων κατάποσης: 2 συμβάντα/ημέρα

Με βάση τις παραπάνω παραδοχές, η καθημερινή λήψη PCBs θα υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\begin{aligned} & \text{Συνολική πρόσληψη από επιφάνειες} = \\ & = [(\text{Συγκ. επιφάνειας } (\mu\text{g}/\text{m}^2) \times \text{Αποδ. μεταφοράς} \times \text{Δερμ. απορρόφηση} \times \text{Επιφ. επαφής/συμβάν} \times \text{Αρ. Συμβάντων/ημέρα}) \\ & \quad + (\text{Συγκ. επιφάνειας } (\mu\text{g}/\text{m}^2) \times \text{Γαστρ. απορρόφηση} \times \text{Επιφ. επαφής/συμβάν} \times \text{Αρ. Συμβάντων/ημέρα})] \end{aligned}$$

Έτσι υπολογίστηκε η ημερήσια πρόσληψη PCBs από τις ρυπασμένες επιφάνειες του κτιρίου για τους υπαλλήλους στο κτίριο. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 6.5-5:

	3ο Υπόγειο	2ο Υπόγειο	1ος όροφος	3ος όροφος	Γραφείο Β	6ος όροφος	7ος όροφος	8ος όροφος	9ος όροφος	Ασανσέρ
Πρόσληψη μέσω δέρματος (μg)	0,506	0,515	0,182	0,017	0,002	0,009	0,004	0,007	0,039	0,019
Πρόσληψη μέσω στόματος (μg)	0,512	0,521	0,184	0,018	0,002	0,009	0,004	0,007	0,040	0,019

Συνολική πρόσληψη από επιφάνειες σε $\mu\text{g}/\text{ημέρα}$	1,018	1,036	0,367	0,035	0,004	0,018	0,007	0,014	0,079	0,037
Μέση τιμή συνολικής πρόσληψης από τις επιφάνειες στο κύριο τμήμα του κτιρίου										0,07

Πίνακας 6.5-5 Ημερήσια πρόσληψη PCBs (μg) μέσω δέρματος από ρυπασμένες επιφάνειες

Η μέση τιμή της πρόσληψης PCBs από τις επιφάνειες του κτιρίου (εκτός από τους χώρους του υπογείου) είναι **0,07 $\mu\text{g}/\text{ημέρα}$** . Η τιμή αυτή είναι αρκετά μικρότερη από την αντίστοιχη που υπολογίστηκε για την πρόσληψη μέσω της εισπνοής. Στους χώρους του υπογείου ωστόσο, η δερματική πρόσληψη είναι πολύ υψηλότερη (1,03 $\mu\text{g}/\text{ημέρα}$) και είναι περίπου ίση με την ποσότητα που προσλαμβάνει ένας εργαζόμενος μέσω της εισπνοής στο κύριο τμήμα του κτιρίου.

6.5.5 Ημερήσια πρόσληψη PCBs των εργαζομένων του κτιρίου

Η συνολική μέση ποσότητα PCBs που προσλαμβάνει ένας εργαζόμενος στο συγκεκριμένο κτίριο (κύριο τμήμα) είναι η πρόσληψη μέσω της αναπνευστικής οδού και μέσω του δέρματος που υπολογίστηκαν και είναι: **1,08 $\mu\text{g PCBs}/\text{ημέρα}$** .

Εάν θεωρήσουμε ότι η συνολική ποσότητα που προσλαμβάνεται μέσω της διατροφής ημερησίως είναι 0,34 $\mu\text{g}/\text{άτομο}$ (Cunrado and Harrad, 1998), τότε η πρόσληψη PCBs από έναν εργαζόμενο μέσω της εισπνοής θα συνεισφέρει σε ποσοστό 71,1% στη συνολική ημερήσια πρόσληψη, ενώ η πρόσληψη μέσω της δερματικής απορρόφησης θα συνεισφέρει σε ποσοστό 4,9 % (πίνακας 6.5-6).

Συνεπώς το **76% της συνολικής ημερήσιας πρόσληψης από τους εργαζόμενους του κτιρίου, οφείλεται στην ρύπανση του κτιρίου με PCBs.**

Τρόπος έκθεσης	Μέση τιμή	
	Πρόσληψη ($\mu\text{g}/\text{ημέρα}$)	Ποσοστό % της συνολικής πρόσληψης
Διατροφή	0,34	23,9
Εισπνοή	1,01	71,1
Δερματική επαφή	0,07	4,9
Συνολικά	1,42	100

Πίνακας 6.5-6 Σύγκριση της συνεισφοράς διαφόρων οδών πρόσληψης στη συνολική ημερήσια πρόσληψη PCBs

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ
ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ
ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

7 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

Η μελέτη των Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων στους εσωτερικούς χώρους του κτιρίου, δεν αποτελούσε τον κύριο στόχο της παρούσας εργασίας, για το λόγο αυτό τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στην συνέχεια είναι συνοπτικά. Ωστόσο λόγω των διαφορετικών πηγών των ΠΑΥ και των PCBs, τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των ΠΑΥ, αποτέλεσαν ένα χρήσιμο συγκριτικό εργαλείο σχετικά με την παρουσία και την προέλευση των εν λόγω ρυπαντών στο κτίριο.

7.1 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

Οι ΠΑΥ αποτελούν μία κατηγορία ρυπαντών που απαντώνται ευρέως στην ατμόσφαιρα εσωτερικών χώρων και η παρουσία τους οφείλεται τόσο στην ύπαρξη εσωτερικών πηγών όπως το κάπνισμα, η θέρμανση και το μαγείρεμα, όσο και στη διείσδυση εξωτερικού αέρα. Η παρουσία τους στην εσωτερική ατμόσφαιρα του κτιρίου, μελετήθηκε από το 3^ο υπόγειο έως και τον 9^ο όροφο και στις δύο δειγματοληψίες.

7.1.1 Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα

Η συνολική συγκέντρωση (ΣΠΑΥ) των ΠΑΥ που προσδιορίστηκαν στην εσωτερική ατμόσφαιρα του κτιρίου (στην αέρια και σωματιδιακή φάση) κατά τη διάρκεια της πρώτης δειγματοληψίας, κυμάνθηκε από 127,18 ng m⁻³ έως 185,01 ng m⁻³. Η μέση ατμοσφαιρική συγκέντρωση στο κύριο τμήμα του κτιρίου ήταν 155,28 (SD=18,52) ng m⁻³, ενώ η συγκέντρωση στον άμεσο περιβάλλοντα εξωτερικό χώρο ήταν 99,89 ng m⁻³. Στον πίνακα 7-1-1 παρουσιάζονται οι συνολικές ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των ΠΑΥ (αέρια και σωματιδιακή φάση) σε όλους τους χώρους του κτιρίου και στον άμεσο περιβάλλοντα εξωτερικό χώρο.

Χώρος δειγματοληψίας	2 ^ο Υπόγειο	1 ^{ος} όροφος Γραφείο Α	3 ^{ος} όροφος	5 ^{ος} όροφος Γραφείο Β	7 ^{ος} όροφος	9 ^{ος} όροφος	Μέση τιμή	Εξ. Χώρος
Συγκέντρωση ΣΠΑΥ (ng m ⁻³)	185,01-164,53	166,5	127,18	149,93	175,92	161,92	155,28	99,89

Πίνακας 7.1-1 Συνολικές συγκεντρώσεις ΠΑΥ (αέρια και σωματιδιακή φάση) στους χώρους του κτιρίου και στον άμεσο περιβάλλοντα εξωτερικό κατά την πρώτη δειγματοληψία

Στη δεύτερη δειγματοληψία, η συνολική συγκέντρωση των ΠΑΥ κυμάνθηκε από 207,48 ng m⁻³ έως 368,03 ng m⁻³. Η μέση τιμή της συγκέντρωσης στο κύριο τμήμα του κτιρίου ήταν 278,03 (SD=82,21) ng m⁻³, ενώ η συγκέντρωση στον εξωτερικό χώρο ήταν 155,51 ng m⁻³. Αναλυτικά οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ που προσδιορίστηκαν κατά τη δεύτερη δειγματοληψία παρουσιάζονται στον πίνακα 7.1-2.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η συγκέντρωση που προσδιορίστηκε στη δεύτερη δειγματοληψία αναφέρεται στην αέρια φάση και στο ποσοστό της σωματιδιακής που συγκρατήθηκε από τον αφρό πολυουρεθάνης.

Χώρος δειγματοληψίας	2 ^ο Υπόγειο	1 ^{ος} όροφος	3 ^{ος} όροφος	5 ^{ος} όροφος Γραφείο Β	7 ^{ος} όροφος	9 ^{ος} όροφος	Μέση τιμή	Εξ. Χώρος Β
Συγκέντρωση ΣΠΑΥ (ng m ⁻³)	252,32	368,03	288,30	229,98	207,48	296,37	278,03	155,51

Πίνακας 7.1-2 Συνολικές συγκεντρώσεις ΠΑΥ (αέρια φάση) στους χώρους του κτιρίου και στον άμεσο περιβάλλοντα εξωτερικό κατά την δεύτερη δειγματοληψία

Οι συνολικές ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των ΠΑΥ που έχουν προσδιορισθεί σε διάφορους εσωτερικούς χώρους ανά τον κόσμο παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές. Οι διαφορές αυτές οφείλονται κυρίως στις ιδιαίτερες εσωτερικές πηγές εκπομπής ΠΑΥ σε κάθε χώρο και στις συγκεντρώσεις τους στον αντίστοιχο εξωτερικό χώρο.

Έτσι σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε κατοικίες μη καπνιστών σε τρεις αστικές περιοχές των Η.Π.Α., παρατηρήθηκαν διαφορές κυρίως στα μέλη με 5 έως 7 δακτυλίους, των οποίων η παρουσία στην εσωτερική ατμόσφαιρα των κατοικιών αντανάκλουσε την παρουσία των αντίστοιχων μελών στον εξωτερικό χώρο. Οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στην εσωτερική ατμόσφαιρα των κατοικιών, σε κάθε αστική περιοχή, κυμάνθηκαν στα εξής επίπεδα: 16-220, 21-310 και 22-350 ng m⁻³ (Naumova et al., 2002). Επίσης, σε μελέτη που έγινε σε 14 σπίτια στην πόλη Ταϊπεί της Ταϊβάν, η συγκέντρωση των ΠΑΥ είχε γεωμετρική μέση τιμή 267 ng m⁻³ (Li and Ro, 2000), ενώ σε κατοικίες της πόλης Shimizu στην Ιαπωνία, η συγκέντρωση κυμάνθηκε από 386 έως και 141.176 ng m⁻³ (Ohura et al., 2004). Τέλος, σε μελέτη που έγινε σε οκτώ σπίτια στο Hangzhou στην Κίνα, η συνολική συγκέντρωση των ΠΑΥ κυμάνθηκε από 1.418 έως 20.466 ng m⁻³ (Liu et al., 2001).

Εάν από τις παραπάνω μελέτες εξαιρεθούν εκείνες των Liu et al., (2001) και των Ohura et al., (2004), στις οποίες προσδιορίστηκαν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις,

στις υπόλοιπες τα επίπεδα των ΠΑΥ ήταν παρόμοια με αυτά που προσδιορίστηκαν στο κτίριο της Δημόσιας Υπηρεσίας.

Ωστόσο λόγω των διαφορετικών τεχνικών ανάλυσης της κάθε μελέτης, η σύγκριση της συνολικής συγκέντρωσης δεν είναι πάντα εφικτή. Για παράδειγμα στις μελέτες των Liu et al., (2001) και των Ohura et al., (2004), στις οποίες αναφέρονται πολύ υψηλές τιμές συνολικής συγκέντρωσης, τη μεγαλύτερη συνεισφορά στη ποσότητα των ΠΑΥ την είχε το ναφθαλένιο, το οποίο δεν μετρήθηκε στην παρούσα εργασία. Αξίζει να σημειωθεί ότι στη μελέτη των Liu et al., (2001), το ναφθαλένιο συνεισέφερε στη συνολική ποσότητα των ΠΑΥ σε ποσοστό μεγαλύτερο από 60%. Η υψηλή συγκέντρωσή του συνδέθηκε με τη χρήση ναφθαλίνης στις κατοικίες όπου πραγματοποιήθηκαν οι συγκεκριμένες μετρήσεις.

Η ορθότερη σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας με άλλες μελέτες, θα γίνει παρακάτω λαμβάνοντας υπόψη επιλεγμένα μέλη και όχι τη συνολική συγκέντρωση.

7.1.2 Αναλυτικές Συγκεντρώσεις

Στον πίνακα 7.1-3 παρουσιάζονται αναλυτικά οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ που προσδιορίστηκαν στην εσωτερική ατμόσφαιρα του κτιρίου κατά την πρώτη δειγματοληψία και στο σχήμα 7.1-1 οι μέσες συγκεντρώσεις στη σωματιδιακή και αέρια φάση στο κύριο τμήμα του κτιρίου.

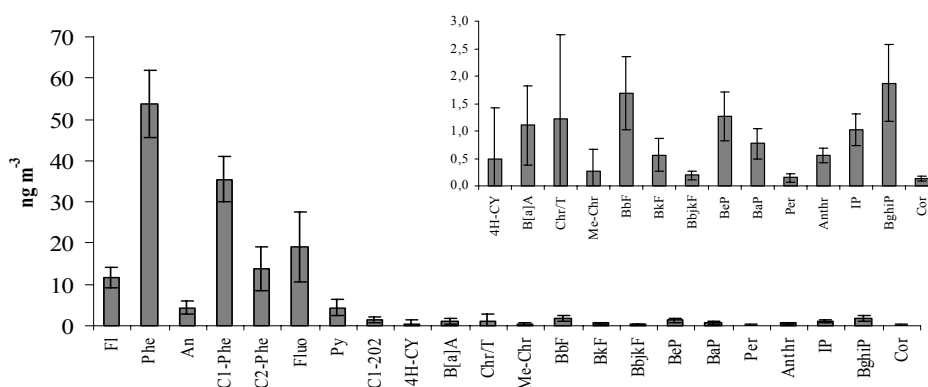
Μέλος	Συγκέντρωση (ng m ⁻³)						Μέση τιμή
	3ο Υπόγειο	1ος όροφος Γραφείο Α	3ος όροφος	5ος όροφος Γραφείο Β	7ος όροφος	9ος όροφος	
Fl	9,16	9,72	12,50	15,40	11,69	8,81	11,63
Phe	52,07	51,74	49,37	51,00	68,29	48,77	53,83
An	5,69	4,73	3,96	1,87	6,69	4,79	4,41
3-Me-Phe	12,30	9,68	6,98	7,09	8,74	7,10	7,92
2-Me-Phe	17,23	15,54	10,96	16,05	11,48	12,87	13,38
1-Me-Phe	13,38	8,36	4,62	7,45	7,06	6,35	6,77
4-Me-Phe	10,64	8,70	6,33	9,36	6,31	6,41	7,42
3,6DMP	1,67	1,45	0,45	0,73	1,51	1,37	1,10
2,6DMP	2,01	2,03	0,69	1,00	1,58	2,32	1,52
2,7DMP	1,18	1,05	0,46	0,98	0,99	0,74	0,84
1,3/2,10/3,9/3,10DMP	5,67	5,25	1,36	3,01	3,62	3,29	3,30
1,6/2,9DMP	3,11	3,09	0,86	1,62	2,37	2,19	2,03
Fluo	15,34	22,74	10,15	17,67	13,43	31,51	19,10
1,7DMP	2,45	2,70	0,81	1,76	1,75	2,09	1,82
2,3DMP	2,11	1,97	0,56	1,34	0,84	1,88	1,32
1,9/4,9DMP	0,53	1,12	0,35	0,85	0,69	0,80	0,76
1,8DMP	0,69	1,66	0,40	0,84	0,68	1,52	1,02
Py	5,23	4,30	2,74	3,14	7,33	4,53	4,41
Me-202	0,34	0,69	0,24	0,66	0,42	1,03	0,61
Me-202	0,42	0,59	0,12	0,34	0,47	0,58	0,42
Me-202	0,34	0,59	0,12	0,33	0,34	0,52	0,38
4H-CY	0,34	0,33	0,49	0,17	2,33	0,11	0,49
B[a]A	0,49	0,67	1,06	0,80	2,33	0,56	1,10

Συνέχεια πίνακα

Chr/T	0,85	1,36	1,31	0,94	4,61	1,24	1,22
Me-Chr	0,20	0,32	0,24	0,09	1,14	0,31	0,26
BbF	1,17	0,96	2,09	1,59	2,62	1,20	1,69
BkF	0,59	0,29	0,54	0,39	0,52	1,07	0,56
BbjkF	0,22	0,13	0,32	0,15	0,16	0,21	0,19
BeP	1,33	0,81	1,71	0,77	1,55	1,52	1,27
BaP	1,11	0,63	1,00	0,35	0,87	1,00	0,77
Per	0,36	0,11	0,26	0,06	0,14	0,17	0,15
Anthr	0,82	0,43	0,62	0,39	0,58	0,71	0,55
IP	1,77	0,80	1,18	0,68	1,03	1,39	1,02
BghiP	3,81	1,84	2,13	0,97	1,55	2,87	1,87
Cor	0,15	0,11	0,17	0,09	0,20	0,10	0,14
ΣΠΑΥ	174,77	166,50	127,18	149,93	175,92	161,92	155,28

Πίνακας 7.1-3 Συγκεντρώσεις σε ng m^{-3} των ΠΑΥ (σύνολο αέριας και σωματιδιακής φάσης) και μέσες συγκεντρώσεις στο κύριο τμήμα του κτιρίου κατά την διάρκεια της πρώτης δειγματοληψίας

Στον πίνακα αυτό και στους επόμενους δεν παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις για το Ρετένιο και το Διβένζο[a,h]ανθρακένιο, διότι τα μέλη αυτά δεν ανιχνεύθηκαν σε κανένα από τα δείγματα της παρούσας εργασίας.



Σχήμα 7.1-1 Μέση ατμοσφαιρική συγκέντρωση (σύνολο σωματιδιακής και αέριας φάσης) στο κύριο τμήμα του κτιρίου κατά τη διάρκεια της πρώτης δειγματοληψίας

Οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ που προσδιορίστηκαν στην εσωτερική ατμόσφαιρα του κτιρίου κατά τη δεύτερη δειγματοληψία παρουσιάζονται στον πίνακα 7.1-4.

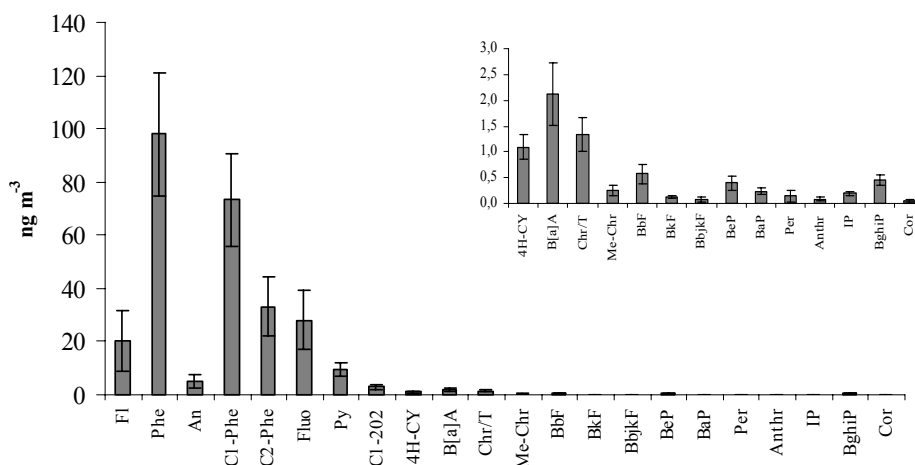
Μέλος	Συγκέντρωση (ng m^{-3})						Μέση τιμή
	2ο υπόγειο	1ος όροφος	3ος όροφος	Γραφείο Β 5ος όροφος	7ος όροφος	9ος όροφος	
Fl	17,59	23,89	34,84	25,09	11,60	6,12	20,31
Phe	57,06	136,54	84,44	91,18	76,70	101,00	97,97
An	3,56	9,26	6,11	4,35	3,32	3,34	5,27
3-Me-Phe	17,87	22,16	18,52	13,71	13,22	19,47	17,42
2-Me-Phe	22,17	31,84	22,70	18,62	19,97	30,20	24,67
1-Me-Phe	17,86	18,13	17,97	12,80	10,76	17,72	15,48
4-Me-Phe	15,06	19,46	18,44	10,05	11,25	20,22	15,89
3,6DMP	5,87	2,88	4,35	2,03	1,70	2,73	2,74
2,6DMP	6,25	4,18	4,26	2,23	2,13	3,55	3,27
2,7DMP	2,71	2,44	1,92	1,36	1,75	2,49	1,99
1,3/2,10/3,9/3,10DMP	16,43	9,79	12,44	5,56	5,85	10,70	8,87

Συνέχεια πίνακα

1,6/2,9DMP	9,73	5,89	6,49	3,26	3,20	6,48	5,06
Fluo	17,82	43,44	23,20	15,46	24,34	34,33	28,15
1,7DMP	7,78	6,83	5,88	2,78	2,95	8,85	5,46
2,3DMP	4,27	3,50	2,57	1,55	1,91	3,22	2,55
1,9/4,9DMP	3,09	2,09	1,73	0,92	1,11	2,60	1,69
1,8DMP	2,26	1,82	1,62	0,83	1,26	1,82	1,47
Py	9,86	13,53	9,96	8,27	6,82	10,24	9,76
Me-202	1,27	1,11	1,11	0,83	0,58	1,39	1,00
Me-202	1,54	1,08	1,21	0,86	0,59	1,54	1,05
Me-202	1,20	0,91	0,91	0,67	0,52	1,28	0,86
4H-CY	0,99	0,90	1,47	1,16	1,01	0,90	1,09
B[a]A	1,11	1,92	2,49	2,78	1,20	2,15	2,11
Chr/T	2,11	1,15	1,51	0,99	1,22	1,81	1,34
Me-Chr	0,68	0,26	0,34	0,22	0,08	0,34	0,25
BbF	1,30	0,89	0,43	0,51	0,58	0,45	0,57
BkF	0,28	0,12	0,11	0,14	0,17	0,13	0,13
BbjkF	0,11	0,08	0,04	0,07	0,14	0,04	0,07
BeP	1,02	0,63	0,30	0,35	0,42	0,30	0,40
BaP	0,62	0,32	0,22	0,25	0,22	0,14	0,23
Per	0,09	0,12	0,06	0,10	0,32	0,09	0,14
Anthr	0,32	0,08	0,08	0,14	0,02	0,09	0,08
IP	0,64	0,16	0,17	0,26	0,21	0,18	0,20
BghiP	1,68	0,61	0,36	0,53	0,37	0,40	0,46
Cor	0,13	0,02	0,04	0,08	0,02	0,05	0,04
ΣΠΑΥ	252,32	368,03	288,30	229,98	207,48	296,37	278,03

Πίνακας 7.1-4 Συγκεντρώσεις $ng\ m^{-3}$ (αέρια φάση) των ΠΑΥ και μέσες συγκεντρώσεις στο κύριο τμήμα του κτιρίου κατά την δεύτερη δειγματοληψία

Στο σχήμα 7.1-2 παρουσιάζονται οι μέσες συγκεντρώσεις των ΠΑΥ που προσδιορίστηκαν στην ατμόσφαιρα στο κύριο τμήμα του κτιρίου, κατά τη διάρκεια της δεύτερης δειγματοληψίας.



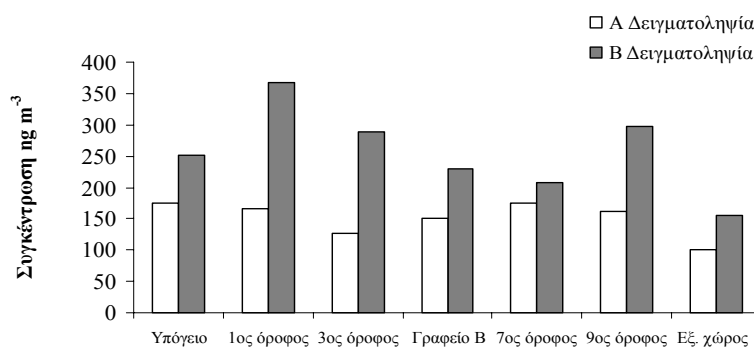
Σχήμα 7.1-2 Μέση συγκέντρωση ($ng\ m^{-3}$) των ΠΑΥ (αέρια φάση) στο κύριο τμήμα του κτιρίου κατά τη δεύτερη δειγματοληψία

Τόσο κατά την πρώτη όσο και κατά την δεύτερη δειγματοληψία, και σε όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν, την μεγαλύτερη αφθονία την παρουσίασαν το φαινανθρένιο και τα μεθυλιωμένα παράγωγά του. Ακολουθούσαν τα μέλη με

τέσσερις αρωματικούς δακτυλίους: φλουορανθένιο και πυρένιο. Στην πρώτη δειγματοληψία στο κύριο τμήμα του κτιρίου, το ποσοστό συνεισφοράς του φαινανθρενίου και των παραγώγων του στη ΣΠΑΥ ήταν 66% και στη δεύτερη 74%. Η σημαντική συνεισφορά του φαινανθρενίου στη συνολική ποσότητα των ΠΑΥ έχει παρατηρηθεί και σε άλλες μελέτες εσωτερικών χώρων (Kavouras and Stephanou, 2002; Naumova et al., 2002). Ωστόσο θα πρέπει να τονιστεί ότι σε όποιες μελέτες, στα μέλη των ΠΑΥ που προσδιορίζονταν συμπεριλαμβανόταν το ναφθαλένιο, αυτό παρουσίαζε την μεγαλύτερη συνεισφορά.

7.1.3 Σύγκριση πρώτης και δεύτερης δειγματοληψίας

Στις τιμές που προσδιορίστηκαν παρατηρήθηκε αύξηση της συνολικής συγκέντρωσης των ΠΑΥ κατά τη διάρκεια της δεύτερης δειγματοληψίας, τόσο στους εσωτερικούς χώρους του κτιρίου, όσο και στον περιβάλλοντα εξωτερικό χώρο. Στο σχήμα 7.1-3 παρουσιάζονται οι συνολικές συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στους χώρους του κτιρίου και στις δύο δειγματοληψίες.

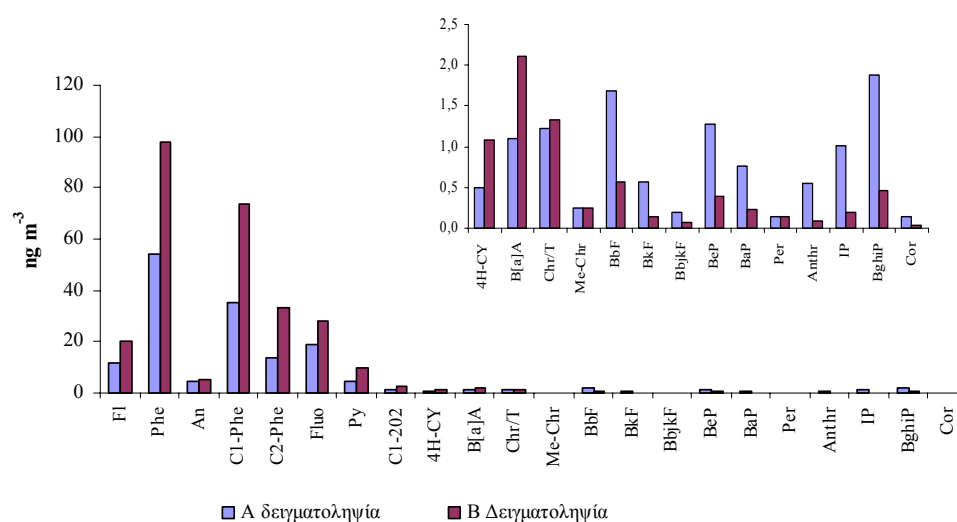


Σχήμα 7.1-3 Συνολικές ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των ΠΑΥ που προσδιορίστηκαν κατά την πρώτη και δεύτερη δειγματοληψία στους εσωτερικούς χώρους του κτιρίου και στον άμεσο περιβάλλοντα εξωτερικό χώρο

Όπως φαίνεται η αύξηση της συγκέντρωσης δεν ήταν τόσο σημαντική στον 5^ο και τον 7^ο όροφο, σε αντίθεση με τους υπόλοιπους χώρους του κτιρίου. Η κύρια αιτία αυτών των διαφορών είναι πιθανώς οι συνθήκες αερισμού του κάθε χώρου. Όπως αναφέρθηκε και στη μελέτη των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων, ο 5^{ος} και ο 7^{ος} όροφος ήταν εκείνοι που είχαν τις καλύτερες συνθήκες αερισμού, ενώ ο 9^{ος} όροφος και ο χώρος των υπογείων είχαν πολύ μικρότερους ρυθμούς αερισμού. Σε ό,τι αφορά τον 1^ο όροφο η σύγκριση μεταξύ των δύο δειγματοληψιών δεν είναι απόλυτα σωστή, αφού η συλλογή του δείγματος δεν πραγματοποιήθηκε στους ίδιους χώρους.

Στην αύξηση της συνολικής συγκέντρωσης των ΠΑΥ κατά τη δεύτερη δειγματοληψία, συνεισέφεραν περισσότερο τα μέλη μικρότερου μοριακού βάρους (<228) που βρίσκονται κατά κύριο λόγο στην αέρια φάση. Στο σχήμα 7.1-4 παρουσιάζονται οι μέσες συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα του κτιρίου, κατά την πρώτη και δεύτερη δειγματοληψία.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 7.1-4, στα ατμοσφαιρικά δείγματα που συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού (δεύτερη δειγματοληψία), οι συγκεντρώσεις των μελών που βρίσκονται κυρίως στην αέρια φάση (3-4 δακτύλιοι), αυξήθηκαν σε σύγκριση με τις αντίστοιχες που προσδιορίστηκαν κατά την διάρκεια της άνοιξης (πρώτη δειγματοληψία), ενώ οι συγκεντρώσεις των μελών που βρίσκονται κυρίως στη σωματιδιακή φάση (5-7 αρωματικοί δακτύλιοι) παρουσίασαν μείωση. Παρόμοια εποχιακή διακύμανση παρατήρησαν οι Ohura et al., (2004), σε πρόσφατη μελέτη τους, όπου αναφέρουν ότι οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στην αέρια φάση είναι αυξημένες κατά τους καλοκαιρινούς μήνες συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες κατά τους χειμερινούς μήνες. Αντίθετα για τα μέλη που βρίσκονται κυρίως στη σωματιδιακή φάση (>5 δακτυλίους) οι συγκεντρώσεις ήταν αυξημένες κατά τη διάρκεια του χειμώνα.



Σχήμα 7.1-4 Μέσες συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στο κύριο τμήμα του κτιρίου κατά την πρώτη και δεύτερη δειγματοληψία

Η αύξηση της συγκέντρωσης των πτητικότερων μελών οφείλεται στην αύξηση της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος, η οποία έχει ως συνέπεια την αύξηση

του ποσοστού των ΠΑΥ που βρίσκονται στην αέρια φάση. Η μέση θερμοκρασία περιβάλλοντος στην πρώτη δειγματοληψία ήταν 12,5 °C και στη δεύτερη 26 °C. Έχει δειχθεί ότι η συγκέντρωση των ημιπτητικών ενώσεων στην αέρια φάση έχει ισχυρή συσχέτιση με τη θερμοκρασία. Καθώς η θερμοκρασία περιβάλλοντος αυξάνει, η συγκέντρωση των ημιπτητικών ενώσεων αυξάνει λόγω της εξάτμισής τους από τις επιφάνειες.

Η μείωση της συγκέντρωσης των μεγαλύτερων μελών οφείλεται στη μείωση του ποσοστού των σωματιδιακών ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα του εξωτερικού χώρου κατά τους καλοκαιρινούς μήνες. Όπως θα δειχθεί παρακάτω η παρουσία των μελών αυτών στον εσωτερικό χώρο του κτιρίου ελέγχεται κυρίως από εξωτερικές πηγές. Έτσι λόγω των ισχυρότερων πηγών εκπομπής κατά τη διάρκεια του χειμώνα (κατανάλωση φυσικών καυσίμων για θέρμανση), της μειωμένης φωτοαποδόμησης, καθώς και λόγω της μείωσης στη θερμοκρασία καύσης την ίδια εποχή, οι συγκεντρώσεις των σωματιδιακών ΠΑΥ το καλοκαίρι παρουσιάζουν μείωση σε σύγκριση με αυτές του χειμώνα (Ohura et al., 2004).

Επιπλέον η συλλογή και ανάλυση των ενώσεων που παγιδεύτηκαν μόνο στον αφρό πολυουρεθάνης κατά τη δεύτερη δειγματοληψία, επέτρεψε τον προσδιορισμό των ενώσεων που βρίσκονται στην αέρια φάση και σε ένα μικρό ποσοστό της σωματιδιακής που συγκρατήθηκε από το PUF. Συνεπώς υπήρξε υποεκτίμηση της συγκέντρωσης των ενώσεων που βρίσκονται κυρίως στη σωματιδιακή φάση.

7.1.4 Σύγκριση με άλλες μελέτες

Στον πίνακα 7.1-5 παρουσιάζονται οι μέσες συγκεντρώσεις επιλεγμένων μελών στην ατμόσφαιρα του κτιρίου κατά την πρώτη και δεύτερη δειγματοληψία και οι μέσες συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν σε εσωτερικούς χώρους σε άλλες μελέτες. Όπως προκύπτει από τη σύγκριση των τιμών που αναφέρονται στον πίνακα 7.1-5, οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ που προσδιορίστηκαν στην παρούσα εργασία ήταν υψηλότερες από τις αντίστοιχες που προσδιορίστηκαν στις άλλες μελέτες. Εξαιρέση αποτελεί η μελέτη των Chuang et al., (1991).

	Phe	An	Fluo	Py	Chr/ Tri	BaP	IP	BghiP	Αναφορά
Κτίριο Δημ. Υπηρεσίας Χειμώνας	53,83	4,41	19,10	4,41	1,22	0,77	1,02	1,87	Παρούσα εργασία

Κτίριο Δημ. Υπηρεσίας Καλοκαίρι	97,97	5,27	28,15	9,76	1,34	0,23	0,20	0,46	Παρούσα εργασία
Σπίτια μη καπνιστών, Los Angeles	16,05	0,88	1,64	1,96	0,14	0,07	0,20	0,28	Naumova et al., 2002 a
Σπίτια μη καπνιστών, Houston	27,04	1,2	2,43	2,44	0,34	0,02	0,08	0,07	Naumova et al., 2002 a
Σπίτια μη καπνιστών, Elizabeth	33,13	1,01	2,92	2,42	0,21	0,11	0,33	0,37	Naumova et al., 2002 a
Shimizu, Ιαπωνία, καλοκαίρι	31	0,94	2,9	1,9	0,36	0,33	0,45	0,47	Ohura et al., 2004 b
Shimizu, Ιαπωνία, χειμώνας	10	0,31	1,2	0,95	0,42	0,41	0,51	0,51	Ohura et al., 2004 b
Οχάιο, Καλιφόρνια σπίτια καπνιστών	79	3,5	7,2	4,3	0,91	0,37	0,35	0,43	Chuang et al., 1991c
Οχάιο, Καλιφόρνια σπίτια μη καπνιστών	57	1,8	7,7	4,6	0,76	0,30	0,28	0,44	Chuang et al., 1991c

Πίνακας 7.1-5 Συγκέντρωση ($ng\ m^{-3}$) επιλεγμένων μελών σε διάφορους εσωτερικούς χώρους

a Αέρια και σωματιδιακή φάση (γεωμετρικοί μέσοι όροι)

b Αέρια και σωματιδιακή φάση (αριθμητικοί μέσοι όροι)

c Αέρια και σωματιδιακή φάση (μέση τιμή)

Θα πρέπει να τονιστεί ότι οι μελέτες που αναφέρονται στον παραπάνω πίνακα πραγματοποιήθηκαν σε χώρους κατοικιών και όχι δημοσίων κτιρίων, όπως συνέβη στην παρούσα εργασία και μάλιστα σε όλες, πλην της μελέτης των Chuang et al., (1991) και της παρούσας εργασίας, οι εσωτερικοί χώροι που χρησιμοποιήθηκαν για τις δειγματοληψίες, ήταν κατοικίες μη καπνιστών. Πιθανόν ο βασικός λόγος για τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις των ΠΑΥ σε αυτές τις μελέτες ήταν η απουσία του καπνού του τσιγάρου στους χώρους αυτούς. Όπως έχει αναφερθεί αναλυτικά στην παράγραφο 3.4.2, το κάπνισμα θεωρείται η κύρια πηγή των ΠΑΥ σε εσωτερικούς χώρους.

7.1.5 Συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στον άμεσο περιβάλλοντα εξωτερικό χώρο

Στον άμεσο περιβάλλοντα εξωτερικό χώρο του κτιρίου, οι ΠΑΥ προσδιορίστηκαν σε δύο δειγματοληψίες, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν παράλληλα με τις δειγματοληψίες στον εσωτερικό χώρο του κτιρίου. Οι αναλυτικές συγκεντρώσεις παρουσιάζονται στον πίνακα 7.1-6.

Μέλος	Εξ χώρος Α	Εξ. χώρος Β
Fl	11,01	11,11
Phe	22,60	46,15
An	1,48	4,54

3-Me-Phe	3.50	9.56
2-Me-Phe	5.11	12.91
1-Me-Phe	2.34	6.80
4-Me-Phe	3.48	7.91
3,6DMP	0.69	1.53
2,6DMP	0.84	2.11
2,7DMP	0.67	1.44
1,3/2,10/3,9/3,10DMP	1.86	4.69
1,6/2,9DMP	1.05	3.07
Fluo	12.08	13.54
1,7DMP	0.93	1.95
2,3DMP	0.78	1.23
1,9/4,9DMP	0.36	1.39
1,8DMP	0.26	0.85
Py	2.02	8.70
Me-202	0.58	1.41
Me-202	0.11	0.99
Me-202	0.11	0.99
4H-CY	1.18	1.73
B[a]A	1.12	2.70
Chr/T	5.14	2.52
Me-Chr	0.58	0.51
BbF	4.39	1.35
BkF	3.86	0.34
Bb[k]F	1.24	0.17
BeP	2.09	0.85
BaP	0.91	0.57
Per	2.26	0.24
Anthr	0.88	0.18
IP	2.04	0.47
BghiP	2.05	0.92
Cor	0.26	0.08
ΣΠΑΥ (ng m ⁻³)	99,89	155,51

Πίνακας 7.1-6 Συγκεντρώσεις (ng m⁻³) των ΠΑΥ στον άμεσο περιβάλλοντα εξωτερικό χώρο του κτιρίου κατά την διάρκεια της πρώτης και δεύτερης δειγματοληψίας

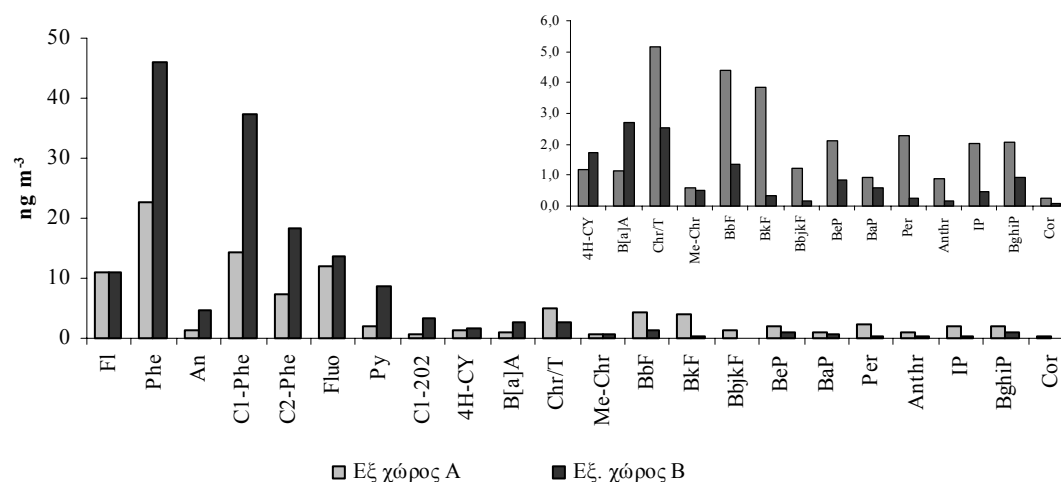
Στα δείγματα του εξωτερικού χώρου παρατηρήθηκε παρόμοια εποχιακή συμπεριφορά με αυτά του εσωτερικού. Στα δείγματα που συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια της δεύτερης δειγματοληψίας (Ιούνιος 2003), οι συγκεντρώσεις των μελών μικρότερου μοριακού βάρους παρουσίασαν αύξηση σε σύγκριση με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις της πρώτης δειγματοληψίας (Μάρτιος 2003), ενώ αντίθετα οι συγκεντρώσεις των μελών μεγαλύτερου μοριακού βάρους (>228) παρουσίασαν μείωση. Στο σχήμα 7.1-5 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ που προσδιορίστηκαν στον εξωτερικό χώρο και στις δύο δειγματοληψίες.

Οι διαφορές αυτές οφείλονται στους εξής λόγους:

α) κατά τη δεύτερη δειγματοληψία δεν χρησιμοποιήθηκε φίλτρο GFF για τη συλλογή της σωματιδιακής και υπήρξε υποεκτίμηση των συγκεντρώσεων των μελών εκείνων που βρίσκονται κυρίως στη σωματιδιακή φάση (5-7 αρωματικοί δακτύλιοι),

β) η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ των δύο δειγματοληψιών, οι αυξημένες πηγές εκπομπές σωματιδιακών ΠΑΥ και η μειωμένη φωτοαποδόμηση κατά τη διάρκεια της άνοιξης, επηρέασε τις συγκεντρώσεις, παρόμοια όπως αναφέρθηκε στην περίπτωση των ΠΑΥ στους εσωτερικούς χώρους και

γ) το σημείο συλλογής του δείγματος ήταν διαφορετικό στις δύο δειγματοληψίες. Στην πρώτη ο δειγματολήπτης τοποθετήθηκε έξω από τον πέμπτο όροφο του κτιρίου, ενώ στην δεύτερη σε χαμηλότερο ύψος (ύψος 3^{ου} ορόφου) και κοντύτερα σε κεντρική οδική αρτηρία. Είναι γνωστό ότι η ατμόσφαιρα των μεγάλων αστικών κέντρων παρουσιάζει σημαντική ανομοιογένεια με αποτέλεσμα το σημείο της δειγματοληψίας να επηρεάζει τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των ΠΑΥ που μετρώνται (Grimmer et al., 1983).



Σχήμα 7.1-5 Συγκεντρώσεις των ΠΑΥ (ng m⁻³) στον άμεσο περιβάλλοντα εξωτερικό χώρο του κτιρίου όπως προσδιορίστηκαν στην πρώτη και δεύτερη δειγματοληψία

Οι συγκεντρώσεις του εξωτερικού χώρου που προσδιορίστηκαν στη μελέτη αυτή συγκρίθηκαν με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις που έχουν προσδιορισθεί σε άλλες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε περιοχή της Αθήνας, στην πόλη του Ηρακλείου και σε άλλες αστικές περιοχές του κόσμου (πίνακας 7.1-7).

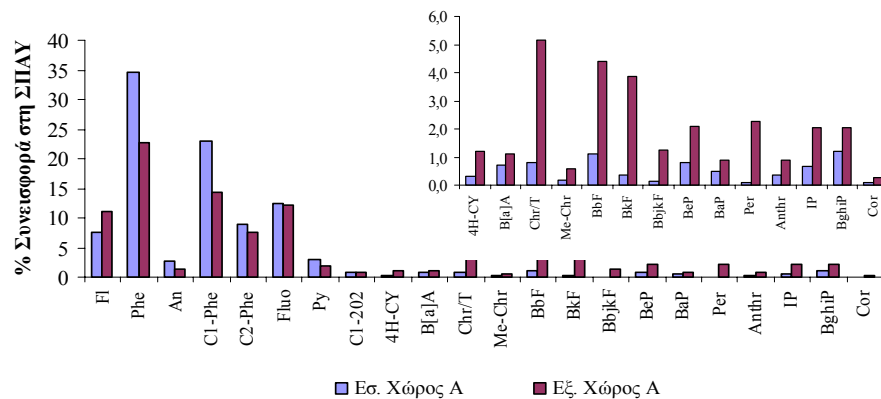
Στον πίνακα αυτό φαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων ΠΑΥ που προσδιορίστηκαν στην παρούσα εργασία ήταν παρόμοιες με αυτές που προσδιορίστηκαν σε άλλα αστικά κέντρα, όπως το Ηράκλειο και το Manchester, αλλά μεγαλύτερες από τις συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στην περιοχή του Θησειού στην Αθήνα, το 2000 (Mandalakis et al., 2002). Ωστόσο στη συγκεκριμένη μελέτη, το σημείο δειγματοληψίας ήταν σε μεγάλη απόσταση από σημαντικές οδικές αρτηρίες, γεγονός που μπορεί να εξηγήσει τις μικρότερες συγκεντρώσεις. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, στα μεγάλα αστικά κέντρα το σημείο της δειγματοληψίας επηρεάζει σημαντικά τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των ΠΑΥ που μετρώνται.

	Phe	An	Fluo	Py	Chr/Tri	BaP	IP	Αναφορά
Σύνταγμα, Αθήνα, Ανοιξη 2003	22,60	1,48	12,08	2,02	5,14	0,91	2,04	Παρούσα εργασία
Σύνταγμα, Αθήνα, Καλοκαίρι 2003	46,15	4,54	13,54	8,70	2,52	0,57	0,47	Παρούσα εργασία
Θησείο, Αθήνα 2000	6,5	1,03	3,0	2,1	1,0	0,2	0,5	Mandalakis et al., 2002
Ηράκλειο, 2000-2002	20,0	3,33	6,50	6,56	3,10	1,16	2,46	Τσαπάκης, 2003
Shimizu, Ιαπωνία, καλοκαίρι, 1999	24	0,93	3,2	2,3	0,47	0,3	0,43	Ohura et al., 2004
Shimizu, Ιαπωνία, χειμώνας 1999	8,9	0,39	1,7	1,5	0,87	0,51	0,71	Ohura et al., 2004
Elizabeth, Η.Π.Α. 1999-2000	26,20	1,12	4,68	3,47	0,40	0,18	0,59	Naumova et al., 2002
Manchester, UK (1991)	50,4	5,0	17,7	11,5	4,3	1,2		Halsall et al., 1993

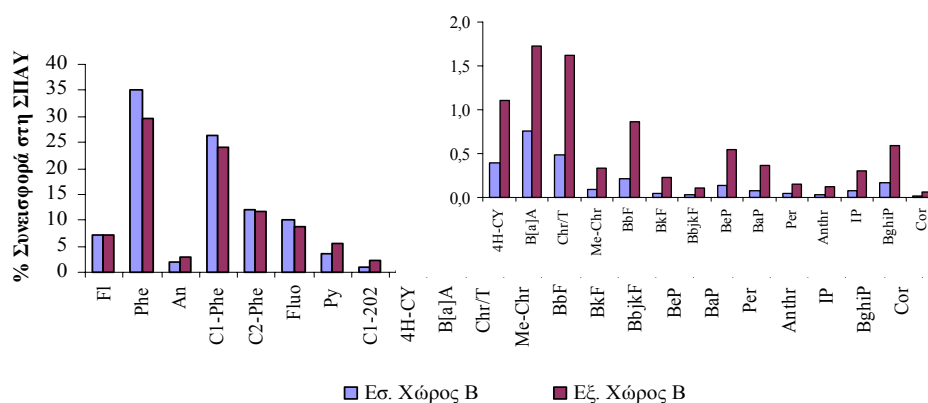
Πίνακας 7.1-7 Συγκεντρώσεις ($ng\ m^{-3}$) επιλεγμένων ΠΑΥ (σωματιδιακή και αέρια φάση) σε διάφορες αστικές περιοχές του κόσμου

7.1.6 Σύγκριση εσωτερικού-εξωτερικού χώρου

Στο σχήμα 7.1-6 παρουσιάζεται η μέση συνεισφορά κάθε μέλους στη συνολική ποσότητα των ΠΑΥ που προσδιορίστηκε κατά την πρώτη δειγματοληψία και η αντίστοιχη συνεισφορά στο δείγμα του εξωτερικού χώρου. Το ίδιο γράφημα για τη δεύτερη δειγματοληψία παρουσιάζεται στο σχήμα 7.1-7.



Σχήμα 7.1-6 Επί τοις εκατό συνεισφορά κάθε μέλους στη ΣΠΑΥ κατά την πρώτη δειγματοληψία στον εσωτερικό και εξωτερικό χώρο



Σχήμα 7.1-7 Επί τοις εκατό συνεισφορά κάθε μέλους στη ΣΠΑΥ στον εσωτερικό και εξωτερικό χώρο κατά τη δεύτερη δειγματοληψία.

Τόσο κατά την πρώτη όσο και κατά τη δεύτερη δειγματοληψία τα μέλη μικρού μοριακού βάρους (<228) είχαν μεγαλύτερη συνεισφορά στη ΣΠΑΥ στους εσωτερικούς χώρους, ενώ τα μέλη μεγαλύτερου μοριακού βάρους (5-7 δακτύλιοι) συνεισέφεραν σε μεγαλύτερο ποσοστό στη ΣΠΑΥ του εξωτερικού χώρου.

7.1.7 Σύγκριση του λόγου I/O

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, ο λόγος εσωτερικής/εξωτερικής συγκέντρωσης (indoor/outdoor concentration, I/O) μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης για την διάκριση μεταξύ των εσωτερικών και των εξωτερικών πηγών που συνεισφέρουν στις συγκεντρώσεις των ΠΑΥ σε εσωτερικούς χώρους (Li and Ro, 2000; Naumova et al., 2002; Ohura et al., 2004).

Αν ως κριτήριο για το διαχωρισμό μεταξύ εσωτερικών και εξωτερικών πηγών χρησιμοποιηθεί η τιμή της μονάδας -παρόμοια όπως έκαναν οι Naumova et al., (2002), και οι Ohura et al., (2004)- τότε τιμές του λόγου μεγαλύτερες της μονάδας αποτελούν ένδειξη ότι οι πηγές στο εσωτερικό του κτιρίου συνεισφέρουν σημαντικά στους ΠΑΥ των εσωτερικών χώρων, ενώ απουσία ισχυρών εσωτερικών πηγών ο λόγος αυτός αναμένεται να παίρνει τιμές πλησίον ή χαμηλότερες της μονάδας.

Έτσι έγινε υπολογισμός του λόγου I/O για κάθε μέλος ξεχωριστά και στις δύο δειγματοληψίες. Για την ορθότερη εκτίμηση του λόγου, στον αριθμητή χρησιμοποιήθηκαν οι συγκεντρώσεις του εσωτερικού χώρου που βρίσκονταν πλησιέστερα στο σημείο της δειγματοληψίας του εξωτερικού χώρου και όχι η μέση συγκέντρωση του κτιρίου. Δηλαδή στην πρώτη δειγματοληψία ως εσωτερικός χώρος

χρησιμοποιήθηκε ο χώρος του 5^{ου} ορόφου και στην δεύτερη ο χώρος του 3^{ου}. Στον πίνακα 7.1-8 παρουσιάζονται οι τιμές του λόγου που υπολογίστηκαν σε κάθε περίπτωση.

		Α' Δειγματοληψία	Β' Δειγματοληψία
3-δακτύλιοι	Fl	1,40	3,14
	Phe	2,26	1,83
	An	1,26	1,34
	C1-Phe	2,77	2,09
	C2-Phe	1,63	2,26
4-δακτύλιοι	Fluo	1,46	1,71
	Py	1,56	1,14
	C1-202	1,66	0,95
	4H-CY	0,15	0,85
	B[a]A	0,71	0,92
	Chr/T	0,18	0,60
	Me-Chr	0,16	0,67
5-δακτύλιοι	BbF	0,36	0,32
	BkF	0,10	0,32
	BbjkF	0,12	0,24
	BeP	0,37	0,35
	BaP	0,39	0,38
6-δακτύλιοι	Per	0,03	0,27
	Anthr	0,44	0,44
	IP	0,33	0,36
7-δακτύλιοι	BghiP	0,47	0,39
	Cor	0,36	0,51

Πίνακας 7.1-8 Τιμές του λόγου I/O για την πρώτη και δεύτερη δειγματοληψία

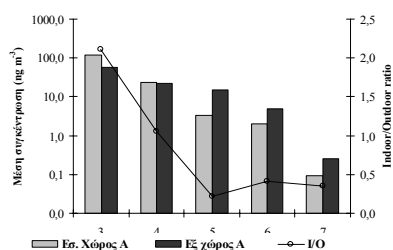
Οι μεγαλύτερες τιμές του λόγου I/O παρατηρήθηκαν για τους ΠΑΥ χαμηλού μοριακού βάρους. Το γεγονός αυτό έχει αναφερθεί και σε άλλες μελέτες (Naumova et al, 2002; Mitra and Ray, 1995; Li and Ro, 2000). Οι συγκεντρώσεις στον εσωτερικό χώρο του κτιρίου των μελών αυτών (τα οποία βρίσκονται κυρίως στην αέρια φάση), δηλαδή του φαινανθρενίου και των μεθυλιωμένων παραγώγων του (3 δακτύλιοι) και του φλουορανθενίου (4 δακτύλιοι), ήταν υψηλότερες από τις αντίστοιχες στον εξωτερικό χώρο. Ο μέσος όρος της τιμής του λόγου I/O για τα ΠΑΥ αυτά ήταν μεγαλύτερος της μονάδας (1,80 και 2,06 για την πρώτη και δεύτερη δειγματοληψία αντίστοιχα). Το γεγονός αυτό υποδηλώνει **ότι οι συγκεντρώσεις των ενώσεων αυτών στον εσωτερικό χώρο ουσιαστικά καθορίζονται από εσωτερικές πηγές.**

Αντίθετα για τα μέλη με 4 δακτυλίους: Py, C₁-202, 4H-CY, Ba[A], Chr/T και Me-Chr, τα οποία κατανέμονται μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης, η τιμή του λόγου I/O ήταν μικρότερη. Οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ αυτών στο εσωτερικό του κτιρίου ήταν συνήθως πλησίον ή μικρότερες των αντίστοιχων εξωτερικών. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει **ότι οι εσωτερικές πηγές δεν συνεισφέρουν σημαντικά στις συγκεντρώσεις των ενώσεων αυτών στον εσωτερικό χώρο.**

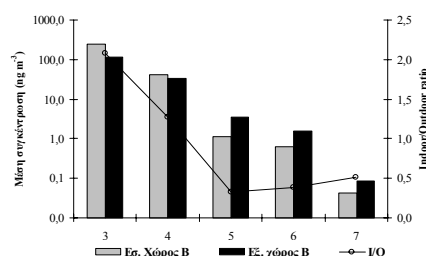
Τέλος, οι μικρότερες τιμές του λόγου I/O παρατηρήθηκαν για τους ΠΑΥ υψηλού μοριακού βάρους, με 5 έως 7 δακτυλίους. Η μέση τιμή του λόγου κατά την πρώτη και δεύτερη δειγματοληψία ήταν 0,30 και 0,36 αντίστοιχα, γεγονός που υποδηλώνει ότι **οι συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων μελών στο εσωτερικό του κτιρίου ουσιαστικά καθορίζονται από εξωτερικές πηγές.**

Τα παραπάνω βρίσκονται σε συμφωνία με άλλες μελέτες σε εσωτερικούς χώρους (Naumova et al., 2002). Τα αποτελέσματα αυτά απεικονίζονται καλύτερα στο σχήμα 7.1-8α και β, όπου παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στον εξωτερικό χώρο και τον αντίστοιχο εσωτερικό, ομαδοποιημένες με βάση των αριθμό των αρωματικών δακτυλίων τους, καθώς και η τιμή του λόγου I/O, για την πρώτη και δεύτερη δειγματοληψία αντίστοιχα.

α.



β.



Σχήμα 7.1-8. Συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στον εξωτερικό χώρο και στον αντίστοιχο εσωτερικό χώρο, ομαδοποιημένες σύμφωνα με τον αριθμό των αρωματικών δακτυλίων και τιμές του λόγου I/O κατά την πρώτη και δεύτερη δειγματοληψία αντίστοιχα.

7.1.8 Διαγνωστικοί λόγοι και εκτίμηση πηγών

Οι λόγοι των συγκεντρώσεων επιλεγμένων μελών μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην εκτίμηση των πηγών προέλευσης των ΠΑΥ. Ωστόσο οι διαγνωστικοί λόγοι θα πρέπει να χρησιμοποιούνται με προσοχή πρώτον λόγω του μεγάλου εύρους των πηγών εκπομπής των ΠΑΥ και δεύτερον λόγω της διαφορετικής δραστηριότητας των διαφόρων μελών στις ατμοσφαιρικές συνθήκες.

Στην παρούσα εργασία η ταυτόχρονη ανάλυση σωματιδιακής και αέριας φάσης δεν επέτρεψε τον υπολογισμό των διαγνωστικών λόγων σε κάθε φάση ξεχωριστά. Έτσι δεν ήταν δυνατή η εκτίμηση των πηγών για τα μέλη που βρίσκονται στην αέρια φάση και για αυτά που βρίσκονται στη σωματιδιακή.

Στον πίνακα 7.1-9 παρουσιάζονται οι τιμές (εύρος και μέση τιμή) των διαγνωστικών λόγων των συγκεντρώσεων που προσδιορίστηκαν στους εσωτερικούς

χώρους του κτιρίου κατά την πρώτη δειγματοληψία και αφορούν τις συγκεντρώσεις στην αέρια και σωματιδιακή φάση. Για σύγκριση παρατίθενται οι αντίστοιχοι λόγοι που υπολογίστηκαν με τις συγκεντρώσεις των ΠΑΥ κατά τη δεύτερη δειγματοληψία, καθώς και οι τιμές των λόγων που έχουν προσδιορισθεί στον καπνό του τσιγάρου από τον Rogge και τους συνεργάτες του (1994). Για την αξιολόγηση των διαγνωστικών κριτηρίων χρησιμοποιήθηκαν οι συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν κατά τη πρώτη δειγματοληψία, επειδή η ανάλυση αφορούσε τη συνολική αέρια και σωματιδιακή φάση.

	Συνολική φάση Α' Δειγματοληψία	Β' Δειγματοληψία	Καπνός τσιγάρου (Rogge et al., 1994)
CPAHs/TPAHs	0,18-0,29 (0,22)	0,13-0,17 (0,16)	0,21
MpHe/PHe	0,70-1,21 (0,93)	0,83-1,41 (1,10)	<1,35
FI/FI+Py	0,65-0,87 (0,80)	0,65-0,78 (0,73)	0,48
IP/IP+BghiP	0,30-0,41 (0,36)	0,21-0,36 (0,31)	
BaA/(BaA+CT)	0,31-0,46 (0,38)	0,50-0,74 (0,60)	0,28

Πίνακας 7.1-9 Εύρος (μέση τιμή) των κυριότερων διαγνωστικών λόγων στην εσωτερική ατμόσφαιρα του κτιρίου

- Ο λόγος της συγκέντρωσης των εννέα κυριότερων μη υποκατεστημένων ΠΑΥ προς τη συνολική συγκέντρωση (CPAHs/TPAHs) είχε μέση τιμή 0,22 στην συνολική φάση και ήταν πολύ κοντά στην τιμή 0,21 που υπολογίστηκε στον καπνό του τσιγάρου (Rogge et al., 1994).
- Ο λόγος της συγκέντρωσης των μεθυλ-φαινανθρενίων προς τη συγκέντρωση του φαινανθρενίου (MPHe/PHe) κυμάνθηκε από 0,70 έως 1,21. Η αντίστοιχη τιμή που προσδιορίστηκε στον καπνό του τσιγάρου ήταν μικρότερη από 1,35.
- Επίσης η τιμή του λόγου [BaA/(BaA+CT)] κυμάνθηκε από 0,31 έως 0,46 και ήταν αρκετά κοντά με την τιμή 0,28 που αναφέρεται για τον καπνό του τσιγάρου.
- Η τιμή του λόγου FI/(FI+Py) κυμάνθηκε από 0,65 έως 0,87. Η τιμή αυτή ήταν αρκετά μεγαλύτερη από την τιμή 0,48 που έχει προσδιοριστεί στον καπνό του τσιγάρου. Στην περίπτωση αυτή θα πρέπει να εξεταστεί το ενδεχόμενο της ύπαρξης και άλλων πηγών που συνεισφέρουν στην υψηλή συγκέντρωση του φλουορανθενίου σε όλους του χώρους του κτιρίου και συνεπώς στην υψηλή τιμή του συγκεκριμένου διαγνωστικού λόγου.

- Τέλος, η μέση τιμή του λόγου $IP/(IP+BghiP)$, ήταν 0,36. Η τιμή αυτή συγκρινόμενη με τις αντίστοιχες τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, υποδεικνύει συνεισφορά από καύση diesel (Grimmer et al., 1983).

Από τα παραπάνω είναι σαφές ότι **η κύρια πηγή των ΠΑΥ με 3 αρωματικούς δακτυλίους στην εσωτερική ατμόσφαιρα του κτιρίου ήταν ο καπνός του τσιγάρου**. Αυτό ήταν αναμενόμενο, αφού στο συγκεκριμένο κτίριο δεν υπήρχαν οι άλλες εσωτερικές πηγές (θέρμανση, μαγείρεμα) που αναφέρονται σε εσωτερικούς χώρους.

Παρόμοιες τιμές των διαγνωστικών κριτηρίων (CPAHs/TPAHs, MPhe/Phe, και BaA/(BaA+CT)), παρατηρήθηκαν σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε εσωτερικούς χώρους και αφορούσαν την αέρια φάση των ενώσεων (Kavouras et al., 1998). Στη μελέτη αυτή, η παρουσία των μελών που βρίσκονταν στην αέρια φάση αποδόθηκε κύρια στον καπνό του τσιγάρου, ενώ η παρουσία των μελών που βρίσκονταν στη σωματιδιακή φάση αποδόθηκε σε διάφορες πηγές.

7.2 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΟΤΗΤΑΣ

7.2.1 Απορρόφηση καρκινογόνων ΠΑΥ μέσω της αναπνοής

Τα 8 μέλη των ΠΑΥ τα οποία σύμφωνα με την Υπηρεσία Περιβάλλοντος των Η.Π.Α., (USEPA, 1985), θεωρούνται ως καρκινογόνα ή πιθανά καρκινογόνα, είναι τα εξής: Βένζο[a]ανθρακένιο, Χρυσένιο/Τριφαινυλένιο, Βένζο[b]φλουορανθένιο, Βένζο[k]φλουορανθένιο, Βένζο[a]πυρένιο, Ίνδενο[1,2,3-cd]πυρένιο, Διβένζο-[a,h]ανθρακένιο και Βένζο[ghi]περυλένιο. Όλα τα παραπάνω μέλη -εκτός από το διβένζο[a,h]ανθρακένιο- προσδιορίστηκαν στην εσωτερική ατμόσφαιρα του κτιρίου και στις δύο δειγματοληψίες.

Για το λόγο αυτό έγινε εκτίμηση της πιθανής δόσης (potential dose) καρκινογόνων ΠΑΥ που προσλαμβάνει ένας μη καπνιστής εργαζόμενος στο κτίριο μέσω της αναπνευστικής οδού. Με βάση την εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε στην περίπτωση των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (παράγραφος 6.5.2),

$$\sum \text{έκθεση} = \left([C_{\text{εργασίας}} F_{\text{εργασίας}}] + [C_{\text{κατοικίας}} F_{\text{κατοικίας}}] + [C_{\text{Εξ.Χώρου}} F_{\text{Εξ.Χώρου}}] \right) R$$

και κάνοντας τις παρακάτω παραδοχές:

- ο ρυθμός αναπνοής ενός ατόμου είναι 20 m³/ημέρα,
- τα ποσοστά του χρόνου παραμονής του στο χώρο εργασίας, στον εξωτερικό χώρο και στο χώρο κατοικίας είναι 26%, 8,3% και 65,7% του 24ώρου αντίστοιχα,
- η βιοδιαθεσιμότητα των ΠΑΥ μέσω της εισπνοής είναι 100%,
- η μέση συγκέντρωση (αέρια και σωματιδιακή) των προαναφερόμενων μελών (εκτός του Διβένζο[a,h]ανθρακενίου το οποίο δεν ανιχνεύθηκε) στο κτίριο ήταν 8,23 ng m⁻³ και στον εξωτερικό χώρο ήταν 19,51 ng m⁻³ και
- η συγκέντρωση των καρκινογόνων ΠΑΥ σε κατοικίες χωρίς σημαντικές πηγές ΠΑΥ είναι 1 ng m⁻³ (Menzie et al., 1992).

υπολογίστηκε ότι η μέση πιθανή δόση καρκινογόνων ΠΑΥ που προσλαμβάνονται μέσω αναπνοής είναι 0,088 μg/ημέρα. Αν χρησιμοποιήσουμε τις μέσες τιμές πιθανής δόσης που προσλαμβάνονται μέσω των άλλων οδών πρόσληψης (τροφή, νερό και έδαφος), όπως αναφέρονται στη μελέτη των Menzie et al., (1992), τότε η

αναπνοή θα συνεισφέρει σε ποσοστό 2,8% στη συνολική πρόσληψη καρκινογόνων ΠΑΥ ημερησίως (πίνακας 7.2-1).

Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι η μέση ημερήσια ποσότητα καρκινογόνων ΠΑΥ που προσλαμβάνει ένα άτομο που καπνίζει ένα πακέτο άφιλτρα τσιγάρα την ημέρα, λόγω του κυρίου ρεύματος του καπνού του τσιγάρου, έχει υπολογιστεί ότι κυμαίνεται από 2 έως 5 µg/ημέρα (Menzie et al., 1992).

Πηγή ΠΑΥ	Μέση τιμή	
	Πρόσληψη (µg/ημέρα)	Ποσοστό % της συνολικής πρόσληψης
	Μη καπνιστές	
Τροφή	3	95,1
Ατμόσφαιρα	0,088	2,8
Νερό	0,006	0,2
Έδαφος	0,060	1,9
Συνολικά	3,154	100

Πίνακας 7.2-1 Σύγκριση της πιθανής δόσης καρκινογόνων ΠΑΥ μέσω διαφόρων οδών πρόσληψης

7.2.2 Αξιολόγηση επικινδυνότητας λόγω της παρουσίας των ΠΑΥ

Μεταξύ των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, το BaP είναι εκείνο που χρησιμοποιείται κατεξοχήν σαν δείκτης για την εκτίμηση της επικινδυνότητας στον άνθρωπο λόγω της ισχυρής ικανότητάς του να δρα ως καρκινογόνο. Η εκτίμηση της τοξικότητας κάθε πολυαρωματικού υδρογονάνθρακα σε ένα μίγμα ΠΑΥ είναι γενικά περίπλοκη. Μεταξύ των διάφορων μεθόδων που έχουν αναπτυχθεί υπάρχει η μέθοδος της χρήσης των συντελεστών ισοδύναμης τοξικότητας TEF σε σχέση με το BaP (παράγραφος 3.5). Στον πίνακα 7.2-2 παρουσιάζονται οι μέσες συγκεντρώσεις (ng m^{-3}) των πιο τοξικών μελών στο κτίριο, καθώς και οι συγκεντρώσεις των τοξικών ισοδύναμων BaP κατά την πρώτη και δεύτερη δειγματοληψία.

Όπως προκύπτει από τις τιμές των $\text{BaP}_{\text{equiv}}$ που υπολογίστηκαν στην παρούσα μελέτη, το BaP είναι εκείνο που συνεισφέρει περισσότερο στη συνολική συγκέντρωση τοξικών ισοδύναμων $\text{BaP}_{\text{equiv}}$. Η συνεισφορά αυτή αντιστοιχεί στο 56% και 30% της συνολικής ποσότητας $\text{BaP}_{\text{equiv}}$, στην πρώτη και δεύτερη δειγματοληψία αντίστοιχα. Αντίθετα, λόγω των μικρών συντελεστών τοξικής ισοδυναμίας, η συνεισφορά των τοξικών ΠΑΥ μικρού μοριακού βάρους στο $\text{BaP}_{\text{equiv}}$ είναι αρκετά μικρή, παρά το γεγονός ότι είναι οι αφθονότεροι στα δείγματα των εσωτερικών χώρων.

Μέλος	TEF (Nisbet and LaGoy, 1992)	Α΄ Δειγματοληψία		Β΄ Δειγματοληψία	
		Μέση Συγκέντρωση (ng m ⁻³)	BaP _{equiv}	Μέση Συγκέντρωση (ng m ⁻³)	BaP _{equiv}
Fluorene	0,001	11,63	0,0116	20,31	0,0203
Phenanthrene	0,001	53,83	0,0538	97,97	0,0980
Anthracene	0,01	4,41	0,0441	5,27	0,0527
Fluoranthene	0,001	19,10	0,0191	28,15	0,0282
Pyrene	0,001	4,41	0,0044	9,76	0,0098
Benzo[a]anthracene	0,1	1,10	0,1103	2,11	0,2106
Chrysene/triphenylene	0,01	1,22	0,0122	1,34	0,0134
Benzo[b]fluoranthrene	0,1	1,69	0,1691	0,57	0,0571
Benzo[k]fluoranthrene	0,1	0,56	0,0562	0,13	0,0134
Benzo[b/j/k]fluoranthrene	0,1	0,19	0,0195	0,07	0,0074
Benzo[a]pyrene	1	0,77	0,7702	0,23	0,2304
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0,1	1,02	0,1017	0,20	0,0196
Benzo[ghi]perylene	0,01	0,14	0,0014	0,04	0,0004
ΣΠΑΥ BaP_{equiv}			1,3735		0,7613

Πίνακας 7.2-2 Συγκεντρώσεις των τοξικότερων ΠΑΥ (ng m⁻³) και των τοξικών ισοδύναμων BaP στην ατμόσφαιρα του κτιρίου

Η συνολική συγκέντρωση των τοξικών ισοδύναμων BaP_{equiv} που υπολογίστηκε, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αξιολόγηση του κινδύνου εμφάνισης καρκίνου του πνεύμονα.

Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας έχει προτείνει την τιμή $8,7 \times 10^{-5}$ (ng m⁻³)⁻¹ ως την πιθανότητα κινδύνου εμφάνισης καρκίνου του πνεύμονα, λόγω έκθεσης σε ΠΑΥ για χρονικό διάστημα 70 ετών (WHO, 1987). Αυτό σημαίνει ότι εάν η ατμοσφαιρική συγκέντρωση των ΠΑΥ είναι 1 ng m⁻³ και η έκθεση διαρκέσει 70 χρόνια, τότε 8,7 στους 100.000 ανθρώπους θα εμφανίσουν καρκίνο του πνεύμονα.

Αν προσεγγίσουμε το θέμα όπως οι Ohura et al., (2004), η πιθανότητα εμφάνισης καρκίνου του πνεύμονα για τους εργαζόμενους στους χώρους του κτιρίου, για διάρκεια έκθεσης 70 χρόνια, με βάση την τιμή τοξικών ισοδυνάμων BaP που υπολογίστηκε για την πρώτη δειγματοληψία, είναι $1,1 \times 10^{-4}$. Το επίπεδο αυτό υπερβαίνει σημαντικά το επίπεδο 10^{-5} που έχει θεσπιστεί σύμφωνα με κριτήρια υγείας (Böstrom et al., 2002).

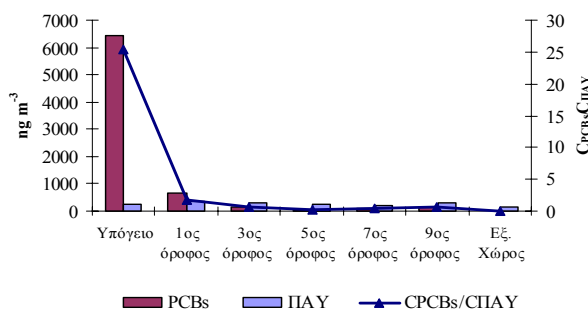
7.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ PCBs ΚΑΙ ΠΑΥ

Στη συνέχεια έγινε σύγκριση της συγκέντρωσης των PCBs και των ΠΑΥ που προσδιορίστηκαν στην ατμόσφαιρα του κτιρίου. Για το σκοπό αυτό, υπολογίστηκε ο λόγος της συγκέντρωσης των PCBs ως προς τη συγκέντρωση των ΠΑΥ ($C_{\text{PCBs}}/C_{\text{ΠΑΥ}}$). Στον πίνακα 7.3-1 παρουσιάζονται οι τιμές του λόγου αυτού και οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις για τη δεύτερη δειγματοληψία.

Σημείο δειγματοληψίας	Συγκέντρωση PCBs ng m	Συγκέντρωση ΠΑΥ ng m	Λόγος συγκέντρωσης (C)
Υπόγειο	6.413,32	252,32	25,42
1 ^{ος} όροφος	640,13	368,03	1,74
3 ^{ος} όροφος	173,81	288,30	0,60
Γραφείο Β	45,15	229,98	0,20
7 ^{ος} όροφος	78,35	207,48	0,38
9 ^{ος} όροφος	178,31	296,37	0,60
Εξωτερικός χώρος κτιρίου	12,21	155,51	0,08

Πίνακας 7.3-1 Λόγος της συγκέντρωσης των PCBs ως προς τη συγκέντρωση των ΠΑΥ στην εσωτερική ατμόσφαιρα του κτιρίου

Τα παραπάνω αποτελέσματα απεικονίζονται στο σχήμα 7.3-1.



Σχήμα 7.3-1 Συγκεντρώσεις PCBs και ΠΑΥ στους χώρους του κτιρίου (δεύτερη δειγματοληψία) και λόγος ($C_{\text{PCBs}}/C_{\text{ΠΑΥ}}$).

Όπως φαίνεται, ενώ η συγκέντρωση των ΠΑΥ δεν μεταβάλλεται ιδιαίτερα στους διάφορους χώρους του κτιρίου, η συγκέντρωση των PCBs μειώνεται σημαντικά προχωρώντας από το υπόγειο προς τα επάνω. Έτσι, ο λόγος ($C_{\text{PCBs}}/C_{\text{ΠΑΥ}}$) παίρνει τη μέγιστη τιμή του στο χώρο του υπογείου, ενώ προχωρώντας προς τους επάνω ορόφους του κτιρίου, η τιμή μειώνεται ανάλογα με την απόσταση από το υπόγειο.

Για σύγκριση των παραπάνω αποτελεσμάτων, υπολογίστηκε η τιμή του ίδιου λόγου σε αστικές και αγροτικές περιοχές στις οποίες δεν αναφερόταν σημαντική τοπική πηγή PCBs. Στον πίνακα 7.3-2 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις PCBs και ΠΑΥ, όπως προσδιορίστηκαν σε διάφορες μελέτες και η τιμή του λόγου που υπολογίστηκε.

	Συγκέντρωση PCBs ng m ⁻³	Συγκέντρωση ΠΑΥ ng m ⁻³	(C _{PCBs} /C _{ΠΑΥ})	Αναφορά
Θησείο, Αθήνα (2002)	0,346	26	0,013	Mandalakis et al., 2002
Φινοκαλιά, Κρήτη (2002)	0,070	14,49	0,005	Τσαπάκης, 2003; Μανδαλάκης, 2002
Stevenage, UK (1991)	0,380	73,2	0,005	Halsall et al., 1993
Αγροτική περιοχή, Green Bay (1988)	0,160	18,9	0,008	Cotham and Bidleman, 1995
Λονδίνο, UK (1991)	0,978	205,7	0,005	Halsall et al., 1993
Πεντέλη, Αθήνα, 2002	0,080	5,29	0,015	Mandalakis et al., 2002

Πίνακας 7.3-2 Λόγος της ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης των PCBs ως προς τη συγκέντρωση των ΠΑΥ σε διάφορες αστικές και απομακρυσμένες περιοχές και σχετικές αναφορές.

Όπως φαίνεται, η τιμή του λόγου (C_{PCBs}/C_{ΠΑΥ}) στις περιοχές αυτές κυμάνθηκε από 0,005 έως 0,015 και είναι μικρότερη κατά τρεις έως τέσσερις τάξεις μεγέθους από την αντίστοιχη τιμή που υπολογίστηκε για το υπόγειο του κτιρίου.

Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνει την παρουσία εσωτερικής πηγής εκπομπής PCBs μέσα στο χώρο των υπογείων και αποκλείει το ενδεχόμενο μεταφοράς τους από τον εξωτερικό χώρο και συγκέντρωσής τους σε υψηλά επίπεδα, λόγω κατάστασης ανεπαρκούς αερισμού.

7.4 ΠΑΥ ΣΤΙΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΤΟΥ ΚΤΙΡΙΟΥ

Η παρουσία των ΠΑΥ μελετήθηκε και στις εσωτερικές επιφάνειες του κτιρίου. Οι συγκεντρώσεις του συνόλου των ΠΑΥ στα επιφανειακά δείγματα κυμάνθηκαν από 231,18 έως 5.820,47 ng/m². Η μέση συγκέντρωση στο κύριο τμήμα του κτιρίου ήταν 2.560,22 ng/m². Στον πίνακα 7.4-1 παρουσιάζονται οι συνολικές συγκεντρώσεις σε κάθε όροφο.

	3ο Υπόγειο	2ο Υπόγειο	1ος όροφος	3ος όροφος	Γραφείο Β	6ος όροφος	7ος όροφος	9ος όροφος	Ασανσέρ
Συγκέντρωση n g / m ²	2813,28	3569,11	5820,47	3297,78	2495,87	231,18	519,65	3152,27	2404,30

Πίνακας 7.4-1 Συνολικές συγκεντρώσεις ΠΑΥ στις εσωτερικές επιφάνειες του κτιρίου

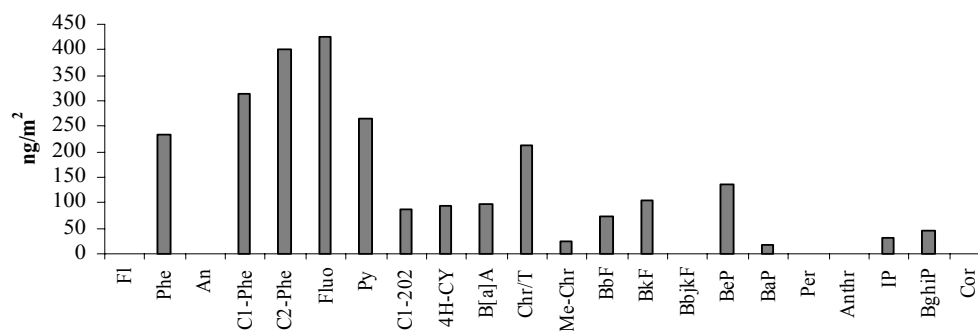
Η μέγιστη συγκέντρωση παρατηρήθηκε στον 1^ο όροφο του κτιρίου, ενώ η ελάχιστη στον 6^ο. Οι αναλυτικές συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στα επιφανειακά δείγματα παρουσιάζονται στον πίνακα 7.4-2

Μέλος	3ο υπόγειο	2ο υπόγειο	1ος όροφος	3ος όροφος	Γραφείο Β	6ος όροφος	7ος όροφος	9ος όροφος	Ασανσέρ
Phe	218,74	224,01	533,85	281,56	151,64	23,71	46,92	202,93	385,52
3-Me-Phe	122,61	57,61	124,00	54,89	14,78	7,99	9,03	94,40	131,38
2-Me-Phe	235,53	76,40	251,94	80,88	28,81	10,83	12,27	106,36	219,49
1-Me-Phe	218,32	60,60	146,16	48,81	21,09	8,29	8,88	64,36	161,76
4-Me-Phe	194,36	7,45	189,56	66,63	15,24	6,47	7,40	123,10	175,68
3,6DMP	14,53	21,08	45,01	23,72	33,25	3,99	4,53	39,45	41,08
2,6DMP	20,76	22,14	57,71	26,59	85,19	5,43	8,85	40,45	48,51
2,7DMP	25,36	21,23	54,54	25,72	47,46	4,56	7,13	51,03	49,87
1,3/2,10/3,9/3,10DMP	109,07	86,23	152,80	73,66	141,62	14,12	21,81	134,39	168,68
1,6/2,9DMP	54,58	57,12	106,86	47,72	92,75	7,52	12,66	108,90	92,52
Fluo	260,18	377,93	479,65	457,30	749,22	23,23	161,35	924,20	184,16
1,7DMP	39,93	34,85	74,22	37,70	89,34	6,34	11,43	73,36	67,01
2,3DMP	76,07	20,33	38,00	18,86	47,88	6,08	13,03	20,93	28,74
1,9/4,9DMP	0,00	35,85	49,31	26,66	36,34	2,57	8,35	77,16	40,35
1,8DMP	14,11	15,73	41,81	20,27	20,66	0,00	0,00	41,34	18,60
Py	143,30	232,30	425,49	327,27	557,58	25,23	71,25	261,37	182,71
Me-202	0,00	23,62	84,24	25,74	42,54	0,00	2,00	30,95	21,63
Me-202	17,43	23,02	92,34	26,26	34,06	4,16	4,55	28,50	22,77
Me-202	11,15	23,09	73,62	24,54	24,29	2,59	3,77	32,62	17,52
4H-CY	58,80	294,58	340,09	229,65	15,00	7,59	4,40	21,95	42,76
B[a]A	116,45	364,56	287,73	183,38	21,05	3,02	24,32	75,04	97,72
Chr/T	202,33	534,35	720,17	489,43	72,01	21,75	27,41	123,06	46,06
Me-Chr	24,06	75,91	47,21	45,50	25,08	2,84	8,95	22,06	11,73
BbF	121,62	256,75	219,67	86,92	48,88	9,37	10,94	84,37	45,23
BkF	110,61	134,93	441,96	198,51	13,62	3,88	4,55	61,44	19,34
BeP	196,67	286,70	449,66	289,46	27,67	8,07	8,83	96,05	62,19
BaP	0,00	0,00	61,46	0,00	11,88	0,00	0,00	37,68	21,27
IP	31,97	50,29	93,44	23,02	9,50	5,09	5,47	81,81	0,00
BghiP	174,73	150,46	137,98	57,09	17,45	6,45	8,10	93,04	0,00
ΣΠΑΥ (ng/m²)	2813,28	3569,11	5820,47	3297,78	2495,87	231,18	519,65	3152,27	2404,30

Πίνακας 7.4-2 Συγκεντρώσεις (ng/m²) των ΠΑΥ στις εσωτερικές επιφάνειες του κτιρίου

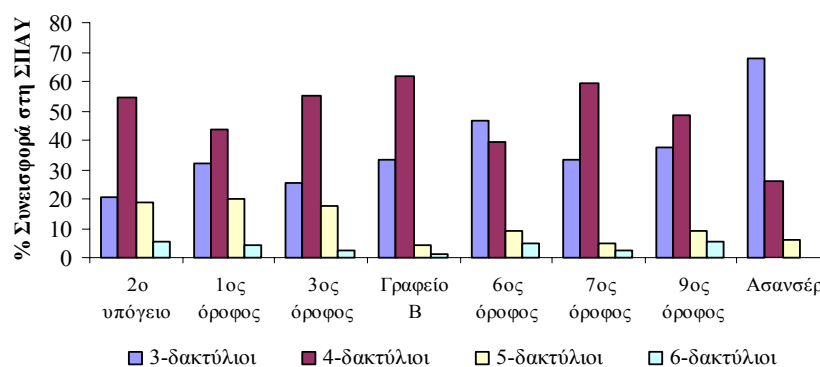
Στον πίνακα δεν παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις για τα: φλουορένιο, ρετένιο, βένζο[b,j,k]φλουορανθένιο, περυλένιο, ανθρανθένιο, διβένζο[a,h]ανθρακένιο και κορωνένιο, διότι τα μέλη αυτά δεν ανιχνεύθηκαν σε κανένα από τα επιφανειακά δείγματα.

Στο σχήμα 7.4-1 παρουσιάζονται οι μέσες συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στις επιφάνειες στο κύριο τμήμα του κτιρίου.



Σχήμα 7.4-1 Μέση συγκέντρωση (ng/m²) κάθε μέλους στις εσωτερικές επιφάνειες του κτιρίου

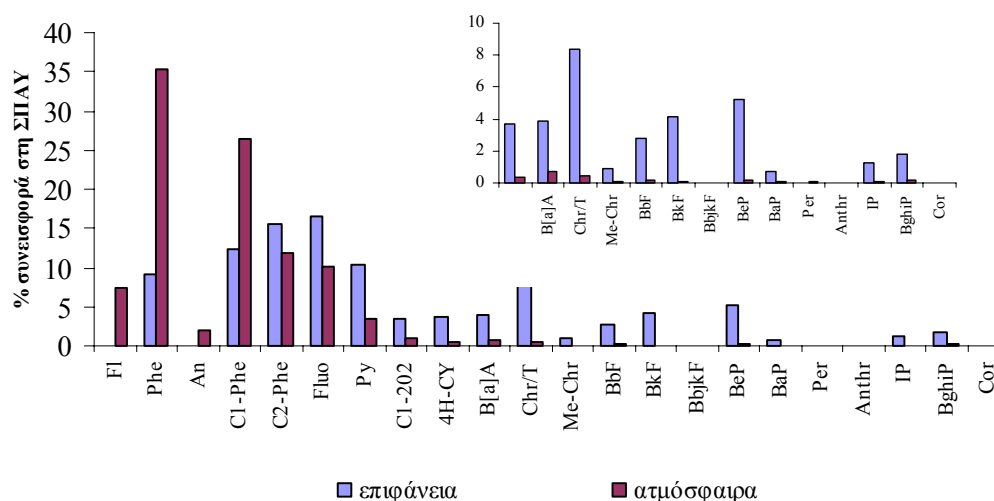
Όπως φαίνεται την μεγαλύτερη αφθονία την παρουσίασαν το φλουορανθένιο, το πυρένιο, το φαινανθρένιο και τα παράγωγά του, το βένζο[a]ανθρακένιο και το χρυσένιο. Στο σχήμα 7.4-2 παρουσιάζεται η επί τοις εκατό συνεισφορά των μελών ομαδοποιημένα σύμφωνα με τον αριθμό των αρωματικών δακτυλίων τους.



Σχήμα 7.4-2 Επί τοις εκατό συνεισφορά στη ΣΠΑΥ ανάλογα με τον αριθμό των αρωματικών δακτυλίων

Σε όλα τα δείγματα, με εξαίρεση το δείγμα που συλλέχθηκε στο ασανσέρ και στον 6^ο όροφο του κτιρίου, τα μέλη με 4 δακτυλίους είχαν τη μέγιστη συνεισφορά στη ΣΠΑΥ και ακολουθούσαν τα πιο πτητικά μέλη 3 δακτυλίων. Τα μεγαλύτερου μοριακού βάρους μέλη είχαν μικρότερη συνεισφορά.

Στο σχήμα 7.4-3 παρουσιάζεται η % συνεισφορά κάθε μέλους στη ΣΠΑΥ, τόσο στα επιφανειακά, όσο και στα ατμοσφαιρικά δείγματα.



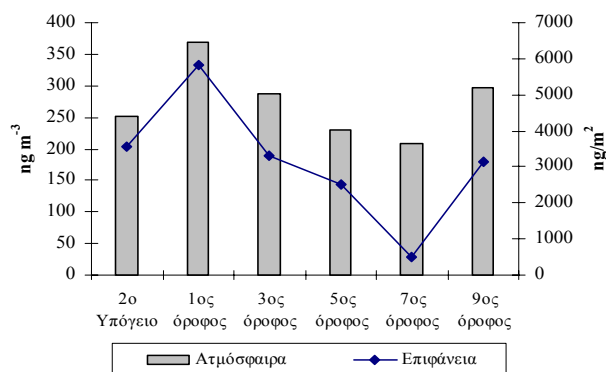
Σχήμα 7.4-3 Επί τοις εκατό συνεισφορά κάθε μέλους στη ΣΠΑΥ στα ατμοσφαιρικά και επιφανειακά δείγματα του κτιρίου

Στο διάγραμμα αυτό, φαίνεται ότι τα λιγότερο πτητικά μέλη (με 4 έως 6 δακτυλίους), συνεισφέρουν περισσότερο στη συνολική ποσότητα ΠΑΥ στα επιφανειακά δείγματα από ό,τι στα ατμοσφαιρικά. Αυτό δικαιολογείται αφενός, από τις μικρότερες τιμές της τάσης ατμών των συγκεκριμένων μελών, η οποία δεν ευνοεί την εξάτμισή τους από τις επιφάνειες και αφετέρου από την παρουσία τους στην ατμόσφαιρα, κυρίως στη σωματιδιακή φάση (ιδιαίτερα για τα μέλη με 5 και 6 δακτυλίους), η οποία ευνοεί την εναπόθεσή τους στις επιφάνειες.

Αντίθετα, τα πιο πτητικά μέλη με 3 δακτυλίους, λόγω των αυξημένων συγκεντρώσεών τους στην ατμόσφαιρα του κτιρίου (το φαινανθρένιο και τα παράγωγά του συνεισφέρουν σε ποσοστό 74% στην ατμοσφαιρική συγκέντρωση των ΠΑΥ), παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις και στις επιφάνειες, αλλά σαφώς μικρότερη συνεισφορά από ό,τι στην ατμόσφαιρα. Το αντίστοιχο ποσοστό συνεισφοράς στη ΣΠΑΥ είναι μόλις 37%. Η αυξημένη πτητικότητα αυτών των μελών και η παρουσία τους στην ατμόσφαιρα κυρίως στην αέρια φάση, είναι πιθανώς ο καθοριστικός παράγοντας που προκαλεί μείωση της συνεισφοράς τους στη ΣΠΑΥ των επιφανειακών δειγμάτων.

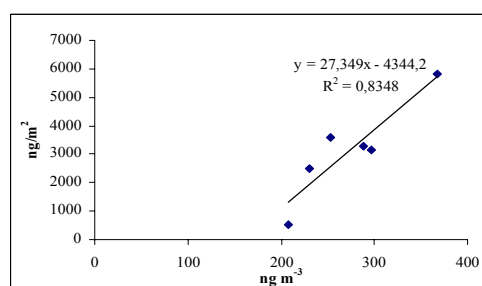
Στο σχήμα 7.4-4 παρουσιάζεται η συσχέτιση των ατμοσφαιρικών δειγμάτων με τα δείγματα των επιφανειών που συλλέχθηκαν στους ίδιους χώρους του κτιρίου.

Στο διάγραμμα αυτό η συγκέντρωση των ατμοσφαιρικών δειγμάτων εκφράστηκε σε ng m^{-3} και αυτή των δειγμάτων της επιφάνειας σε ng/m^2 .



Σχήμα 7.4-4 Συγκέντρωση ΠΑΥ σε ατμόσφαιρα και επιφάνειες

Φαίνεται σαφώς ότι υπάρχει συσχέτιση μεταξύ των ΠΑΥ που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα του κτιρίου και στις επιφάνειές του. Η συσχέτιση της συνολικής ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης των ΠΑΥ στους χώρους του κτιρίου, κατά τη δεύτερη δειγματοληψία με τη συνολική συγκέντρωση των ΠΑΥ στις επιφάνειες των αντίστοιχων χώρων του κτιρίου παρουσιάζεται στο σχήμα 7.4-5. Παρατηρήθηκε ισχυρή συσχέτιση ($R^2=0,83$, $p=0,01$) μεταξύ της συγκέντρωσης των ΠΑΥ στις επιφάνειες και της συγκέντρωσής τους στην ατμόσφαιρα του κτιρίου, υποδεικνύοντας ότι και για αυτήν την κατηγορία ενώσεων, οι επιφάνειες δρουν ως δευτερογενείς πηγές εκπομπής στην ατμόσφαιρα.



Σχήμα 7.4-5 Συσχέτιση συνολικής συγκέντρωσης ΠΑΥ σε εσωτερική ατμόσφαιρα και επιφάνειες

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

8 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα Πολυχλωριωμένα Διφαινύλια (PCBs) αποτελούν μία σημαντική κατηγορία ρυπαντών της ατμόσφαιρας εσωτερικών χώρων. Οι συγκεντρώσεις των ενώσεων αυτών είναι γενικά υψηλότερες στους εσωτερικούς από ό,τι στους εξωτερικούς χώρους, τουλάχιστον κατά μία τάξη μεγέθους (MacLeod, 1981; WHO, 2000) και οφείλονται κατά κύριο λόγο σε πηγές που βρίσκονται μέσα στο κτίριο (Vorhees et al., 1997). Στο κτίριο που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία, η ύπαρξη ηλεκτρικού εξοπλισμού που λειτουργούσε με εμπορικό μίγμα PCBs, προκάλεσε αυξημένες συγκεντρώσεις σε όλους τους χώρους του κτιρίου, από το 3^ο υπόγειο έως και τον 9^ο όροφο.

Τα βασικότερα συμπεράσματα της παρούσας εργασίας είναι τα ακόλουθα:

8.1 ΠΟΛΥΧΛΩΡΙΩΜΕΝΑ ΔΙΦΑΙΝΥΛΙΑ

8.1.1 Πριν την απομάκρυνση του ηλεκτρικού εξοπλισμού

1. Το κτίριο είναι ρυπασμένο από PCBs λόγω της λειτουργίας του παλαιού ηλεκτρικού εξοπλισμού στους χώρους των υπογείων.
2. Οι συγκεντρώσεις στο χώρο που βρίσκονταν ο ηλεκτρικός εξοπλισμός και ενώ ήταν σε λειτουργία, κυμαίνονταν μεταξύ 2,37 ως 2,95 $\mu\text{g m}^{-3}$ και είναι από τις υψηλότερες που έχουν μετρηθεί σε εσωτερικούς μη-βιομηχανικούς χώρους.
3. Η στατιστική σύγκριση σε επίπεδο μελών έδειξε με σημαντική πιθανότητα ότι το εμπορικό μίγμα που χρησιμοποιήθηκε στον ηλεκτρικό εξοπλισμό ήταν το Clophen A60 ή το Aroclor 1260. Και τα δύο ήταν μίγματα έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε χλώριο και χρησιμοποιήθηκαν ευρύτατα σε μετασχηματιστές.
4. Η σημαντική ομοιότητα της κατανομής των ομόλογων ομάδων στους διάφορους εσωτερικούς χώρους του κτιρίου, καθώς και στον άμεσα περιβάλλοντα εξωτερικό χώρο, υποδεικνύει ότι τα PCBs στους προαναφερόμενους χώρους είχαν κοινή προέλευση. Συνεπώς η εκπομπή PCBs από τον ηλεκτρικό εξοπλισμό έφθανε μέχρι και τους υψηλότερους ορόφους του κτιρίου και ρύπαινε τόσο αυτούς, όσο και τον άμεσο

περιβάλλοντα εξωτερικό χώρο. Η διάχυση των PCBs από τους χώρους των υπογείων στο υπόλοιπο τμήμα του κτιρίου συνέβαινε μέσω του κλιμακοστασίου.

5. Σε μεγαλύτερη αναλογία στην ατμόσφαιρα του κτιρίου βρίσκονται τα μέλη που περιέχουν πέντε και έξι άτομα χλωρίου στη χημική τους δομή και είναι αυτά που θεωρούνται ως τα πλέον τοξικά και ανθεκτικά στην αποδόμηση.
6. Τα επίπεδα των συγκεντρώσεων στο κύριο τμήμα του κτιρίου κυμαίνονται από 0,08 ως 0,26 $\mu\text{g m}^{-3}$. Τα επίπεδα αυτά είναι από 244 ως 746 φορές υψηλότερα από τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των PCBs που μετρήθηκαν πρόσφατα στην ατμόσφαιρα διαφόρων περιοχών της Αθήνας, και μπορούν να χαρακτηρίσουν το κτίριο ρυπασμένο.
7. Τα επίπεδα των συγκεντρώσεων που μετρήθηκαν στην ατμόσφαιρα στο κύριο τμήμα του κτιρίου είναι χαμηλότερα από τις τιμές των 0,30 $\mu\text{g m}^{-3}$ και 6,00 $\mu\text{g m}^{-3}$ που δίνουν αντίστοιχα ως επιθυμητές η γερμανική και η ελβετική νομοθεσία για εσωτερικούς μη-βιομηχανικούς χώρους. Αντίθετα στο χώρο όπου βρίσκονταν οι μετασχηματιστές, η συγκέντρωση ήταν πάνω από την τιμή 0,30 $\mu\text{g m}^{-3}$ που έχει θεσπιστεί από την γερμανική νομοθεσία.

8.1.2 Μετά την απομάκρυνση του ηλεκτρικού εξοπλισμού

1. Η απομάκρυνση του ηλεκτρικού εξοπλισμού από τους χώρους των υπογείων δεν επέφερε άμεση σημαντική μείωση των συγκεντρώσεων στο κτίριο, αφού οι τιμές τους στο κύριο τμήμα του κτιρίου κυμάνθηκαν 0,045-0,640 $\mu\text{g m}^{-3}$.
2. Η μείωση της συγκέντρωσης (όπου παρατηρήθηκε) ήταν αποτέλεσμα τόσο της απομάκρυνσης των μετασχηματιστών, όσο και του αερισμού των χώρων. Η αντίδραση των PCBs με τις ρίζες OH, δεν φάνηκε να επιφέρει σημαντική μείωση των συγκεντρώσεών τους στους χώρους του κτιρίου.
3. Οι προσροφημένες στις επιφάνειες του χώρου ποσότητες PCBs καθορίζουν σε σημαντικό βαθμό την ατμοσφαιρική συγκέντρωση των ενώσεων αυτών, μέσω της διαδικασίας της εκρόφησης και της

επαναιώρησης των PCBs. Η διαδικασία αυτή, η οποία είναι εντονότερη για τα μικρότερου βαθμού χλωρίωσης μέλη, διατηρεί τα επίπεδα των συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα των εσωτερικών χώρων αυξημένα, ακόμη και μετά την απομάκρυνση της πρωτογενούς πηγής εκπομπής.

4. Οι δευτερογενείς πηγές καθορίζουν σε μεγαλύτερο βαθμό τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των PCBs στους χώρους που βρίσκονται σε μεγαλύτερη απόσταση από το χώρο της πρωτογενούς πηγής.
5. Οι συγκεντρώσεις των PCBs στις επιφάνειες στο εσωτερικό του κτιρίου κυμάνθηκαν από 0,004 έως και 1,021 $\mu\text{g}/100\text{cm}^2$. Οι συγκεντρώσεις αυτές στο κύριο τμήμα του κτιρίου ήταν κάτω από το πιο συχνά αναφερόμενο στη βιβλιογραφία ασφαλές ανώτατο όριο των 0,5 $\mu\text{g}/100\text{cm}^2$. Μόνο στους χώρους του υπογείου η συγκέντρωση ήταν ανώτερη από το όριο αυτό.
6. Η σύγκριση των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων στους εσωτερικούς χώρους του κτιρίου, με τις συγκεντρώσεις των επιφανειακών δειγμάτων έδειξε ισχυρή συσχέτιση ($R^2=0,93$), επιβεβαιώνοντας ότι οι επιφάνειες του δρουν ως δευτερογενείς πηγές εκπομπής PCBs στο κτίριο.
7. Οι διαδικασίες εξυγίανσης του χώρου στον οποίο βρίσκονταν οι μετασχηματιστές, είχε ως άμεσο αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των PCBs στον συγκεκριμένο χώρο, λόγω εξάτμισης τους από τους τοίχους και τα πατώματα. Η συγκέντρωση στο χώρο αυτό ήταν 6,41 $\mu\text{g m}^{-3}$.
8. Η συγκέντρωση των PCBs στο στερεό υλικό που απομακρύνθηκε από το χώρο του υπογείου, ήταν πολύ υψηλή 1.171 $\mu\text{g g}^{-1}$. Η τιμή αποτελεί ένδειξη ότι η ρύπανση του χώρου ήταν μεγάλης χρονικής διάρκειας.
9. Ο μέσος όρος της ημερήσιας έκθεσης μέσω της αναπνευστικής οδού των εργαζομένων στο κτίριο είναι 1,01 $\mu\text{g PCBs}$ ανά άτομο. Οι εργαζόμενοι στο κτίριο εκτίθενται περίπου 49 φορές περισσότερο από κατοίκους της Αθήνας που δεν εργάζονται σε ρυπασμένο από PCBs χώρο.
10. Αν θεωρηθεί ότι η πρόσληψη των PCBs μέσω εισπνοής αποτελεί μία μόνο οδό εισόδου τους στον ανθρώπινο οργανισμό, τότε οι εργαζόμενοι στο κτίριο εκτιθέμενοι μόνο στον εργασιακό τους χώρο υπερβαίνουν τα

ανώτατα όρια ημερήσιας πρόσληψης μέσω διατροφής που έχει θεσπίσει ο Καναδάς (0,10 µg PCBs/άτομο), σχεδόν υπερβαίνουν τα όρια που έχουν θεσπίσει οι Η.Π.Α. (0,10-1,90 µg PCBs/άτομο), αλλά όχι αυτά της Γερμανίας (6,40 µg PCBs/άτομο).

11. Η έκθεση των εργαζομένων του κτιρίου μέσω της αφής με τις ρυπασμένες επιφάνειες υπολογίστηκε στα 0,07µg/ημέρα/άτομο και συνεισέφερε κατά 4,9% στη συνολική πρόσληψη PCBs (μέσω αναπνοής, αφής και διατροφής). Η αντίστοιχη συνεισφορά μέσω της αναπνευστικής οδού ήταν 71,1%.
12. Τα αποτελέσματα μελέτης που πραγματοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων 6 μελών PCBs στον ορό του αίματος εργαζομένων, έδειξαν ότι υπήρχε διαφοροποίηση (αύξηση) από το γενικό πληθυσμό σε ό,τι αφορά το μέλος 101, το οποίο ήταν από τα αφθονότερα που ανιχνεύθηκαν στην ατμόσφαιρα του κτιρίου στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.
13. Η συνολική πρόσληψη τοξικών ισοδυνάμων μέσω της αναπνοής για έναν εργαζόμενο στο κτίριο υπολογίστηκε στα 8,02 pg/ημέρα και αποτελεί ποσοστό 12,9 % της συνολικής ποσότητας που προσλαμβάνεται μέσω διατροφής και εισπνοής.
14. Η σύγκριση των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων τοξικών ισοδυνάμων 5 ομοεπίπεδων μελών και των αντίστοιχων συγκεντρώσεων στον ορό του αίματος των εργαζομένων του κτιρίου έδειξε ότι υπήρχε ισχυρή συσχέτιση ($R^2 = 0,87$).

8.2 ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

Οι Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) είναι μία εξίσου σημαντική κατηγορία ρύπων της ατμόσφαιρας εσωτερικών χώρων. Στο εσωτερικό περιβάλλον του συγκεκριμένου κτιρίου η κύρια πηγή εκπομπής τους ήταν ο καπνός του τσιγάρου.

Πιο αναλυτικά τα συμπεράσματα που αφορούν την παρουσία των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα του κτιρίου είναι τα εξής:

1. Η συγκέντρωση των ΠΑΥ στην εσωτερική ατμόσφαιρα του κτιρίου κατά τη διάρκεια της πρώτης δειγματοληψίας, κυμάνθηκε από 127,18 ng m⁻³ έως 185,01 ng m⁻³, ενώ η μέση συγκέντρωση της ατμόσφαιρας στο κύριο τμήμα του κτιρίου ήταν 155,28 (SD=18,52) ng m⁻³.
2. Κατά τη δεύτερη δειγματοληψία, η συνολική συγκέντρωση των ΠΑΥ κυμάνθηκε από 207,48 ng m⁻³ έως 368,03 ng m⁻³, η μέση τιμή της συγκέντρωσης των ΠΑΥ στο κύριο τμήμα του κτιρίου ήταν 278,03 (SD=82,21) ng m⁻³.
3. Οι συγκεντρώσεις αυτές ήταν παρόμοιες με συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν σε κατοικίες καπνιστών στο Οχάιο της Καλιφόρνια (Chuang et al., 1991).
4. Το πιο άφθονο μέλος των ΠΑΥ που προσδιορίστηκε σε όλους τους χώρους ήταν το φαινανθρένιο και τα μεθυλιωμένα παράγωγά του.
5. Οι συνολικές συγκεντρώσεις των ΠΑΥ παρουσίασαν αύξηση κατά τη διάρκεια της δεύτερης δειγματοληψίας σε σύγκριση με την πρώτη. Η αύξηση οφειλόταν στα πιο πτητικά μέλη των ΠΑΥ. Η υψηλότερη θερμοκρασία ήταν πιθανώς ο κυριότερος παράγοντας που καθόρισε αυτήν την αύξηση.
6. Τα μέλη μικρού μοριακού βάρους (<228) υπερίσχυαν στο εσωτερικό του κτιρίου, ενώ τα μέλη μεγαλύτερου μοριακού βάρους (>252) με 5-7 δακτυλίους στον εξωτερικό χώρο.
7. Οι συγκεντρώσεις των μελών μικρότερου μοριακού βάρους στον εσωτερικό χώρο του κτιρίου καθορίζονται από εσωτερικές πηγές, ενώ οι συγκεντρώσεις των μελών μεγαλύτερου μοριακού βάρους στον εσωτερικό χώρο του κτιρίου ελέγχονται από εξωτερικές πηγές.
8. Η κυριότερη πηγή των αέριων ΠΑΥ στην εσωτερική ατμόσφαιρα του κτιρίου ήταν ο καπνός του τσιγάρου. Αυτό επιβεβαιώθηκε από τις τιμές του λόγου CPAHs/TPAHs (0,22) και την τιμή του λόγου [BaA/(BaA+Chr/T)] που ήταν (0,38). Οι τιμές αυτών των διαγνωστικών λόγων που δίνονται για τον καπνό του τσιγάρου είναι 0,21 και 0,28 αντίστοιχα (Rogge et al., 1994).
9. Η μέση πιθανή δόση καρκινογόνων ΠΑΥ που προσλαμβάνει ένας μη-καπνιστής εργαζόμενος λόγω της οκτάωρης παραμονής του στο κτίριο μέσω της αναπνοής είναι 0,088 μg/ημέρα και αποτελεί το 2,8% της

συνολικής πιθανής δόσης που προσλαμβάνει μέσω τροφής, νερού και εδάφους. Συγκριτικά αναφέρουμε ότι η μέση ημερήσια ποσότητα καρκινογόνων ΠΑΥ που προσλαμβάνει ένα άτομο που καπνίζει ένα πακέτο άφιλτρα τσιγάρα την ημέρα, λόγω του κυρίου ρεύματος του καπνού του τσιγάρου, έχει υπολογιστεί ότι κυμαίνεται από 2 έως 5 $\mu\text{g}/\text{ημέρα}$.

10. Η σύγκριση των συγκεντρώσεων των ΠΑΥ σε ατμόσφαιρα και επιφάνειες έδειξε ισχυρή συσχέτιση ($R^2=0,83$) υποδεικνύοντας ότι οι επιφάνειες δρουν ως δευτερογενείς πηγές εκπομπής των ΠΑΥ στους χώρους του κτιρίου.
11. Στα δείγματα των επιφανειών τα μέλη με 4 δακτυλίους είχαν τη μέγιστη συνεισφορά στη ΣΠΑΥ και ακολουθούσαν τα πιο πτητικά μέλη 3 δακτυλίων. Τα μεγαλύτερου μοριακού βάρους μέλη είχαν μικρότερη συνεισφορά.
12. Η σύγκριση των συγκεντρώσεων των PCBs με τις συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στους ίδιους χώρους επιβεβαίωσε την παρουσία εσωτερικής πηγής εκπομπής PCBs μέσα στο χώρο των υπογείων και απέκλεισε το ενδεχόμενο της μεταφοράς τους από τον εξωτερικό χώρο και της συγκέντρωσής τους σε υψηλά επίπεδα, λόγω ανεπαρκούς αερισμού.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

9 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] <http://www.buildinggreen.com/elists/halpaper.cfm>

- Ahlborg, U.G., Becking, G.C., Birnbaum, L.S., Brouwer, A., Derks, H.J.G.M., Feeley, M., Golor, G., Hanberg, A., Larsen, J.C., Liem, A.K.D., Safe, S.H., Schlatter, C., Waern, F., Younes, M. and Yrjanheikki, E. (1994). Toxic Equivalence Factors for dioxin-like PCBs - *Report on WHO-ECEH and IPCS consultation*, December 1993, *Chemosphere* 28, 1049-1067.
- Alcock, R.E., Halsall, C.J., Harris C.A., Johnston, A.E., Lead, W.A., Sanders, G. and Jones, K.C. (1994). Contamination of Environmental Samples Prepared for PCB Analysis. *Environmental Science and Technology* 28, 1838-1842
- AMAP. AMAP Assessment Report: Arctic Pollution Issues. Arctic Monitoring and Assessment Program (AMAP), Oslo, Norway, 1998, xii+ 859 pp.
- Anderson, P.N. and Hites, R.A. (1996). OH Radical Reactions: the major removal pathway for polychlorinated biphenyls from the atmosphere. *Environmental Science and Technology* 30, 1756-1763.
- Atkinson, R. (1987b). Estimation of OH radical reaction rate constants and atmospheric lifetimes for Polychlorobiphenyls, Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans. *Environmental Science and Technology* 21, 305-307.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 1990. *Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Acenaphthene, Acenaphthylene, Anthracene, Benzo(a)anthracene, Benzo(a)pyrene, Benzo(b)fluoranthene, Benzo(g,i,h)perylene, Benzo(k)fluoranthene, Chrysene, Dibenzo(a,h)anthracene, Fluoranthene, Fluorene, Indeno(1,2,3-c,d)pyrene, Phenanthrene, Pyrene*. Prepared by Clement International Corporation, under Contract No. 205-88-0608. ATSDR/TP-90-20.
- Balfanz, E., Fuchs, J. and Kieper, H. (1993). Sampling and analysis of Polychlorinated Biphenyls (PCB) in indoor air due to permanently elastic sealants. *Chemosphere* 26, 871-880.
- Ballschmiter, K. and Zell, M. (1980). Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography. Composition of technical Aroclor – and Clophen-mixtures. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 302, 20-31.
- Bamford, H.A., Poster, D.L., Baker, J.E., (2000). Henry's law constants of polychlorinated biphenyls congeners and their variation with temperature. *Journal of Chemical and Engineering Data* 49, 1069-1074.

- Bennett, D.H. and Furtaw, E.J. (2004). Fugacity-Based Indoor Residential Pesticide Fate Model. *Environmental Science and Technology* 38, 2142-2152.
- Benthe, C., Heinzow, B., Jessen, H., Mohr, S. and Rotard W. (1992). Polychlorinated Biphenyls. Indoor air contamination due to Thiokol-rubber sealants in an Office Building. *Chemosphere* 25, 1481-1486.
- Bletchly, J.D., (1984). Polychlorinated biphenyls: Production, current use and possible rate of future disposal in OECD member countries. In: *Proceedings of PCB seminar*, ed. by M.C. Baroos, H. Koemann and R. Visser, 343-72. The Netherlands, Ministry of Housing, Physical Planning and Environment.
- Boström, C.E., Gerde, P., Hanberg, A., Jernström, B., Jahansson, 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, 451-489
- Brevik, K., Alcock, R., Li, Y., Bailey, R.E., Fiedler, H. and Pacyna J.M. (2004). Primary sources of selected POPs: regional and global scale emission inventories. *Environmental Pollution* 128, 3-16.
- Brevik, K., Sweetman, A., Pacyna, J.M. and Jones, K.C. (2002a). Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners – a mass balance approach. 1. Global production and consumption. *The Science of the Total Environment* 290, 181-198.
- Brevik, K., Sweetman, A., Pacyna, J.M. and Jones, K.C. (2002b). Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners – a mass balance approach. 2. Emissions. *The Science of the Total Environment* 290, 199-224.
- Brown, D.P. and Jones, M. (1981). Mortality and industrial hygiene study of workers exposed to PCBs. *Archives of Environmental Health* 36, 120-129.
- Brunner, S., Hornung, E., Santl, H., Wolff, E., Piringer, O.G., Altschuh, J. and Bruggemann, R. (1990). Henry's law constants for polychlorinated biphenyls: Experimental determination and structure-property relationships. *Environmental Science and Technology* 24, 1751-1754.
- Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, J., Pierard, C. and Garrigues, P. (1997). Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry* 58, 85-97.
- Burkhard, L.P., Andren, A.W. and Armstrong, D.E. (1985). Estimation of vapor pressures for Polychlorinated Biphenyls: A comparison of eleven predictive methods. *Environmental Science and Technology* 19, 500-507.
- Burkhardt, U., Bork, M., Balfanz, E., Leidel, J. (1990). Indoor pollution by

- polychlorinated (PCB) biphenyls in permanent elastic sealing compounds. *Gesundheitswesen* 52, 567-574.
- Chuang, J.C., Mack, G.A., Kuhlman, M.R. and Wilson, N.K. (1991). Polycyclic aromatic Hydrocarbons and their derivatives in indoor and outdoor air in an eight home study. *Atmospheric Environment* 25B-3, 369-380.
- Cotham, W.E. and Bidleman, T.F. (1995). Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in air at an urban and a rural site near lake Michigan. *Environmental Science and Technology* 29, 2782-2789.
- Currado, G. and Harrad, S. (1998). Comparison of Polychlorinated Biphenyl concentrations in Indoor and Outdoor Air and the Potential Significance of Inhalation as a Human Exposure Pathway. *Environmental Science and Technology* 32, 3043-3047.
- Duarte-Davidson, R. and Jones, K.C. (1994). Polychlorinated-Biphenyls (PCBs) in the UK population – estimated intake, exposure and body burden. *Science of the Total Environment* 151, 131-152.
- Dubowsky, S.D., Wallace, L.A. and Buckley, T.J. (1999). The contribution of traffic to indoor concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* 9, 312-320.
- Durfee, R.L., Contos, G., Whitmore, F.C., Barden, G.D., Hackman, E.E. and Westin R.A. (1976). PCBs in the United States – Industrial use and environmental distributions. *Environmental Protection Agency, EPA 560/6-76-005*, NTIS No PB-252012, page 488.
- Erickson, M.D. (1997). *Analytical chemistry of PCBs (2nd edition)*. Lewis Publishers, New York.
- Falconer, R.L. and Bidleman, T.F. (1994). Vapor pressures and predicted particle/gas distributions of polychlorinated biphenyl congeners as functions of temperature and ortho-chlorine substitution. *Atmospheric Environmen*, 28, 547-554.
- Fingleton, D.J., Macdonell, M.M., Ozkaynak, H., Xue, J. and Butler, D. (1991). Stochastic Model for Estimating Personal Exposures in Contaminated Buildings at Superfund Sites. #91-172.1 Presented at the 84th Annual Meeting & exhibition of the Air & Waste Management Association. Vancouver, British Columbia, June 16-21.
- Finlayson – Pitts, B.J. and Pitts J.N. (1996). *Atmospheric Chemistry*. Wiley, New York
- Finlayson-Pitts, B.J. and Pitts, Jr., J.N. (2000). *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press, San Diego, CA.
- Fisher, H., Shah, P.V., Sumler, M.R. and Hall, L.L. (1989). In vivo and in vitro dermal penetration of 2,4,5,2',4',5'- hexachlorobiphenyl in young and adult rats.

- Environmental Research* 50, 120-139.
- Frame, G.M. (1997a). A collaborative study of 209 PCB congeners and 6 Aroclors on 20 different HRGC columns. 1. Retention and coelution database. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 357, 701-703.
- Frame, G.M. (1997b). A collaborative study of 209 PCB congeners and 6 Aroclors on 20 different HRGC columns. 2. Semi-quantitative Aroclor congener distributions. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 357, 714-722.
- Freeman, D.J. and Cattell, F.C.R. (1990). Woodburning as a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology* 24, 1581-1585.
- Gabrio, T., Piechotowski, I., Wallenhorst, T., Klett, M., Cott, L., Friebel, P., Link, B. and Schwenk, M. (2000). PCB-blood levels in teachers, working in PCB-contaminated schools. *Chemosphere* 40, 1055-1062.
- Garner, C.E. and Matthews, H.B. (1998). The effect of Chlorine substitution on the Dermal Absorption of Polychlorinated Biphenyls. *Toxicology and Applied Pharmacology* 149, 150-158.
- Gogou, A.I., Apostolaki, M. and Stephanou, E.G. (1997). Determination of organic molecular markers in marine aerosols and sediments: one-step flash chromatography compound class fractionation and capillary gas chromatographic analysis. *Journal of Chromatography A* 799, 215-231.
- 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 Zeitschrift fur Analytische Chemie* 314, 29-36.
- Halsall, C.J., Burnett, V., Davis, B., Jones, P., Pettit, C. and Jones, K.C. (1993). PCBs and PAHs in U.K. urban air. *Chemosphere* 26, 2185-2197.
- Halsall, C.J., Lee, R.G.M., Coleman, P.J., Burnett, V., Harding-Jones, P. and Jones, K.C. (1995). PCBs in U.K. Urban Air. *Environmental Science and Technology* 29, 2368-2376.
- Hansen, G.B., Paya-Perez, A.B., Rahman, M. and Larsen, B.R. (1999). QSARs for Kow and Koc of PCB congeners: a critical examination of data assumptions and statistical approaches. *Chemosphere* 13, 2209-2228.
- Hartle, R.W. (1988). Health Hazard Evaluation Report HETA-86-445-1831. Aluminum of America, Lafayette, Indiana. Govt Reports Announcement & Index. Nat. Inst. For Occup. Safety and Health, Cincinnati, Ohio, vol.18.
- Hawker, D.W. and Connell, D.W. (1988). Octanol-water partition coefficients of polychlorinated biphenyl congeners. *Environmental Science and Technology* 22,

382-387.

- Hess-Kosa, K. 2002. *Indoor Air Quality, sampling methodologies*. Lewis Publishers, New York.
- Heudorf, U., Angerer, J., Goen, T., (1995). PCB concentration in blood of female crèche staff exposed to PCB. *Arbeitsmed Sozialmed Umweltmed* 30 (9), 398-402.
- Jones, A.P. (1999). Indoor air quality and health. *Atmospheric Environment* 33, 4535-4564
- Junge, C.E., (1977). Basic considerations about trace constituents in the atmosphere as related to the fate of global pollutants. In “*Fate of Pollutants in the Air and Water Environments*” (edited by I.H. Suffet), Part I, pp.7-26 J. Wiley, New York.
- Kakareka, S., Loginov, V., Kukharchyk, T., Khomich, V. et al. (2000). Study for Evaluation of Emission Factors of Selected POPs from Main Activities of the CIS Countries. Belarusian Contribution into EMEP. Annual Report 1999. IPNRUE- MSC- East.Minsk-Moscow.
- Kavouras, I.G. and Stephanou, E.G. (2002). Gas/Particle Partitioning and Size Distribution of Primary and Secondary Carbonaceous Aerosols in Public Buildings. *Indoor Air* 12, 17-32.
- Kohler, M., Zennegg, M. and Waeber, R. (2002). Coplanar Polychlorinated Biphenyls (PCB) in indoor Air. *Environmental Science and Technology* 36, 4735-4740.
- Koo, L.C., Matsushita, H., Ho, J.H.C., Wong, M.C., Shimizu, H., Mori, T., Matsuki, H. and Tominaga, S. (1994). Carcinogens in the Indoor air of Hong-Kong homes – levels, sources and ventilation effects on 7 polynuclear aromatic – hydrocarbons. *Environmental Technology* 15 (5): 401-418
- Laflamme, R.E. and Hites, R.A. (1978). Global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 289-303.
- Lee., M.L., Prado, G.P., Howard, J.B. and Hites, R.A. (1977). Source Identification of Urban Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Gas-chromatographic Mass-Spectrometry and High-Resolution Mass-Spectrometry. *Biomedical Mass Spectrometry* 4(3), 182-186
- Lees, P.S.J., Corn, M. and Rewysse, P.N. (1987). Evidence for dermal absorption as the major route of body entry during exposure of transformer maintenance and repairmen to PCBs. *Journal of American Industrial Hygiene Association* 48(3), 257-264.
- Li, C.-S. and Ro, Y.-S (2000). Indoor characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere of Taipeh. *Atmospheric Environment* 34, 611-620.
- Liu, Y., Zhu, L. and Shen, X. (2001). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in

- Indoor and Outdoor Air of Hangzhu, China. *Environmental Science and Technology* 35, 840-844.
- Mackay, D. and Paterson, S. (1983). Fugacity models of indoor exposure to volatile chemicals. *Chemosphere* 12, 143-154.
- Mackay, D., Paterson, S. and Schroeder, W.H. (1986). Model describing the rates of transfer processes of organic chemicals between atmosphere and water. *Environmental Science and Technology*, 20, 810-816.
- Mackay, D., Shiu, W.Y and Ma, K.C. (1992). Illustrated Handbook of Physical-chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. Volume I. Monoaromatic Hydrocarbons, Chlorobenzenes and PCBs. Lewis Publishers, Chelsea, MI.
- Mackay, D., Shiu, W.Y and Ma, K.C. (1992). Illustrated Handbook of Physical-chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. Volume II. Polynuclear aromatic hydrocarbons, polychlorinated dioxins and dibenzofurans, Lewis Publishers, Chelsea, MI.
- MacLeod, K.E. (1981). Polychlorinated Biphenyls in indoor air. *Environmental Science and Technology* 15, 926-928.
- Manchester, N.J.B. and Andren, A.W. (1989). Seasonal variation in the atmospheric concentration of polychlorinated biphenyl congeners. *Environmental Science and Technology* 23, 1138-1148.
- Mandalakis, M., Berresheim, H. and Stephanou, E.G. (2003). Direct Evidence for Destruction of Polychlorobiphenyls by OH Radicals in the Subtropical Troposphere. *Environmental Science and Technology* 37, 542-547.
- Mandalakis, M., Tsapakis, M. and Stephanou, E.G. (2001). Optimization and application of high-resolution gas chromatography with ion trap tandem mass spectrometry to the determination of polychlorinated biphenyls in atmospheric aerosols. *Journal of Chromatography A* 925, 183-196.
- Mandalakis, M., Tsapakis, M., Tsoga, A. and 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, 4023-4035.
- Maroni, M., Seifert, B., Lindvall, T. (Eds.), 1995. Indoor Air Quality – a Comprehensive Reference Book. Elsevier, Amsterdam.
- Marquardt, H. and Schäfer, S. (Eds), 1994. Lehrbuch der Toxikologie. BI-Wiss.-Verl., Mannheim, Leipzig, Wien, Zürich, pp. 417, 440.

- McArthur, B. (1992) Dermal measurements and wipe sampling methods: A review, *Applied Occupational & Environmental Hygiene* 7, 599-606
- McMurry, J. (1998). Οργανική Χημεία, τόμος 1, 689-690, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.
- McVeety, B.D. and Hites, R.A. (1988). Atmospheric deposition of polycyclic aromatic-hydrocarbons to water surfaces – a mass balance approach. *Atmospheric Environment* 22, 511-536.
- Mengon, W. and Schlatter, C. (1993). Polychlorinated Biphenyl (PCB) from Elastic Sealing Compounds in Swiss Indoor Air, *Mitt. Geb. Lebensmittelunters Hyg* 84, 250-263
- Menzie, C.A., Potocki, B.B. and Santodonato, J. (1992). Exposure to carcinogenic PAHs in the Environment. *Environmental Science Technology* 26, 1278-1284
- Michaud, J.M., Huntley, S.L., Sherer, R.A., Gray, M.N. and Paustenbach, D.J. (1994). PCB and Dioxin Re-entry Criteria for building Surfaces and Air. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* 4, 197-227.
- Mitra, S. and Ray, B. (1995). Patterns and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their derivatives in indoor air. *Atmospheric Environment* 29, 3345-3356.
- Mullin, M.D., Pochini, C.M., McCrindle, S., Romkes, M., Safe, S.H. and Safe, L.M. (1984). High-resolution PCB analysis: Synthesis and chromatographic properties of all 209 PCB congeners. *Environmental Science and Technology* 18, 468-476.
- Murphy, T.J., Mullin, M.O. and Meyer, J.A. (1987). Equilibrium of polychlorinated biphenyls and toxaphene with air and water. *Environmental Science and Technology* 21, 155-162.
- Naumova, Y.Y., Eisenreich, S.J., Turpin, B.J., Weisel, C.P., Morandi, M.T., Colome, S.D., Totten, L.A., Stock, T.H., Winer, A.M., Alimokhtari, S., Kwon, J., Shendell, D., Jones, J., Maberti, S. and Wall, S.J. (2002). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Indoor and Outdoor Air of Three Cities in the U.S. *Environmental Science and Technology* 36, 2552-2559.
- Neff, J.M. (1979). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment PhD, thesis.
- Nielsen, P.A., Grove, A. and Olsen, H. (1992). The emission of PAH and mutagenic activity from small wood stoves is greatly influenced by the quality of the wood. *Chemosphere*, 24, 1317-1330.
- Nikolaou, K., Masclet, P. and Mouvier, G. (1984). Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere – A critical review. *Science of the Total Environment* 32, 103-132.

- Nisbet, I.C.T and LaGoy, P.K (1992). Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology Pharmacology* 16, 290-300.
- Oatman, L. and Roy, R. (1986). Surface and Indoor Air Levels of Polychlorinated Biphenyls in Public Buildings. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 37, 461-466.
- Ohura, T., Amagai, T., Fusaya, M., Matsushita, H. (2004). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Indoor and Outdoor Environments and Factors Affecting their Concentrations. *Environmental Science and Technology* 38, 49-55
- Pankow, J. (1987). Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 21, 2275-2283.
- Pankow, J.F. and Bidleman, T.F. (1992). Interdependence of the slopes and intercepts from log-log correlations of measured gas-particle partitioning and vapor pressure-1. Theory and analysis of available data. *Atmospheric Environment* 26A, 1071-1080.
- Piadé, J.J., d' Andrés, S. and Sanders, E. (1999). Sorption phenomena of Nicotine and Ethenylpyridine Vapors on Different Materials in a Test Chamber. *Environmental Science and Technology* 33, 2046-2052.
- Robinson, J. and Nelson, W.C. (1995). National Human Activity Pattern Survey Data Base. *United States Environmental Protection Agency*, Research Triangle Park, NC.
- Rogge, W.F., Hildemann, L., Mazurek, M.A., Cass, G.R. and Simoneit, B.R.T. (1993a). Sources of fine organic aerosol: 2-Non-catalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy duty diesel trucks. *Environmental Science and Technology* 27, 636-651.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R. and Simoneit, B.R.T. (1994). Sources of fine organic aerosol: 6.Cigarette smoke in the urban atmosphere, *Environmental Science and Technology* 28, 1375-1388.
- Safe, S. (1984). Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Polybrominated Biphenyls (PBBs): Biochemistry, Toxicology and mechanism of action. *CRC Critical Review Toxicology* 13, 319-395.
- Safe, S. (1990a). Polychlorinated Biphenyls (PCBs), Dibenzo-p-Dioxins (PCDDs), Dibenzofurans (PCDFs), and Related Compounds: Environmental and Mechanistic Considerations Which support the Development of Toxic Equivalency Factors (TEFs). *Critical Review Toxicology* 21, 51-88.
- Sarwar, G., Corsi, R., Kimura, Y., Allen, D. and Weschler, C.J. (2002). Hydroxyl radicals









































































































- in indoor environments. *Atmospheric Environment* 36, 3973-3988
- Sasaki, J., Aschmann, S.M., Kwok, E.S.C., Atkinson, R. and Arey, J. (1997). Products of the gas-phase OH and NO₃ radical-initiated reactions of Naphthalene. *Environmental Science and Technology* 31, 3173-3179.
- Schechter, A. and Charles, K. (1991). The Binghamton State Office Building Transformer Incident after One Decade. *Chemosphere* 23, 1307-1321
- Schmid, P., Bühler, F. and Schlatter, Ch. (1992). Dermal Absorption of PCB in man. *Chemosphere* 24, 1283-1292.
- Schultz, D.E., Petrick, G. and Duinker, J.C. (1989). Complete characterization of polychlorinated biphenyl congeners in commercial Aroclor and Clophen mixture by multidimensional gas chromatography – electron capture detection. *Environmental Science and Technology* 23, 852-859.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M. and Imboden, D.M. (1993). *Environmental Organic Chemistry*, John Wiley, New York, NY, USA.
- Sicre, M.A., Marty, J.C., Saliot, A., Aparicio, A., Grimalt, J. and Albaiges, J. (1987). Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: occurrence and origin. *Atmospheric Environment* 21, 2247-2259.
- Simoneit, B.R.T. (1984). Application of molecular marker analysis to reconcile sources of carbonaceous particulates in tropospheric aerosols. *Science of the Total Environment* 36, 61-72.
- Slayton, T.M., Valberg, P.A. and Wait, A.D. (1998). Estimating dermal transfer from PCB-contaminated porous surfaces. *Chemosphere* 36, 3003-3014.
- Smith, L.M., Schwartz, T.R., Feltz, K. and Kubiak, T.J. (1990). Determination and Occurrence of AHH-Active Polychlorinated Biphenyls, 2,3,7,8-Tetrachloro-p-Dioxin and 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofuran in Lake Michigan Sediment and Biota. The Question of Their Relative Toxicological Significance. *Chemosphere* 21, 1063-1085.
- Sonnefeld, W.J. and Zoller, W.H. (1983). Dynamic coupled-column liquid chromatographic determination of ambient temperature vapor pressures of polynuclear aromatic hydrocarbons. *Analytical Chemistry* 55, 275-280.
- Stolwijk, J.A. (1992). Risk assessment of acute health and comfort effects of indoor air pollution. *Annals of the New York Academy of Science* 641, 56-62.
- Surber, C., Wilhelm, K.P., Maibach, H.I., Hall, L. and Guy, R.H. (1990). Partitioning of chemicals into human stratum corneum: Implications for risk assessment following dermal exposure. *Fundamental and Applied Toxicology* 15, 99-107

- Swackhamer, D.L. (1996). Studies of polychlorinated biphenyls. *Issues in Environmental Science and Technology*, No6, The Royal Society of Chemistry, Manchester.
- Tanabe, S. (1985). Distribution, behaviour and fate of PCBs in the marine environment. Lecture by the member awarded the Okada prize of the Oceanographical Society of Japan for 1985. *Journal Oceanographical Society of Japan*, 41, 358-70.
- Tanabe, S. (1986). PCB problems in the Future: Foresight form Current knowledge *Environmental Pollution* 50, 5-28
- U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) (1987). *Superfund Public Health Evaluation Manual* .Office of Emergency and Remedial Response. EPA/540/1-86/060.
- U.S. Environmental Protection Agency (USEPA). (1985). Evaluation and Estimation of Potential Carcinogenic Risks of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons; Carcinogen Assessment Group, Office of Health and Environmental Assessment. Office of Research and Development, Washington, DC.
- U.S. Environmental Protection Agency (USEPA). (1996a). *Baseline Risk Assessment for Westinghouse Sharon Middle Sector Building*. Jennifer Hubbard, Region III, Philadelphia, October.
- U.S. Environmental Protection Agency (USEPA). (2000). Appendix B, Physical and Chemical properties. *Lake Michigan Lakewide Management Plan*.
- Vallack, H.W., Bakker, D.J., Brandt, I., Broström-Lundén, E., Brouwer, A., Bull, K.R., Gough, C., Guardans, R. Holoubek, I., Jansson, B., Koch, R., Kuylenstierna, J., Lecloux, A., Mackay, D., McCutcheon, P., Mocarrelli, P. and Taalman, R.D.F. (1998). Assessment, Controlling persistent organic pollutants-what next? *Environmental Toxicology and Pharmacology* 6, 143-175.
- Van Loy, M.D., Riley, W.J., Daisey, J.M. and Nazaroff, W.W. (2001). Dynamic behavior of Semivolatile organic compounds in indoor air.2. Nicotine and Phenanthrene with carpet and Wallboard. *Environmental Science and Technology* 35, 560-567.
- Van Vaeck, L. and van Cauwenberghe, K. (1985). Characteristic parameters of particle size distributions of primary organic constituents of ambient aerosols. *Environmental Science and Technology* 19, 707-716.
- Vorhees, D.J., Cullen, A.C. and Altshul, L.M. (1997). Exposure to Polychlorinated Biphenyls in Residential Indoor Air and Outdoor Air near a Superfund Site. *Environmental Science and Technology* 31, 3612-3618.
- Vorhees, D.J., Cullen, A.C. and Altshul, L.M. (1999). Polychlorinated Biphenyls in House Dust and Yard Soil near a Superfund Site. *Environmental Science and Technology* 33, 2151-2156.

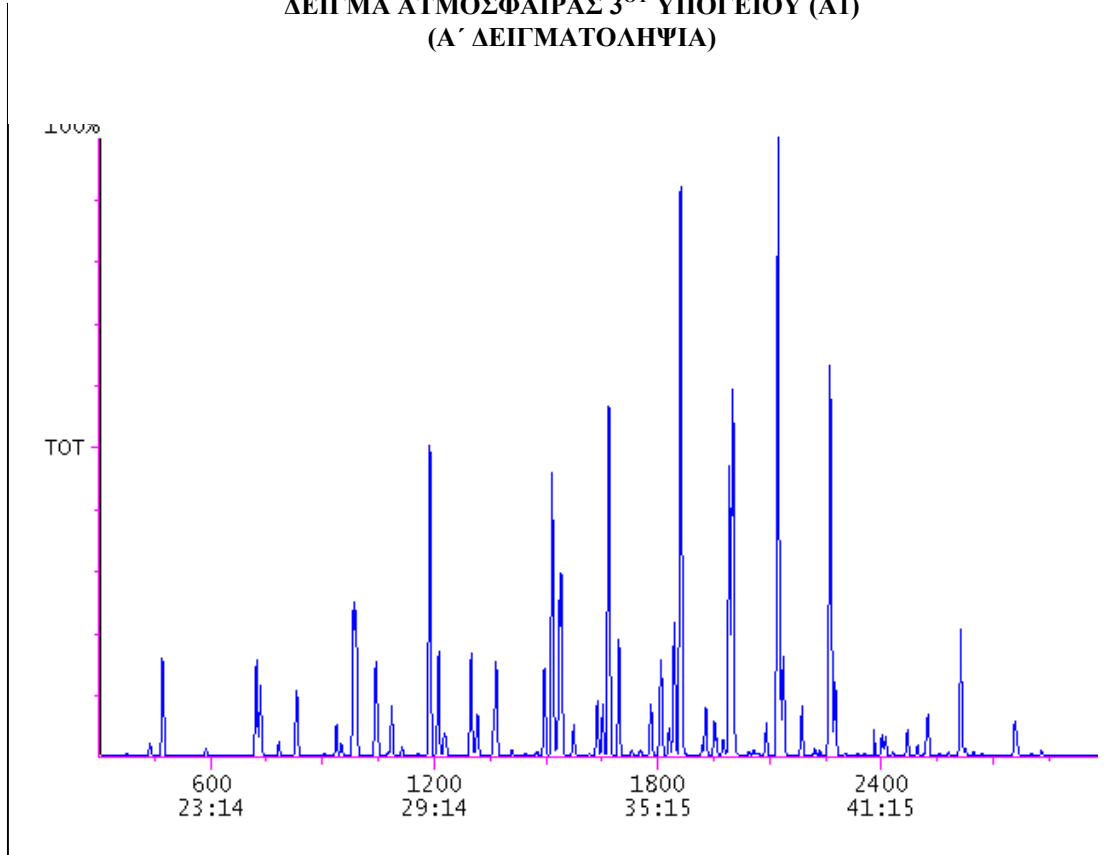
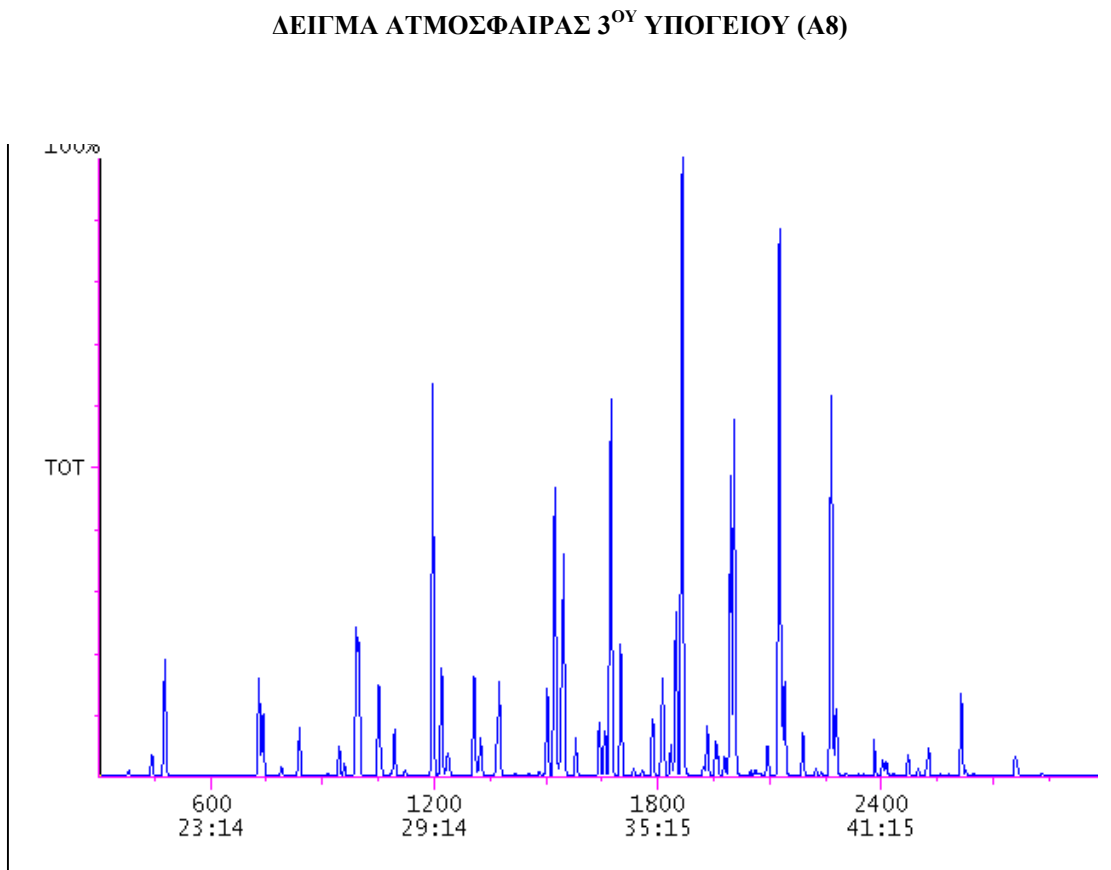
- Wagner, U.K. (1993). PCB-situation in Europe. In proceedings: *1993 PCB – seminar* (New Orleans, LA: Electric Power Research Institute).
- Walker, C.H. (2001), *Organic Pollutants: An ecotoxicological Perspective*, Taylor & Francis, London.
- Wallace, J.C, Basu, I. and Hites, R.A. (1996). Sampling and Analysis Artifacts Caused by Elevated Indoor Air Polychlorinated Biphenyl Concentrations, *Environmental Science and Technology* 30, 2730-2734.
- Wearne, S., Harrison, N., Gem, M., Startin, J., Wright, C., Kelly, M., Robinson, C., White, S., Hardy, D., Edinburgh, V. (1996). Time trends in human dietary exposure to PCDDs, PCDFs and PCBs in the UK. *Organohalogen Compounds* 31:1-6.
- Wenborn, M.J., Kukharchyk, T., Kakareka, S., Pacyna, J.M. (2000). Electrical Equipment Containing PCBs. *Emission Inventory Guidebook*, April 2000.
- Wester, R.C., Maibach, H.I., Sedik, L., Melendres, J. and Wade, M. (1993). Percutaneous absorption of PCBs from soil: In vivo rhesus monkey, in vitro human skin, and binding to powdered human stratum corneum. *Journal of Toxicology and Environmental Health* 39, 375-382.
- WHO, World Health Organization (2000). Polychlorinated Biphenyls (PCBs), Chapter 5.10, *Regional Office for Europe*, Copenhagen, Denmark.
- WHO, World Health Organization. (1987). Air quality guidelines for Europe, WHO European Series, WHO Regional Bureau: Copenhagen.
- Wilson, N.K., Chuang, J.C., Kuhlman, M.R. (1991). Sampling polycyclic aromatic hydrocarbons and related semivolatile organic compounds in indoor air. *Indoor Air* 4:513-521
- Zebuhr, Y. (1992). *Trace Analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and related compounds in environmental matrices*, PhD Thesis, Department of Analytical Chemistry, Stockholm University.
- Μανδαλάκης, Μ. (2002). Μελέτη του γίνεσθαι των PCBs στην ατμόσφαιρα της Νοτιοανατολικής Μεσογείου. Διδακτορική Διατριβή, τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.
- ΠΔ -90/99, (ΦΕΚ -94/Α/1999). *Οριακές τιμές έκθεσης και ανώτατες οριακές τιμές κθεσης των εργαζομένων σε ορισμένους χημικούς παράγοντες κατά την διάρκεια εργασίας τους.*
- 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, τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

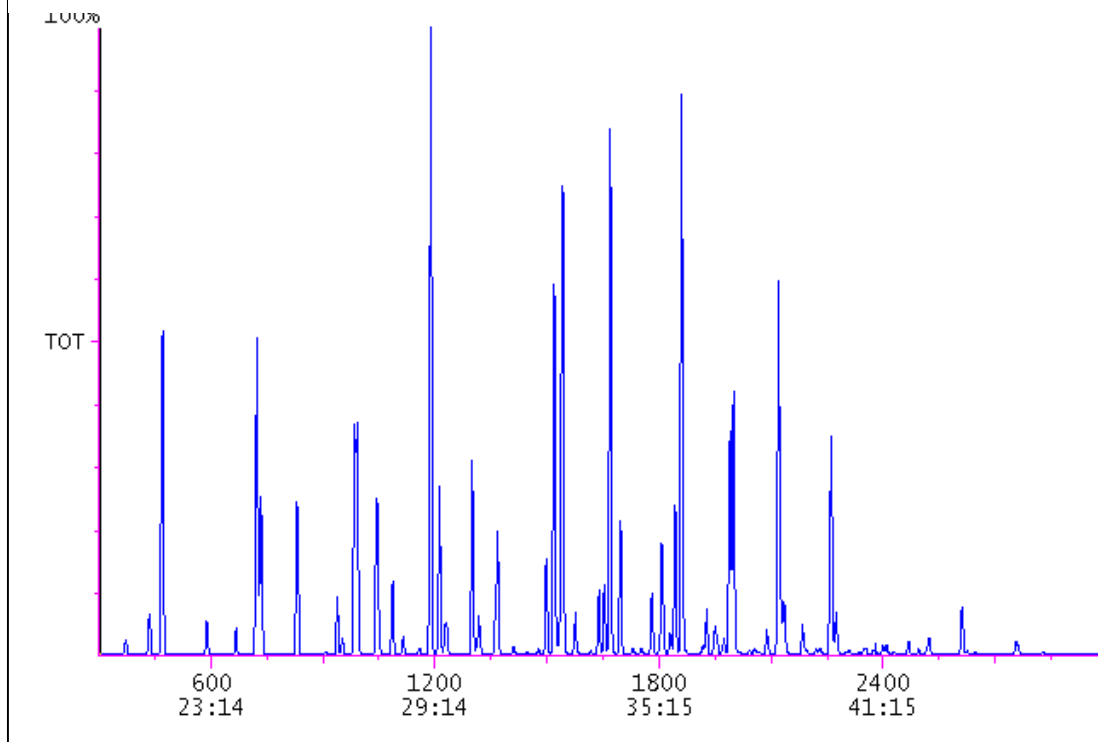
Πίνακας Α-1 Ονοματολογία των PCBs

No	Δομή	No	Δομή	No	Δομή	
Μονοχλωριωμένα						
1	 2	33	 2,3,4	69	 2,3,4,6	
2	 3	34	 2,3,5	70	 2,3,4,5	
3	 4	35	 3,3',4	71	 2,3,4,6	
Διχλωριωμένα						
4	 2,2'	36	 3,3',5	72	 2,3,5,5'	
5	 2,3	37	 3,4,4'	73	 2,3,5,6	
6	 2,3'	38	 3,4,5	74	 2,4,4',5	
7	 2,4	39	 3,4',5	75	 2,4,4',6	
8	 2,4'	Τετραχλωριωμένα			76	 2,3,4,5
9	 2,5	40	 2,2',3,3'	77	 3,3',4,4'	
10	 2,6	41	 2,2',3,4	78	 3,3',4,5	
11	 3,3'	42	 2,2',3,4'	79	 3,3',4,5'	
12	 3,4	43	 2,2',3,5	80	 3,3',5,5'	
13	 3,4'	44	 2,2',3,5'	81	 3,4,4',5	
14	 3,5	45	 2,2',3,6	Πενταχλωριωμένα		
15	 4,4'	46	 2,2',3,6'	82	 2,2',3,3',4	
Τριχλωριωμένα						
16	 2,2',3	47	 2,2',4,4'	83	 2,2',3,3',5	
17	 2,2',4	48	 2,2',4,5	84	 2,2',3,3',6	
18	 2,2',5	49	 2,2',4,5'	85	 2,2',3,4,4'	
19	 2,2',6	50	 2,2',4,6	86	 2,2',3,4,5	
20	 2,3,3'	51	 2,2',4,6'	87	 2,2',3,4,5'	
21	 2,3,4	52	 2,2',5,5'	88	 2,2',3,4,6	
22	 2,3,4'	53	 2,2',5,6'	89	 2,2',3,4,6'	
23	 2,3,5	54	 2,2',6,6'	90	 2,2',3,4',5	
24	 2,3,6	55	 2,3,3',4	91	 2,2',3,4',6	
25	 2,3',4	56	 2,3,3',4'	92	 2,2',3,5,5'	
26	 2,3',5	57	 2,3,3',5	93	 2,2',3,5,6	
27	 2,3',6	58	 2,3,3',5'	94	 2,2',3,5,6'	
28	 2,4,4'	59	 2,3,3',6	95	 2,2',3,5,6	
29	 2,4,5	60	 2,3,4,4'	96	 2,2',3,6,6'	
30	 2,4,6	61	 2,3,4,5	97	 2,2',3,4,5	
31	 2,4',5	62	 2,3,4,6	98	 2,2',3',4,6	
32	 2,4',6	63	 2,3,4',5	99	 2,2',4,4',5	
		64	 2,3,4',6	100	 2,2',4,4',6	
		65	 2,3,5,6	101	 2,2',4,5,5'	
		66	 2,3',4,4'	102	 2,2',4,5,6'	
		67	 2,3',4,5	103	 2,2',4,5,6	
		68	 2,3',4,5'	104	 2,2',4,6,6'	

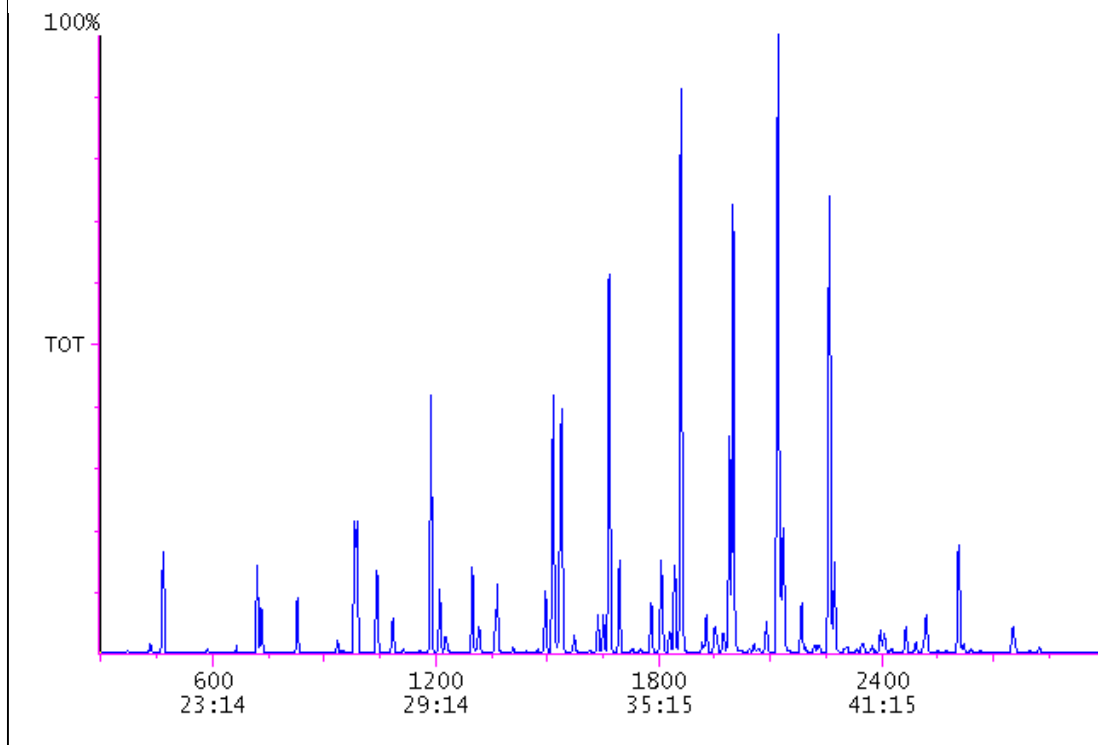
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

ΔΕΙΓΜΑ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ 3^{ΟΥ} ΥΠΟΓΕΙΟΥ (Α1)
(Α' ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ)ΔΕΙΓΜΑ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ 3^{ΟΥ} ΥΠΟΓΕΙΟΥ (Α8)

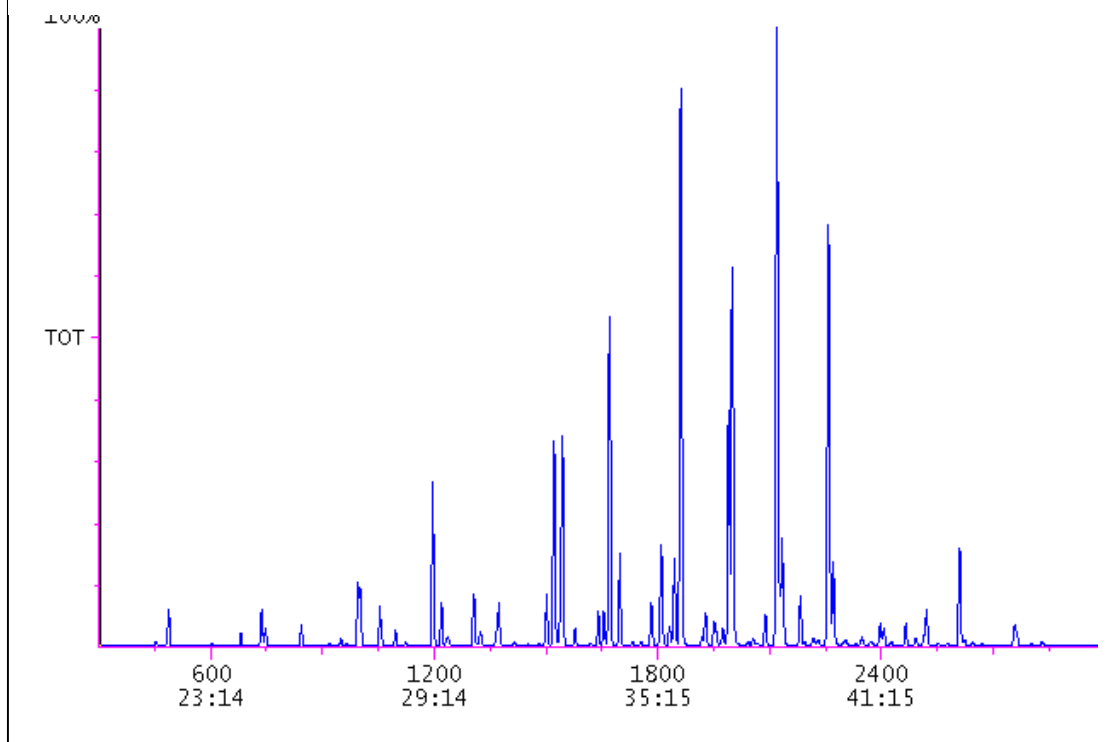
**ΔΕΙΓΜΑ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ ΓΡΑΦΕΙΟΥ Α (1^ΟΣ ΟΡΟΦΟΣ)
(Α΄ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ)**



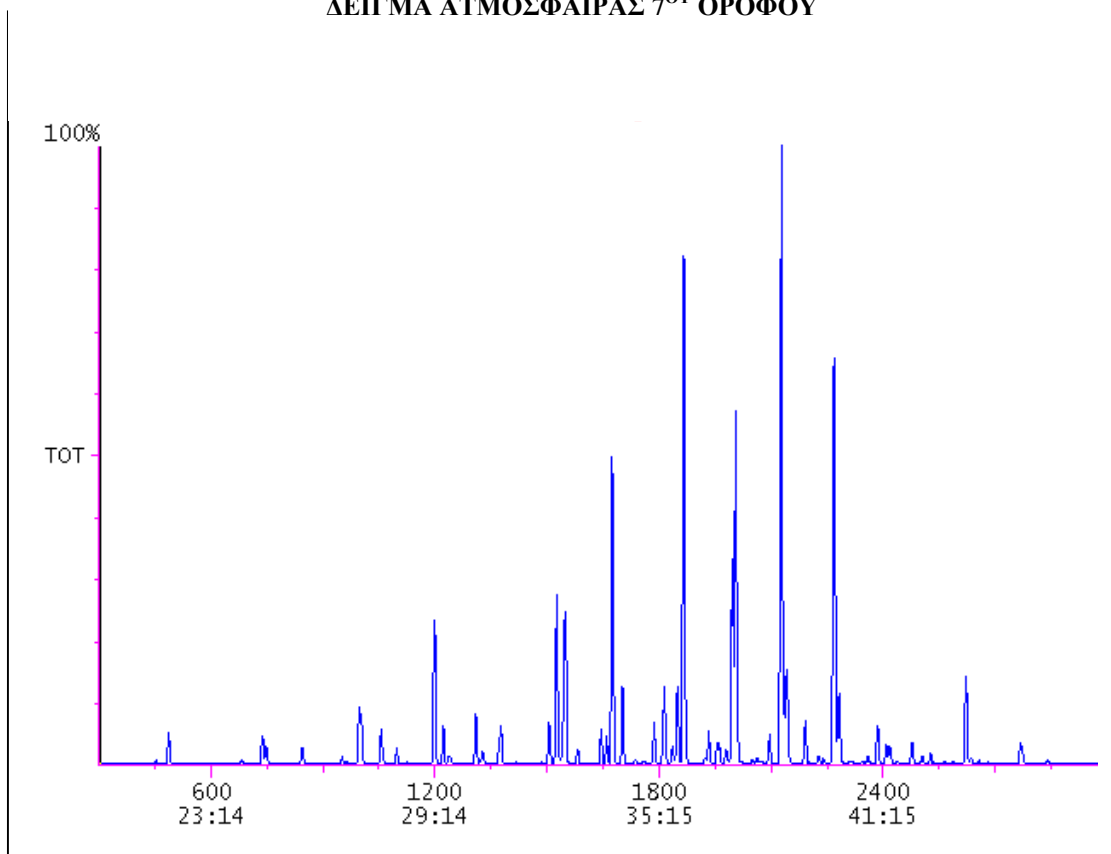
**ΔΕΙΓΜΑ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ 3^{ΟΥ} ΟΡΟΦΟΥ
(Α΄ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ)**



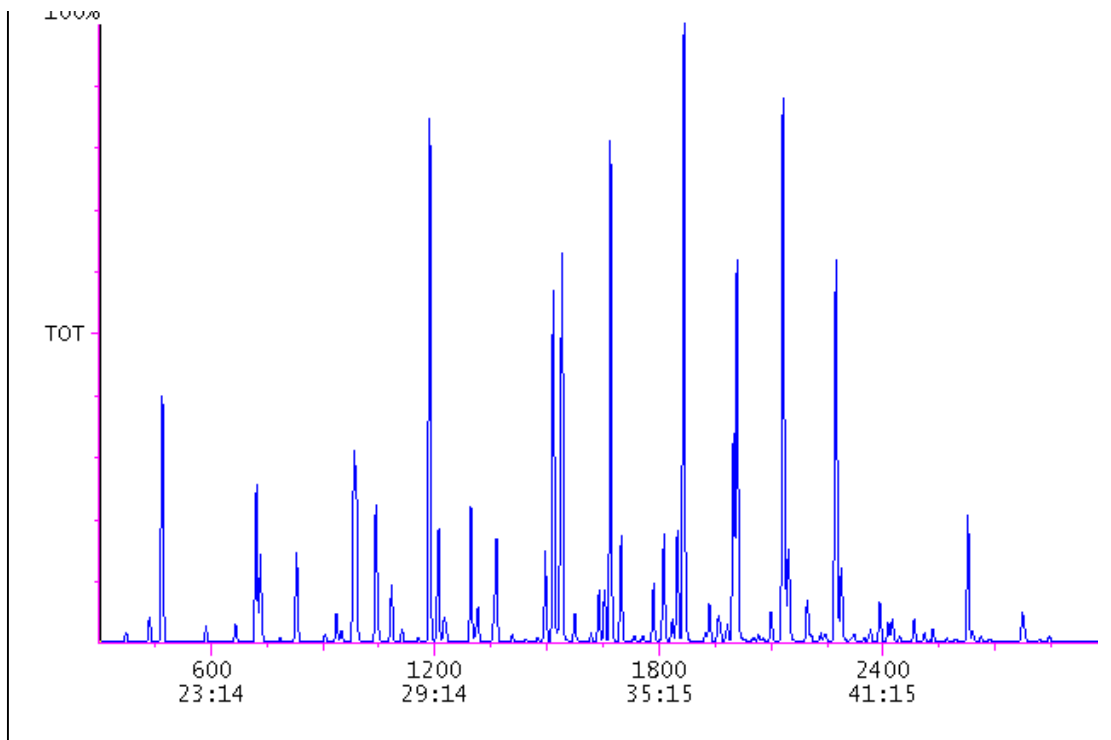
ΔΕΙΓΜΑ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ ΓΡΑΦΕΙΟΥ Β (5^{0Σ} ΟΡΟΦΟΣ)
(Α' ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ)



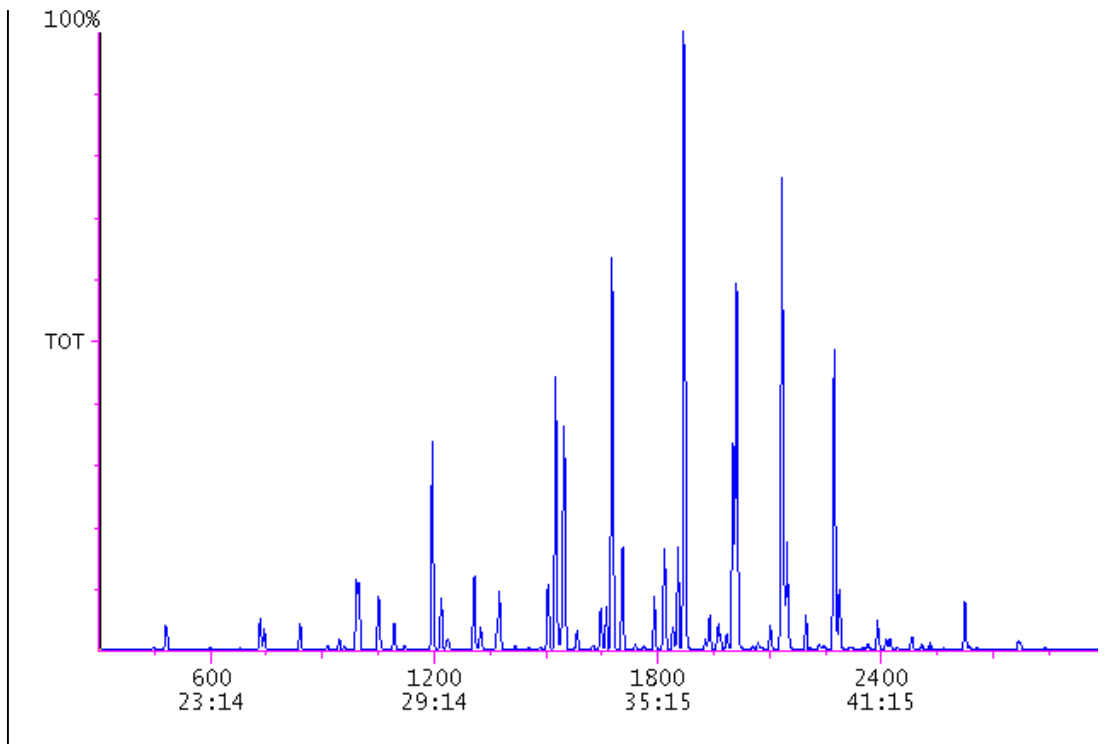
ΔΕΙΓΜΑ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ 7^{0Υ} ΟΡΟΦΟΥ

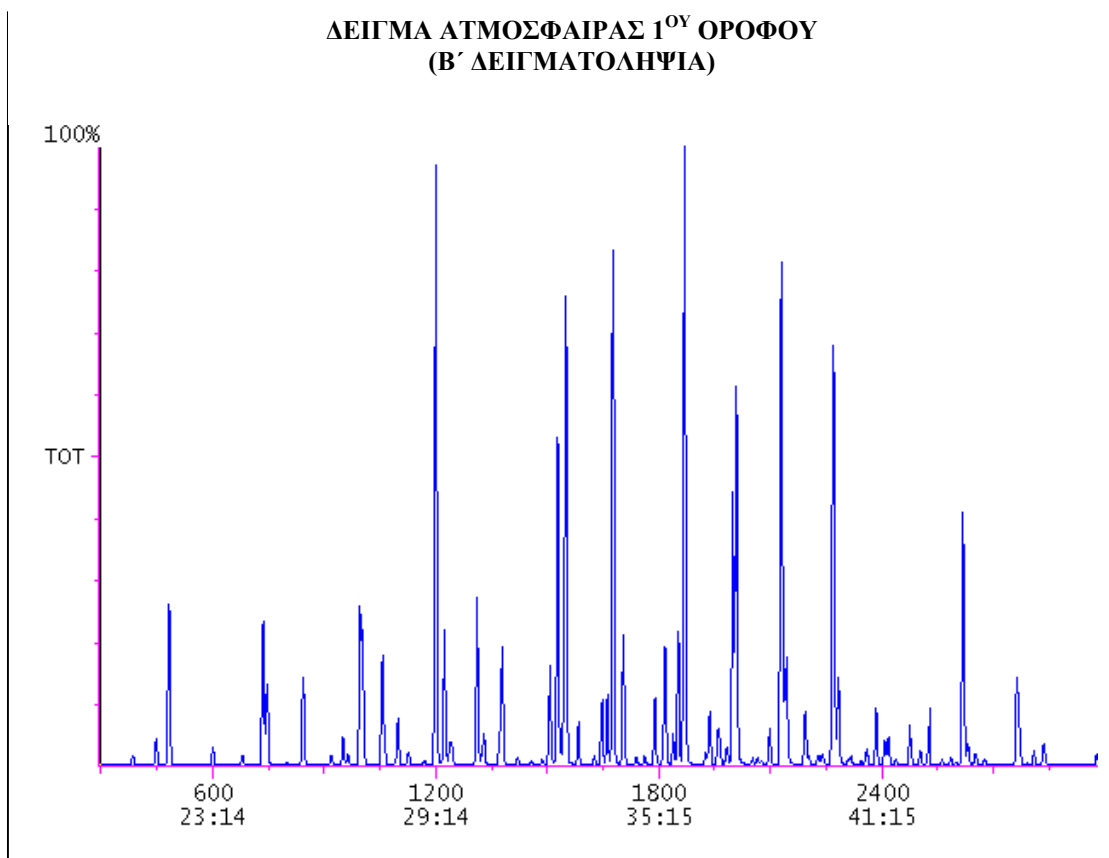
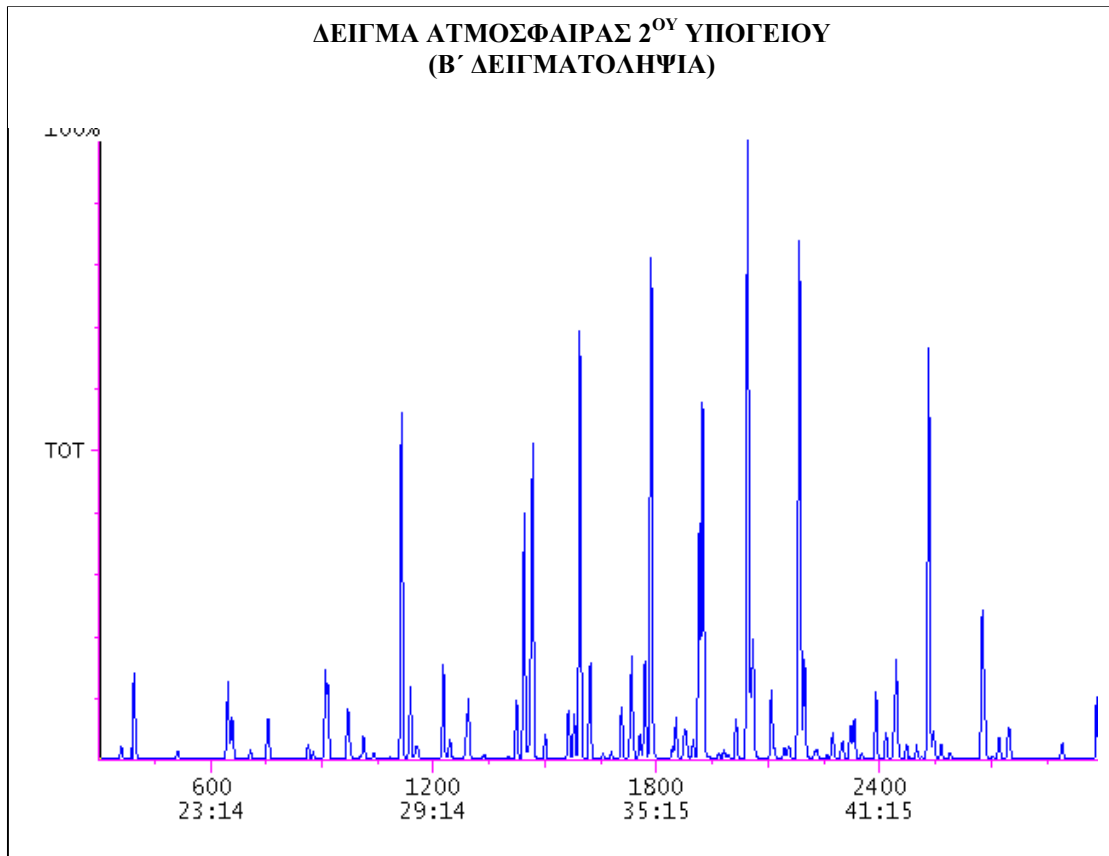


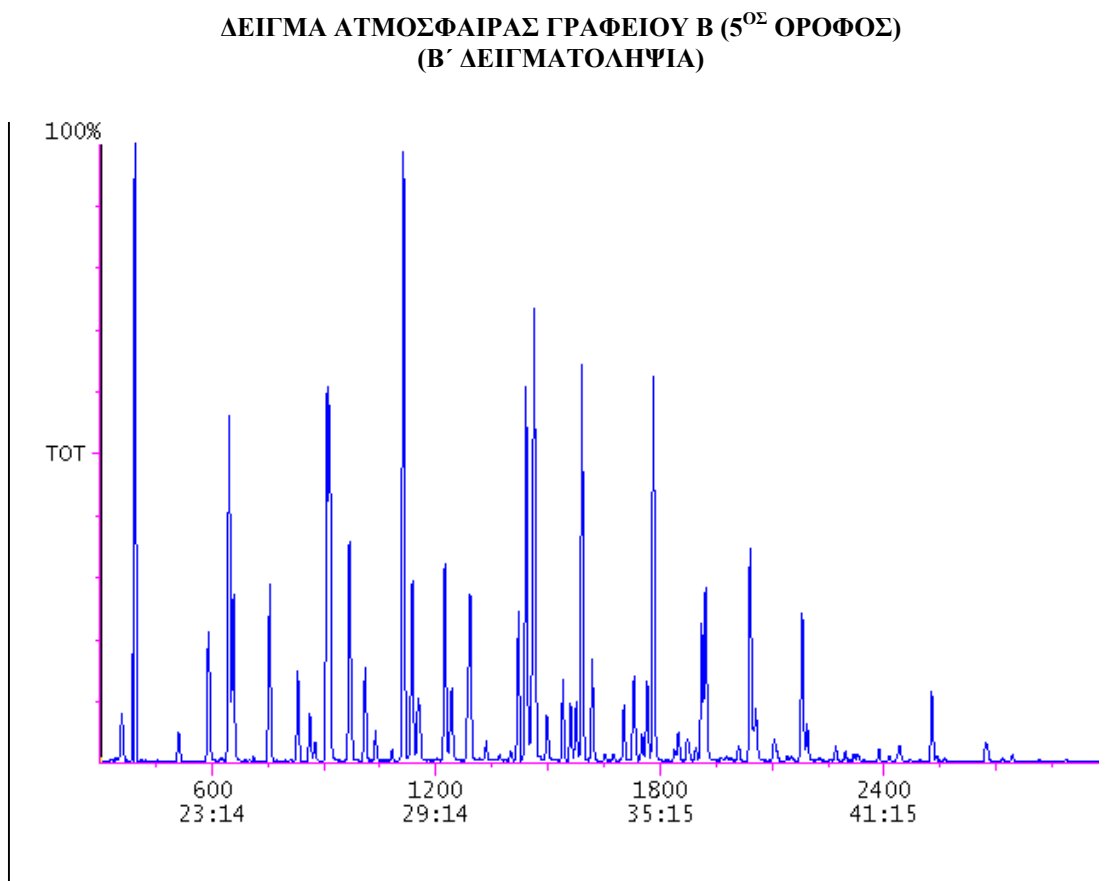
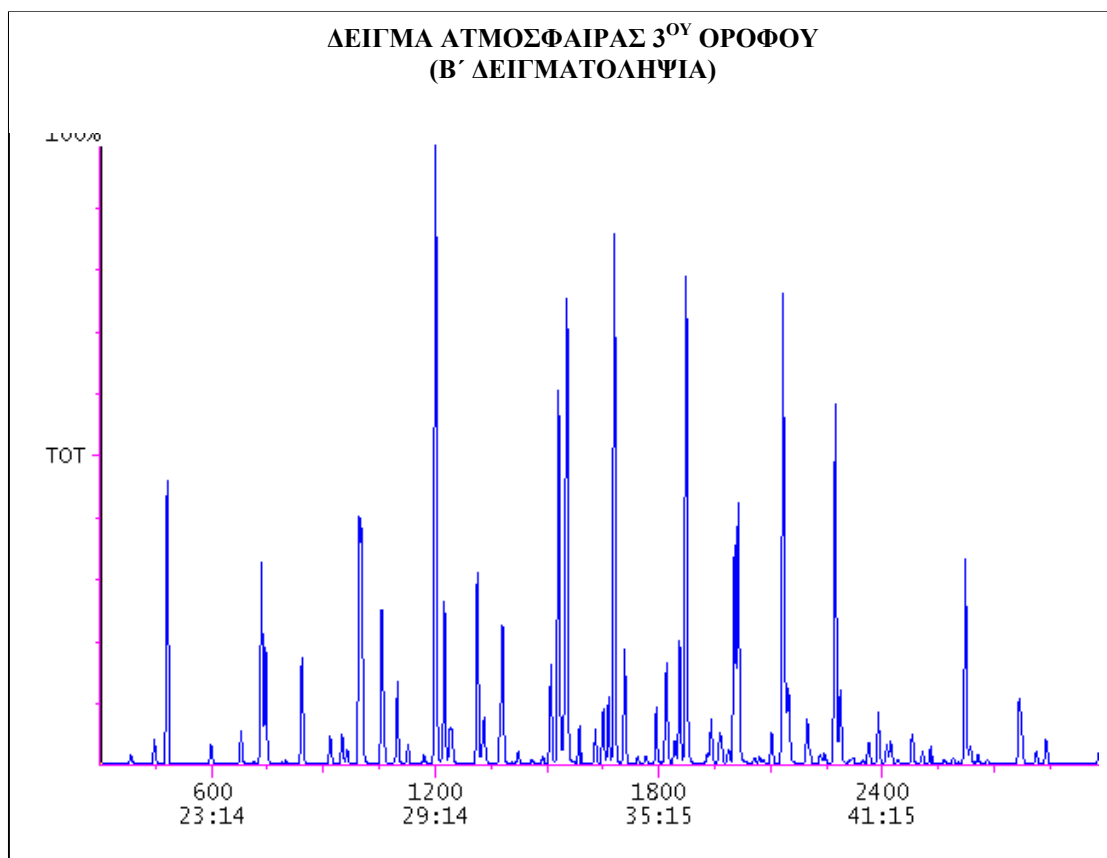
**ΔΕΙΓΜΑ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ 9⁰Υ ΟΡΟΦΟΥ
(Α΄ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ)**

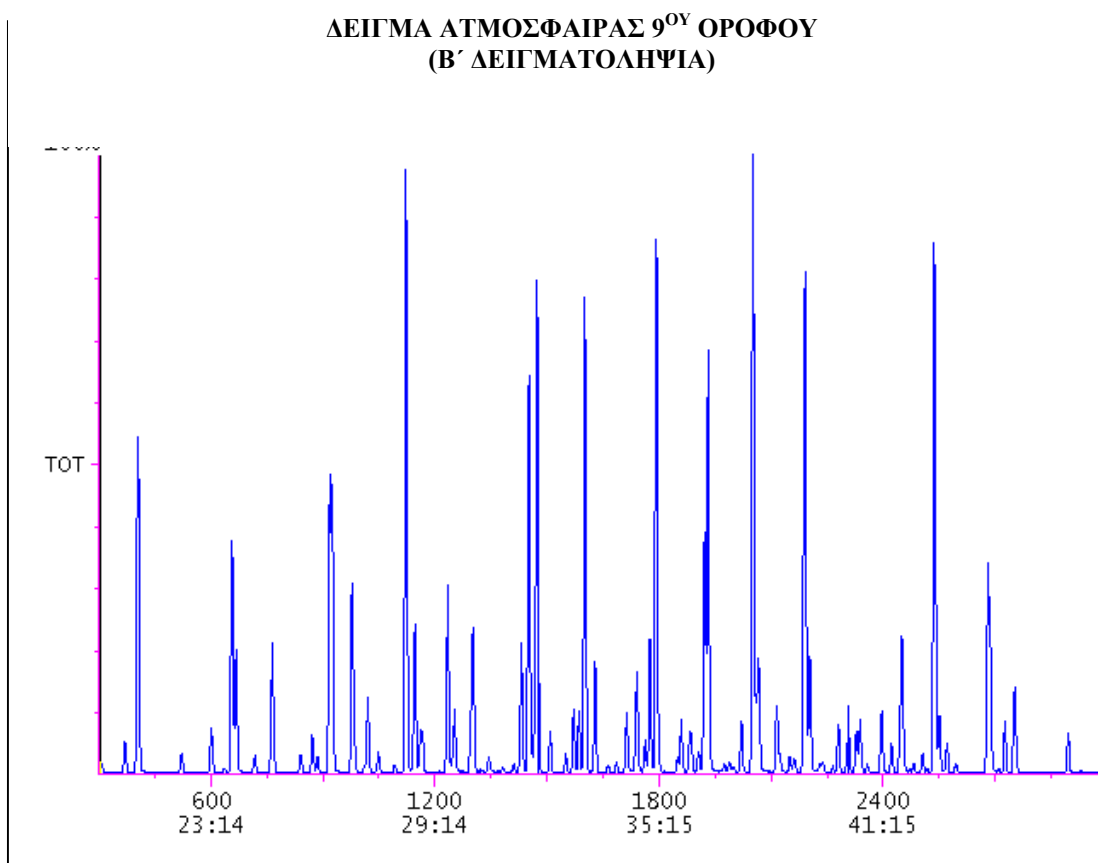
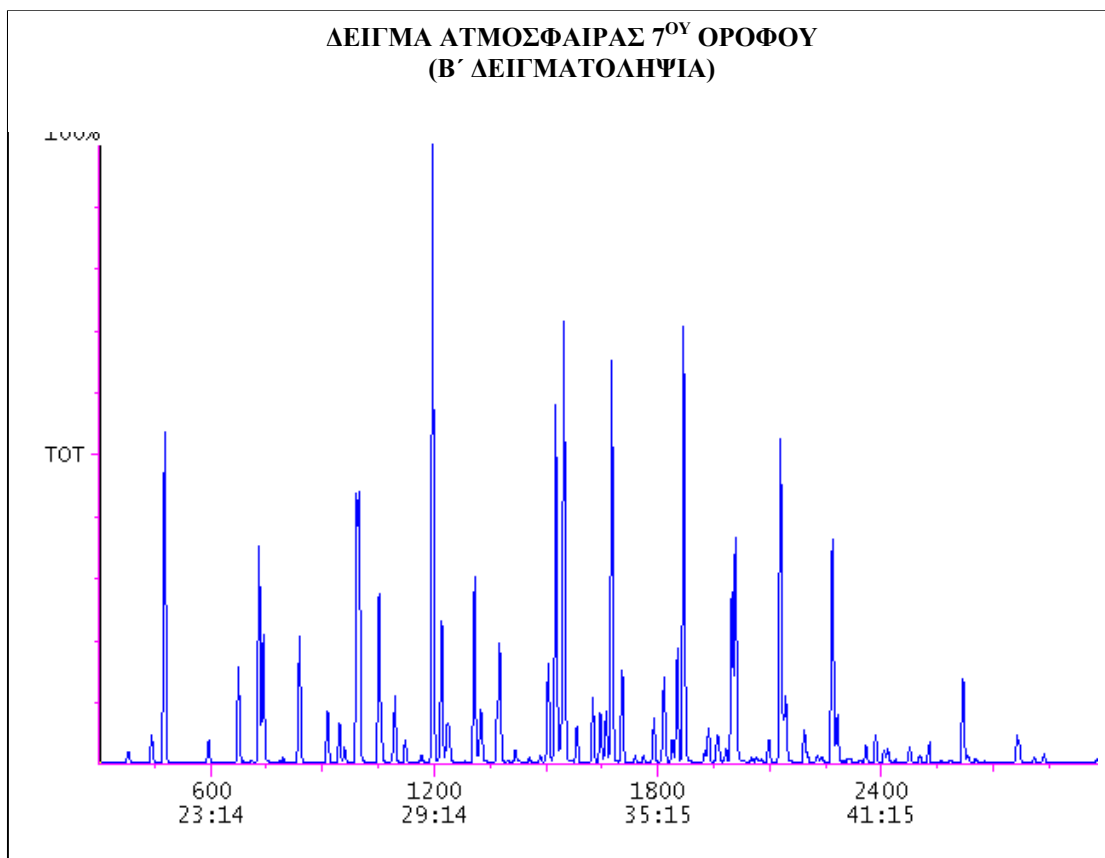


**ΔΕΙΓΜΑ ΕΞΩΤΕΡΙΚΟΥ ΧΩΡΟΥ
(Α΄ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ)**









**ΔΕΙΓΜΑ ΕΞΩΤΕΡΙΚΟΥ ΧΩΡΟΥ
(Β' ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ)**

