



## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ: ΝΑΝΟΥΡΗ-ΛΥΣΙΜΑΧΟΥ ΤΖΕΝΙΑ<sup>1</sup>

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΜΙΧΑΛΟΠΟΥΛΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ, ΚΑΘ. ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΚΡΗΤΗΣ  
& ΔΙΕΥΘΥΝΤΗΣ ΙΕΠΒΑ/ΕΑΑ

ΣΥΝΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ: ΛΙΑΚΑΚΟΥ ΕΛΕΝΗ, ΕΝΤΕΤΑΛΜΕΝΗ ΕΡΕΥΝΗΤΡΙΑ ΙΕΠΒΑ/ΕΑΑ

ΤΙΤΛΟΣ:

**ΜΕΛΕΤΗ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΗΝ ΑΤΤΙΚΗ**

ΑΘΗΝΑ 2019-2020

---

<sup>1</sup> ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ, ΑΜ:2051, EMAIL: chem2051@edu.chemistry.uoc.gr

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ-ΣΚΟΠΟΣ</b> .....	3
1.1 ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΣΤΑ ΕΛΛΗΝΙΚΑ .....	3
1.2 ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΣΤΑ ΑΓΓΛΙΚΑ .....	3
<b>2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ-ΘΕΩΡΙΑ</b> .....	4
2.1 ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ .....	4-6
2.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ .....	6-8
2.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ .....	8-10
2.4 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ .....	10-11
2.5 ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ .....	12
2.6 ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟ ΣΤΡΕΣ .....	12-14
2.7 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ .....	14
<b>3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ-ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ</b> .....	15
3.1 ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ .....	15-16
3.2 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ .....	16-17
3.3 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....	17-20
<b>4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ</b> .....	21-25
<b>5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b> .....	26
<b>6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b> .....	27-28

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ-ΘΕΩΡΙΑ

### ❖ 1.1 ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΣΤΑ ΕΛΛΗΝΙΚΑ

Η παρούσα εργασία έλαβε χώρα στο πλαίσιο μιας καλοκαιρινής εκστρατείας (2019) που είχε ως σκοπό την μελέτη του οξειδωτικού δυναμικού στα αιωρούμενα σωματίδια του περιβάλλοντος. Συγκεκριμένα, στο πλαίσιο της εκστρατείας, πραγματοποιήθηκε σε έξι πόλεις της Ελλάδας ( Γιάννενα, Ξάνθη, Πάτρα, Αθήνα, Βόλο και Θεσ/νίκη ) και σε ένα σημείο υποβάθρου (Κρήτη), δειγματοληψία αιωρουμένων σωματιδίων σε φίλτρα, σε ημερήσιο επίπεδο(24h). Στόχος, ήταν ο προσδιορισμός των δραστικών οξειδωτικών ενώσεων (ROS) στα αιωρούμενα σωματίδια που αποτελούν επιβλαβείς παράγοντες για την υγεία του ανθρώπου. Αυτό έγινε με την βοήθεια ενός ημι-αυτοματοποιημένου συστήματος, το οποίο βασίζεται στην μέθοδο χρήσης του αντιδραστηρίου DTT (αναφορά 21), που έχει την ικανότητα να αντιδρά με τις ελεύθερες ρίζες των σωματιδίων. Τέλος, από την μέτρηση, την καταγραφή και την ανάλυση των αποτελεσμάτων, βρέθηκε ότι στα Γιάννενα, στην Θεσ/νίκη, στην Ξάνθη και στον Βόλο, είχαν υψηλότερες τιμές DTT, που σημαίνει ότι υπήρχαν περισσότερες δραστικές οξειδωτικές ενώσεις στην ατμόσφαιρα, σε σχέση με τις άλλες τρεις περιοχές. Στην συνέχεια της εργασίας παρουσιάζονται ενδελεχώς τα δεδομένα και τα συμπεράσματα καθώς και το θεωρητικό υπόβαθρο της συγκεκριμένης μελέτης.

### ❖ 1.2 ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΣΤΑ ΑΓΓΛΙΚΑ

This research study aimed at measuring the oxidative potential (OP) of atmospheric particles during the summer-time period on 2019, in the frame of a national campaign. Specifically, air samplers were collected on a daily basis (24h) in six cities and a background area. The oxidative potential is linked to numerous health effects and our target was to quantify the OP of these particulate matter. To do so, we used a semi-automated system (reference 21), which is based on a method known as the dithiothreitol (DTT) assay. We found that Ioannina, Thessaloniki, Xanthi and Volos had higher values of OP which means that compounds in these sites were more active.

### ❖ 2.1 ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Με τον όρο “ αιωρούμενα σωματίδια” ή “σωματιδιακή ύλη”(particulate matter, PM), (αναφορά 1, 3, 7), αναφερόμαστε στα στερεά ή υγρά σωματίδια που βρίσκονται σε διασπορά στον αέρα. Τα σωματίδια κυμαίνονται σε μέγεθος από 0.0002μm ως 100μm. Όταν η διάμετρος είναι μικρότερη των 10μm, τότε σχηματίζονται αερολύματα, δηλαδή πολύ λεπτά κολλοειδή σωματίδια στερεού ή υγρού στον ατμοσφαιρικό αέρα.

Τα αιωρούμενα σωματίδια έχουν διαφορετική χημική σύσταση, σχήμα και μέγεθος. Μπορούν να αποτελούνται από νερό, από μία ανόργανη φάση (π.χ. στερεό ανόργανο υλικό, υδατοδιαλυτά ανόργανα άλατα, κ.τ.λ.) ή από μία οργανική φάση (π.χ. οργανικός άνθρακας). Το περιεχόμενο σε συστατικά των σωματιδίων δείχνει την πηγή προέλευσής τους. Συγκεκριμένα, οι πηγές προέλευσης (αναφορά 1, 4, 18) ταξινομούνται σε δύο κύριες κατηγορίες:

#### ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ:

- Αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον
- Φυσικές πυρκαγιές
- Υλικά φλοιού της γης και ηφαίστεια
- Επαναίωση σκόνης

#### ΠΗΓΕΣ ΑΠΟ ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΕΙΣ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΕΣ:

- Μηχανικές διεργασίες
- Θέρμανση για οικιακή χρήση
- Εξατμίσεις αυτοκινήτων
- Βιομηχανικές διεργασίες παραγωγής

Τα σωματίδια έχουν πάρα πολλά διαφορετικά σχήματα, με αποτέλεσμα να είναι δύσκολο να καταταχθούν με βάση αυτό το κριτήριο. Επομένως, ταξινομούνται βάσει του μεγέθους τους. Οι μετρήσεις των αιωρούμενων σωματιδίων αφορούν σε ολικά αιωρούμενα σωματίδια (Total Suspended Particulate-TSP), (αναφορά 6) ή σε κλάσματα αυτών που κατά κύριο λόγο διακρίνονται στις ακόλουθες κατηγορίες (ΕΙΚΟΝΑ 1), (αναφορά 3, 4, 6, 9):

#### Ι.ΤΑ ΛΕΠΤΟΚΟΚΚΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ (FINE MODE)

Είναι τα σωματίδια με μέγεθος αεροδυναμικής διαμέτρου<sup>2</sup> μέχρι 2.5μm και έχουν μεγάλο χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα. Τα σωματίδια αυτά εκπέμπονται από διεργασίες καύσης αλλά δημιουργούνται και δευτερογενώς από αέριες πρόδρομες ενώσεις. Χωρίζονται σε δύο υποκατηγορίες:

---

<sup>2</sup> η διάμετρος που πρέπει να έχει ένα σφαιρικό σώμα πυκνότητας 1 g/cm<sup>3</sup> , ώστε κάτω από τις ίδιες συνθήκες να έχει την ίδια ταχύτητα καθίζησης με το υπό εξέταση σωματίδιο (αναφορά 1)

A. Υποκατηγορία πυρήνων συμπύκνωσης (nucleation mode):

Ανήκουν τα σωματίδια με μέγεθος 0.01-0.1 $\mu\text{m}$ . Προέρχονται άμεσα από πηγές καύσης ή είναι συμπυκνώματα προϊόντων καύσης, έχουν μικρό χρόνο ζωής στην ατμόσφαιρα γιατί συσσωματώνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν σωματίδια μεγαλύτερης διαμέτρου. Χωρίζονται με την σειρά τους σε δύο υποομάδες:

- **Σωματίδια Aitken (Aitken mode particles):** Έχουν διάμετρο μεταξύ 10-100 nm. Τα σωματίδια της περιοχής Aitken δημιουργούνται ταχύτατα, υπερέχουν αριθμητικά έναντι των υπολοίπων σωματιδίων, ενώ αντιστοιχούν σε ένα πολύ μικρό ποσοστό της συνολικής μάζας των αιωρούμενων σωματιδίων. Συγκεκριμένα, τα σωματίδια αυτά, δημιουργούνται από συμπύκνωση θερμών ατμών κατά τη διάρκεια της καύσης, από την πυρηνοποίηση (nucleation) ατμοσφαιρικών ειδών προς δημιουργία νέων σωματιδίων καθώς και μέσω συσσωμάτωσης (coagulation), όπου σχηματίζουν μεγαλύτερα σωματίδια.
- **Υπέρλεπτα σωματίδια (Ultra-fine Nuclei):** Αυτά τα σωματίδια έχουν διάμετρο μικρότερη από 0.1  $\mu\text{m}$ .

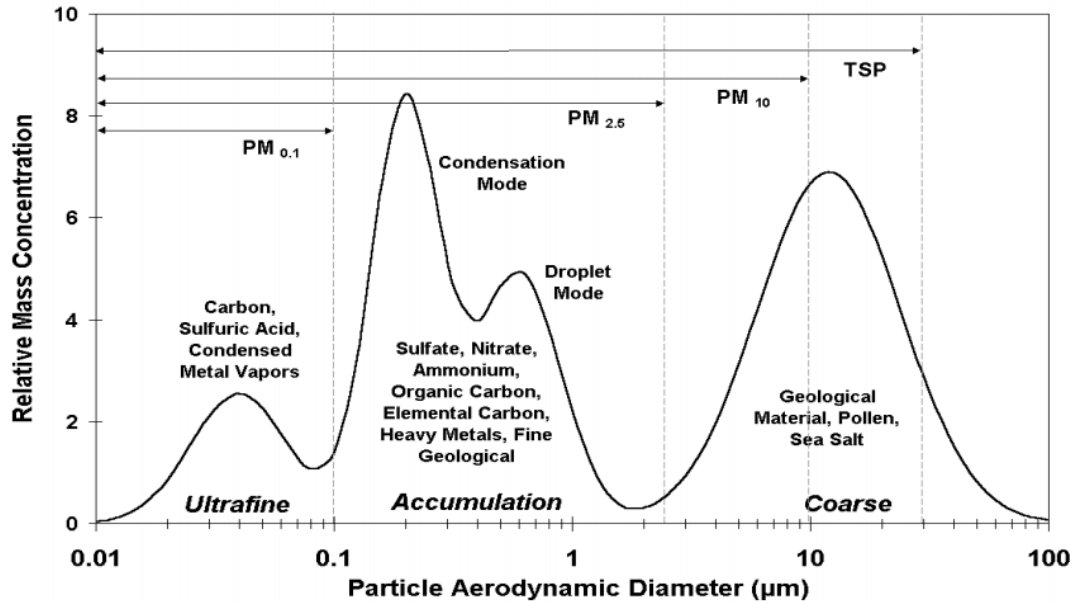
B. Υποκατηγορία συσσώρευσης (accumulation mode)

Ανήκουν τα σωματίδια με μέγεθος 0.1-2.5 $\mu\text{m}$ . Δημιουργούνται από συσσωματώσεις μικρότερων σωματιδίων και από συμπυκνώσεις επιπρόσθετων ειδών στις συσσωματώσεις αυτές. Μια άλλη διαδικασία σχηματισμού τους είναι οι χημικές αντιδράσεις που γίνονται στην ατμόσφαιρα και συνήθως αφορούν την οξειδωση αερίων ουσιών, όπως το  $\text{SO}_2^-$ , η οποία γίνεται στο υδατικό περιβάλλον των σταγόνων που σχηματίζονται γύρω από τα μικρότερα σωματίδια. Επιπλέον, τα σωματίδια έχουν χρόνο ζωής στην ατμόσφαιρα από 7 ως 30 ημέρες, διότι οι μηχανισμοί απομάκρυνσής τους είναι πολύ αργοί, με αποτέλεσμα να συσσωρεύονται. Τα σωματίδια συσσώρευσης, ομαδοποιούνται περαιτέρω σε:

- **Συμπυκνώματα (condensation mode):** Σωματίδια διαμέτρου από 0.1  $\mu\text{m}$  μέχρι 1-3  $\mu\text{m}$ . Σχηματίζονται από τη συμπύκνωση ατμών ή από αντιδράσεις αερίων.
- **Σταγονίδια (droplet mode):** Είναι τα σωματίδια μεγέθους 3 nm μέχρι 1-3  $\mu\text{m}$  και σχηματίζονται από θραύση στερεών, εκνέφωση υγρών ή διασπορά της σκόνης στην ατμόσφαιρα.

II. ΤΑ ΧΟΝΔΡΟΚΟΚΚΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ (COARSE MODE)

Ονομάζονται τα αιωρούμενα σωματίδια που έχουν αεροδυναμική διάμετρο μεγαλύτερη των 2.5 $\mu\text{m}$ . Σχηματίζονται κυρίως από πρωτογενείς μηχανικές ή άλλες διεργασίες (π.χ μεταφορά σκόνης).



**ΕΙΚΟΝΑ 1: Ιδανική κατανομή αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα με βάση το μέγεθος (αναφορά 9).**

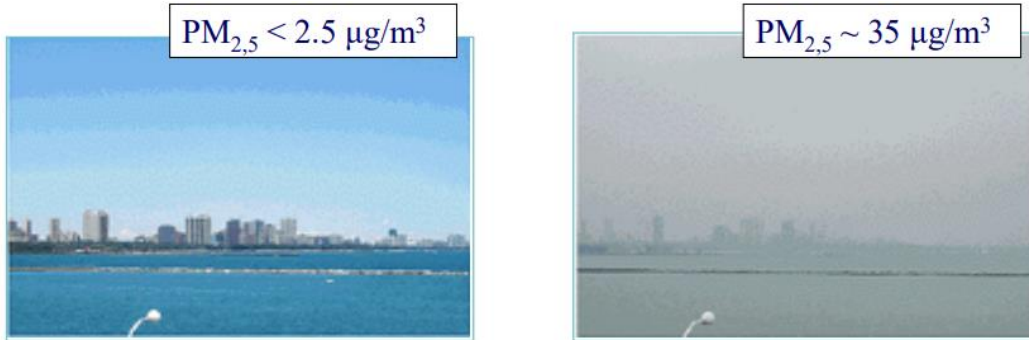
Συνήθως τη σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων την διακρίνουμε σε τέσσερα κλάσματα (αναφορά 4):

- **το ανόργανο ιοντικό κλάσμα** ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ).
- **το ανθρακώδες κλάσμα**, το οποίο αποτελείται από στοιχειακό και οργανικό άνθρακα και αποτελεί μεγάλο ποσοστό των αιωρούμενων σωματιδίων. Η περιεκτικότητά του σε αστικές περιοχές φτάνει μέχρι το 25-40% των  $\text{PM}_{10}$  και 30-50% των  $\text{PM}_{2.5}$ .
- **το στοιχειακό κλάσμα** το οποίο περιλαμβάνει τα χαρακτηριστικά στοιχεία του φλοιού της Γης (Al, Si, Ti) καθώς και τα στοιχεία με μεγάλο ποσοστό ύπαρξης στο φλοιό (Ca, Fe, K, Mg).
- **το κλάσμα των μετάλλων** σε ίχνη (ιχνοστοιχεία), στα οποία περιλαμβάνονται και τα τοξικά μέταλλα, όπως τα: Mn, Pb, Cu, Zn, Ni.

## ❖ 2.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Τα αιωρούμενα σωματίδια δεν είναι ένας ενιαίος ρύπος, αλλά μάλλον είναι ένα μείγμα πολλών. Η χημική σύσταση, το μέγεθος και ο χρόνος ζωής τους, είναι αυτά που παίζουν ρόλο στις επιπτώσεις τους, τόσο στο κλίμα, όσο και στην ανθρώπινη υγεία. Οι παλαιότερες μετρήσεις αιωρούμενων σωματιδίων αφορούσαν τα ολικά αιωρούμενα σωματίδια (TSP), χωρίς να γίνεται διαφοροποίηση αυτών ανάλογα με το μέγεθός τους. Η προσέγγιση αυτή ωστόσο, εξελίχθηκε με την ανάπτυξη της τεχνολογίας, λαμβάνοντας υπόψη τις επιπτώσεις των σωματιδίων ανάλογα με τη διάμετρό τους. Σε παγκόσμια κλίμακα, στις μεγαλουπόλεις, τα αιωρούμενα σωματίδια, αποτελούν έναν από τους κυριότερους ρύπους. Ειδικότερα, μερικές από τις συνέπειες των σωματιδίων ( $\text{PM}_{2.5}$  και  $\text{PM}_{10}$ ) στο περιβάλλον είναι οι ακόλουθες (αναφορά 2, 4, 8, 10, 18, 19):

- **Ορατότητα:** Λειτουργούν σαν ένα είδος φίλτρου ως προς την ηλιακή ακτινοβολία, με αποτέλεσμα να είναι μειωμένη και αλλοιωμένη στην ατμόσφαιρα και αυτό συνεπάγεται σε ελαττωμένη ορατότητα (ΕΙΚΟΝΑ 2).



**ΕΙΚΟΝΑ 2: Οπτική απεικόνιση της επίπτωσης στην ορατότητα (αναφορά 9).**

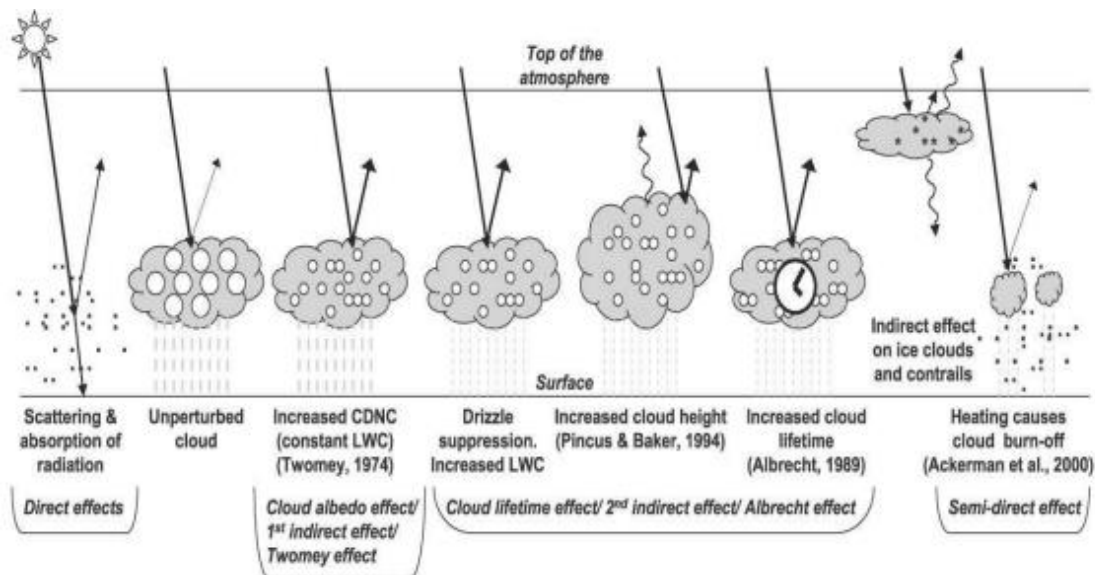
- **Διάβρωση:** Δρουν συνεργιστικά με τους φυσικούς περιβαλλοντικούς παράγοντες, όπως ο άνεμος, η βροχή και ήλιος, επιτείνοντας έτσι τη διαβρωτική επίδραση. Το φαινόμενο αυτό έχει σημαντική επίδραση και στο χρόνο ζωής των υλικών.
- **Εναπόθεση σωματιδίων:** Λόγω της υγρασίας, της θερμοκρασίας και της κίνησης των ανέμων τα αιωρούμενα σωματίδια εναποτίθενται πάνω στις επιφάνειες. Το γεγονός ότι δεν επαναιωρούνται εύκολα οφείλεται στις ισχυρότερες δυνάμεις Van der Waals των σωματιδίων σε σχέση με τις εξωτερικές. Η προσκόλληση των αιωρούμενων σωματιδίων στις επιφάνειες έχει ως συνέπεια τη μείωση τόσο της ανακλαστικότητας των αδιαφανών επιφανειών, όσο και του ποσοστού φωτός που διαπερνά τις διαφανείς επιφάνειες.

Επιπρόσθετα, είναι πολύ σημαντικό να τονιστεί ότι, τα αερολύματα επηρεάζουν το κλίμα της ατμόσφαιρας, τόσο με άμεσο τρόπο μέσω ανάκλασης και απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας, όσο και με έμμεσο τρόπο μεταβάλλοντας τις οπτικές ιδιότητες και τη διάρκεια ζωής των νεφών (ΕΙΚΟΝΑ 3). Το αποτέλεσμα αυτής της επίδρασης είναι η μείωση της θερμοκρασίας της ατμόσφαιρας. Αναλυτικότερα, τα αιωρούμενα σωματίδια που προκύπτουν από ατελείς καύσεις ανθρωπογενούς προέλευσης επιδρούν ως εξής στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας:

- Τα λιγότερο σκούρα σωματίδια οργανικού άνθρακα ανακλούν την ηλιακή ακτινοβολία και ψύχουν περιοχές
- Τα σωματίδια μαύρου άνθρακα (αιθάλη), θερμαίνουν την ατμόσφαιρα μέσω της απορρόφησης του φωτός.

Επιπλέον, ορισμένα αερολύματα, έχουν την δυνατότητα να δρουν ως πυρήνες συμπύκνωσης νεφών (cloud condensation nuclei, CCN), (αναφορά 5). Αυτό, συνεπάγεται την μεταβολή της συγκέντρωσης του πλήθους των σταγονιδίων στο σύννεφο, καθώς και την αλλαγή της κατανομής του μεγέθους τους, στοιχεία που καθορίζουν σημαντικά το

ρυθμό κατακρήμνισής τους. Τέτοιες μεταβολές στα χαρακτηριστικά του σύννεφου έχει βρεθεί ότι διαφοροποιούν τον χρόνο ζωής και το μέγεθος ενός σύννεφου.



**ΕΙΚΟΝΑ 3: Επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων στο θερμικό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας, άμεσα μέσω της διασποράς και της απορρόφησης του φωτός και έμμεσα, μέσω της αλλαγής της διάρκειας ζωής των νεφών και της φωτεινότητας (αναφορά 24).**

### ❖ 2.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ

Τα αιωρούμενα σωματίδια του περιβάλλοντος έχουν άμεσες και χρόνιες επιπτώσεις (αναφορά 2, 4, 5, 10, 23) στον ανθρώπινο οργανισμό. Σύμφωνα με επιδημιολογικές μελέτες τα σωματίδια σχετίζονται με αυξημένη θνησιμότητα και νοσηρότητα. Συγκεκριμένα, εισέρχονται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της αναπνοής και εναποτίθενται στο αναπνευστικό σύστημα (ανώτερο και κατώτερο), δημιουργώντας πρόβλημα στους πνεύμονες (π.χ. βρογχίτιδα, πνευμονία), στην καρδιά και επιδεινώνοντας χρόνιες ασθένειες. Ο διεθνής οργανισμός EPA (Environmental Protection Agency) δίνει τελευταία μια νέα διάσταση στα αερολύματα επικεντρώνοντας περισσότερο το ενδιαφέρον σε ακόμη μικρότερα σωματίδια, τα οποία λόγω του πολύ μικρού μεγέθους τους μπορούν να εισχωρούν πιο εύκολα και βαθύτερα στους πνεύμονες. Οι μέχρι τώρα έρευνες δείχνουν ότι αυτά τα σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη των 2.5  $\mu\text{m}$ , αποτελούνται από υψηλές συγκεντρώσεις θεικών ( $\text{SO}_4^-$ ) και νιτρικών ιόντων ( $\text{NO}_3^-$ ), ιόντων αμμωνίου ( $\text{NH}_4^+$ ), άνθρακα, οργανικών ενώσεων, νερό, καθώς επίσης και από ενώσεις του μολύβδου (Pb). Τα μικροσκοπικά αυτά σωματίδια επηρεάζουν κυρίως την αναπνοή, προκαλώντας ασθένειες στο αναπνευστικό σύστημα. Διεισδύουν βαθιά στους πνεύμονες και εισέρχονται στην κυκλοφορία του αίματος, προκαλώντας έτσι



καρδιαγγειακά, εγκεφαλοαγγειακά και αναπνευστικά νοσήματα. Το 2013, τα σωματίδια ταξινομήθηκαν ως αιτία καρκίνου του πνεύμονα από τον Διεθνή Οργανισμό για την Έρευνα στον Καρκίνο (IARC). Επομένως, συμπεραίνουμε ότι τόσο η βραχυπρόθεσμη όσο και η μακροπρόθεσμη έκθεση του ανθρώπου στην ατμοσφαιρική ρύπανση, μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρά προβλήματα για την υγεία όπως: μειωμένη πνευμονική λειτουργία, αναπνευστικές λοιμώξεις και επιδεινούμενο άσθμα.

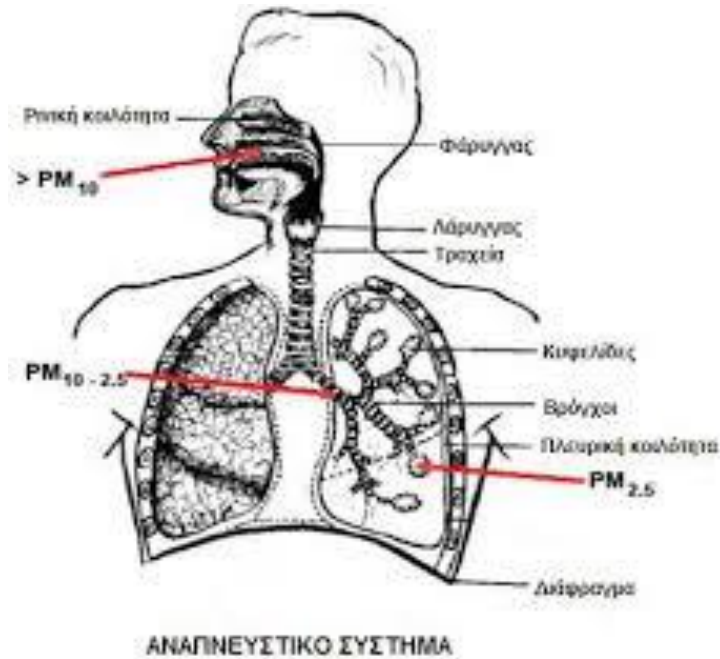
Το μέγεθος του σωματιδίου αντιπροσωπεύει το πόσο επιβλαβές είναι για την υγεία του ανθρώπου, καθώς καθορίζει την θέση εναπόθεσης του στην αναπνευστική οδό. Τα μεγάλα σωματίδια ( $>2.5 \mu\text{m}$ ) έχουν την τάση να εναποτίθενται στην άνω θωρακική χώρα (μύτη και λάρυγγα), ενώ τα μικρότερα ( $<2.5 \mu\text{m}$ ) τείνουν να εισχωρούν βαθύτερα στους πνεύμονες και ειδικότερα την κυψελιδική περιοχή. Τα σωματίδια που φθάνουν στην περιοχή αυτή, υπόκεινται σε μηχανισμούς καθίζησης και διάχυσης. Επιπλέον, τα υδατοδιαλυτά συστατικά των σωματιδίων, διαλύονται στην υγρή φάση των βρόγχων και εισέρχονται στη λέμφο. Τα σωματίδια που είναι αδιάλυτα στην υδατική φάση, φαγοκυτταρώνονται μέσα σε λίγες ώρες από τα κυψελιδικά μακροφάγα.

Τα αερολύματα με μικρή διάμετρο ( $\text{PM}_{2.5}$ ) αλλά και με πολύ μικρή διάμετρο ( $\text{PM}_1$ ), θεωρούνται ως τα πλέον επικίνδυνα για τον άνθρωπο, λόγω της βαθύτερης διείσδυσης στο ανθρώπινο οργανισμό. Γενικά, βάση υγειονομικού ενδιαφέροντος, διακρίνουμε τρεις κατηγορίες αιωρούμενων σωματιδίων, οι οποίες διαφέρουν ως προς την προέλευση, τη χημική τους σύσταση και την επικινδυνότητά τους:

- $\text{PM}<100\mu\text{m}$  → εισπνεύσιμα αιωρούμενα σωματίδια (inhalable particles): είναι τα αιωρούμενα σωματίδια που εισέρχονται στο ανώτερο σύστημα της αναπνευστικής οδού (ρινοφάρυγγας)
- $\text{PM}<4\mu\text{m}$  → αναπνεύσιμα αιωρούμενα σωματίδια (respirable particles): εισέρχονται σε βάθος των πνευμόνων.
- $\text{PM}<10\mu\text{m}$  → θωρακικό κλάσμα (thoracic fraction): διασχίζουν το λάρυγγα και τους πνεύμονες

Τα αιωρούμενα σωματίδια, ανάλογα με το μέγεθός τους, εισέρχονται ως εξής στον οργανισμό (ΕΙΚΟΝΑ 4), (αναφορά 4, 18):

- $>11\mu\text{m}$ : δεν διεισδύουν στην αναπνευστική οδό
- $7-11\mu\text{m}$ : εισχωρούν στην ρινική κοιλότητα
- $4.7-7\mu\text{m}$ : εισχωρούν στο φάρυγγα
- $3.3-4.7\mu\text{m}$ : εισχωρούν στην τραχεία και την αρχή των βρόγχων
- $2.1-3.3\mu\text{m}$ : εισχωρούν στο μέσο των βρόγχων
- $1.1-2.1\mu\text{m}$ : εισχωρούν στα τελευταία τμήματα των βρόγχων
- $0.65-1.1\mu\text{m}$ : εισχωρούν στα βρογχιόλια (αεραγωγοί με διάμετρο  $<1\text{mm}$ )
- $0.43-0.65\mu\text{m}$ : εισχωρούν στις κυψελίδες των πνευμόνων

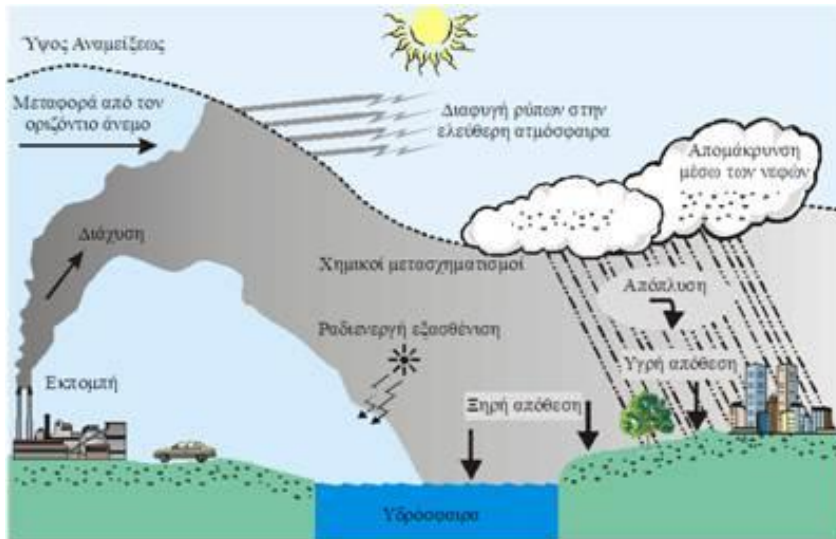


ΕΙΚΟΝΑ 4: Απεικόνιση κατανομής των σωματιδίων στο ανθρώπινο σώμα (αναφορά 18).

#### ❖ 2.4 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Η χρονική διάρκεια παραμονής των αιωρούμενων σωματιδίων στο στρώμα της τροπόσφαιρας κυμαίνεται από λίγες ημέρες μέχρι λίγες εβδομάδες. Για να απομακρυνθούν τα σωματίδια από την ατμόσφαιρα ακολουθούν τους παρακάτω μηχανισμούς (ΕΙΚΟΝΑ 5), (αναφορά 8, 11, 12):

- **Ξηρή εναπόθεση:** Κατακράτηση ρύπων από την επιφάνεια όταν έρχονται σε επαφή.
- **Υγρή εναπόθεση:** Όταν ένα σωματίδιο ενσωματώνεται σε σταγονίδια νερού και μεταφέρεται στο έδαφος μέσω του υετού (π.χ χιόνι, βροχή, χαλάζι, ομίχλη).



**ΕΙΚΟΝΑ 5: Απεικόνιση διαδικασίας υγρής και ξηρής εναπόθεσης (αναφορά 17).**

Ο χρόνος ζωής (αναφορά 5) των αιωρούμενων σωματιδίων εξαρτάται σημαντικά από το μέγεθός τους. Ειδικότερα, τα σωματίδια που ανήκουν στην περιοχή πυρήνωσης, λόγω της κίνησης Brown<sup>3</sup> αυξάνουν πολύ γρήγορα το μέγεθός τους και μεταπίπτουν προς την περιοχή συσσώρευσης. Έτσι, ο χρόνος ζωής τους είναι μικρός. Τα σωματίδια που ήδη βρίσκονται στην περιοχή συσσώρευσης, δεν αυξάνουν σε μέγεθος, διατηρούνται σε αιώρηση και έχουν μικρή ταχύτητα εναπόθεσης στις επιφάνειες. Έτσι, μεταφέρονται σε αποστάσεις πολλών χιλιομέτρων και παραμένουν στην ατμόσφαιρα για μεγάλο χρονικό διάστημα, σε αντίθεση με τα μεγάλα σωματίδια (χονδροκόκκα). Στην περίπτωση που επικρατούν συνθήκες τύρβης, όπως άνεμοι μεγάλης ταχύτητας, τα μικρότερα από τα σωματίδια της περιοχής των μεγάλων σωματιδίων έχουν μεγάλους χρόνους ζωής στην ατμόσφαιρα και μπορεί να μεταφέρονται ακόμη και σε μεγάλες αποστάσεις. Τελικά απομακρύνονται με εναπόθεση. Τα σωματίδια της περιοχής συσσώρευσης ακολουθούν τον μηχανισμό της υγρής εναπόθεσης. Τα μικρά σωματίδια και ιδιαίτερα όσα περιέχουν υγροσκοπικά συστατικά, με την αύξηση της σχετικής υγρασίας αυξάνουν το μέγεθός τους και λειτουργούν ως πυρήνες συμπύκνωσης. Τα σωματίδια αυτά ονομάζονται πυρήνες συμπύκνωσης νεφών (cloud condensation nuclei, CCN), και κατά κανόνα έχουν διαμέτρους της τάξης 0.1-0.2 μm. Υπάρχουν, όμως, και μεγαλύτερα CCN της τάξης 0.2– 2.0 μm. Οι συγκεντρώσεις των CCN και η σύστασή τους διαφέρουν σημαντικά. Σε καθαρές περιοχές τα CCN είναι κρύσταλλοι αλάτων θαλάσσιας προέλευσης, ενώ σε βιομηχανικές και αστικές περιοχές είναι ανθρωπογενούς προέλευσης. Οι συγκεντρώσεις τους πιθανώς διαφέρουν έως και δύο τάξεις μεγέθους. Δηλαδή, κυμαίνονται από μερικές εκατοντάδες έως αρκετές χιλιάδες σωματίδια/cm<sup>3</sup> αέρα. Οι πυρήνες αυτοί είναι υπεύθυνοι για το σχηματισμό των σταγονιδίων. Στην περίπτωση που τα σταγονίδια αυξηθούν τόσο ώστε να δημιουργηθούν σταγόνες βροχής, τότε αυτές θα απομακρύνουν κατά την πτώση τους και τα μεγάλα σωματίδια που βρίσκονται κάτω από το σύννεφο.

<sup>3</sup> Ονομάζεται η τυχαία κίνηση στερεών σωματιδίων μέσα σε ένα υγρό ή αέριο (αναφορά 13).

## ❖ 2.5 ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

Στη χώρα μας ισχύουν θεσμοθετημένα όρια (αναφορά 5,7,20) για τα αιωρούμενα σωματίδια PM<sub>10</sub> και PM<sub>2.5</sub> βάσει οδηγιών της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Σχετίζονται, τόσο με την προστασία της ανθρώπινης υγείας, όσο και με αυτή των οικοσυστημάτων. Παρατίθενται παρακάτω:

- PM<sub>10</sub>: Η μέση ημερήσια τιμή δεν θα πρέπει να υπερβαίνει την οριακή τιμή των 50 μg m<sup>-3</sup>, περισσότερες από 35 φορές το έτος. Η μέση ετήσια τιμή είναι 40 μg m<sup>-3</sup>.
- PM<sub>2.5</sub>: Η μέση ετήσια τιμή δεν θα πρέπει να υπερβαίνει την οριακή τιμή των 25 μg m<sup>-3</sup>.

Για την πιο εύκολη κατανόηση των συνθηκών ποιότητας του αέρα από το ευρύ κοινό, χρησιμοποιούνται οι χρωματικοί δείκτες της ποιότητας της ατμόσφαιρας για τα μικρά αιωρούμενα σωματίδια (PM<sub>2.5</sub>), με βάση τις οδηγίες του Ευρωπαϊκού Οργανισμού Περιβάλλοντος(ΕΙΚΟΝΑ6).

Κατάσταση ποιότητας αέρα	Τιμές δείκτη ποιότητας αέρα
Καλή	0-10
Ικανοποιητική	10-20
Μέτρια	20-25
Κακή	25-50
Πολύ κακή	50+

ΕΙΚΟΝΑ 6: Πίνακας δεικτών ποιότητας της ατμόσφαιρας (αναφορά 7).

## ❖ 2.6 ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟ ΣΤΡΕΣ

Το οξειδωτικό στρες (αναφορά 14) αντιπροσωπεύει μια διαταραχή της ισορροπίας μεταξύ της παραγωγής δραστικών μορφών οξυγόνου (Reactive Oxygen Species, ROS) και της ικανότητας ενός βιολογικού συστήματος να αδρανοποιεί τα τοξικά αυτά μόρια και να επιδιορθώνει τις βλάβες που προκαλούν. Οι δραστικές μορφές οξυγόνου προκαλούν υπεροξειδωτική βλάβη των λιπιδίων, των πρωτεϊνών και του DNA, οδηγώντας στην εμφάνιση καρκίνου, πρόωρης γήρανσης και εκφυλιστικών νοσημάτων.

Οι Δραστικές Μορφές Οξυγόνου, ταξινομούνται στις εξής κατηγορίες:

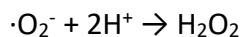
- **ελεύθερες ρίζες**, όπως η ρίζα υδροξυλίου ( $\cdot\text{OH}$ )
- **ιόντα**, όπως το υποχλωριώδες ανιόν ( $\text{ClO}^-$ ), που προκύπτει από τη διάσπαση του υποχλωριώδους οξέως ( $\text{HClO}$ ),

- **συνδυασμούς ελευθέρων ριζών και ιόντων**, όπως το ανιόν σουπεροξειδίου ( $\cdot\text{O}_2^-$ )
- **μόρια**, όπως το υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )

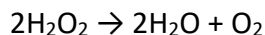
Οι ελεύθερες ρίζες που χαρακτηρίζονται από ένα μονήρες ηλεκτρόνιο στην εξωτερική τους στιβάδα είναι πολύ ασταθή μόρια με σύντομη διάρκεια ζωής. Έχουν την τάση να αντιδρούν άμεσα και γρήγορα με άλλα μόρια παίρνοντας από αυτά ένα ηλεκτρόνιο. Με αυτόν τον τρόπο μετατρέπονται τα αντιδρώντα μόρια σε ρίζες, με αποτέλεσμα να ξεκινά μία αλυσιδωτή αντίδραση που έχει ως συνέπεια την κυτταρική βλάβη. Ο ανθρώπινος οργανισμός διαθέτει αυτόματα μηχανισμούς για την επίλυση των κυτταρικών προβλημάτων που προκαλούνται. Συγκεκριμένα, διαθέτει ενδογενείς (διάφορα ένζυμα) και εξωγενείς (αντιοξειδωτικά που προσλαμβάνονται με τη διατροφή) αμυντικούς μηχανισμούς. Όταν όμως η συγκέντρωση των ριζών αυξηθεί υπέρμετρα, σε επίπεδα ικανά να προκαλέσουν κυτταρική νέκρωση, επέρχεται κυτταρικός θάνατος. Το οξειδωτικό στρες παίζει σημαντικό ρόλο σε νευροεκφυλιστικές νόσους όπως του Alzheimer και του Parkinson. Επίσης, πιθανόν σχετίζεται με καρδιαγγειακές παθήσεις, καθώς η οξείδωση των λιποπρωτεϊνών χαμηλής πυκνότητας (LDL) στο αγγειακό ενδοθήλιο είναι προάγγελος της δημιουργίας αθηρωματικών πλακών. Σημαντικό είναι εξίσου ότι ο καπνός του τσιγάρου που περιέχει διάφορα εποξειδία και υπεροξειδία, προκαλούν οξειδωτική βλάβη των πνευμόνων. Τέλος, έχει διαπιστωθεί, πως το οξειδωτικό στρες εμπλέκεται και στην εμφάνιση πολλών άλλων ασθενειών, όπως δρεπανοκυτταρικής αναιμίας, μυοκαρδιακών βλαβών, διπολικής διαταραχής και συνδρόμου εύθραυστου Χ χρωμοσώματος.

Η κυριότερη πηγή ROS στον άνθρωπο είναι το οξυγόνο που προέρχεται από τα μιτοχόνδρια. Φυσιολογικά, εμφανίζεται ως ενδιάμεσο κατά τη διάρκεια της οξειδωτικής φωσφορυλίωσης και τελικά ο σκοπός είναι ο σχηματισμός μορίων νερού. Μία άλλη πηγή προέλευσης ριζών στον οργανισμό είναι οι αντιδράσεις ουβικινονης της αναπνευστικής αλυσίδας. Επίσης αρκετές οξειδάσες όπως η οξειδάση της ξανθίνης, η οξειδάση του NADPH και το σύμπλεγμα του κυτοχρώματος P450 παράγουν υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, προκειμένου να διατηρηθεί η κυτταρική ομοιόσταση είναι αναγκαίο να υπάρξει μια ισορροπία μεταξύ παραγωγής και αδρανοποίησης των ROS στον οργανισμό. Τα κυριότερα αντιοξειδωτικά μέσα που διαθέτει το κύτταρο είναι:

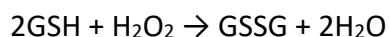
- Η **δισμουτάση του σουπεροξειδίου (SOD)**, που καταλύει την αντίδραση:



- Η **καταλάση**, που καταλύει την αντίδραση:



- Η **υπεροξειδάση της γλουταθειόνης**, που καταλύει την αντίδραση:



Ως “περισυλλέκτες” ελευθέρων ριζών χαρακτηρίζονται μόρια που αντιδρούν με τις ελεύθερες ρίζες και τις καθιστούν ακίνδυνες. Οι βιταμίνες A, D και E, καθώς και οι φαινόλες,

οι πολυφαινόλες και τα φλαβονοειδή μπορούν να μειώνουν τον κίνδυνο εμφάνισης πολλών χρόνιων εκφυλιστικών νοσημάτων.

## ❖ 2.7 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

Ο σκοπός της παρούσας μελέτης, είναι ο προσδιορισμός και η ανάλυση αποτελεσμάτων του οξειδωτικού δυναμικού των αερολυμάτων που συλλέχθηκαν σε έξι πόλεις και σ' ένα σημείο υποβάθρου. Ουσιαστικά, το καλοκαίρι του 2019 έλαβε χώρα μια εκστρατεία, κατά την οποία έγινε δειγματοληψία αέρα σε φίλτρα. Στόχος ήταν η μέτρηση των δραστικών οξειδωτικών ριζών (ROS) των αιωρούμενων σωματιδίων στην Αττική και η σύγκριση με άλλες περιοχές διαφορετικού υποβάθρου ρύπανσης. Πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις μέσω ενός ήμι-αυτοματοποιημένου συστήματος, το οποίο βασίζεται στην μέθοδο ανάλυσης με χρήση DTT. Στην συνέχεια, καταγράφηκαν και επεξεργάστηκαν τα αποτελέσματα. Ο σκοπός ήταν να διαπιστωθεί, εάν την συγκεκριμένη περίοδο, υπήρχε στην ατμόσφαιρα αυξημένη παρουσία δραστικών οξειδωτικών ενώσεων, που οφείλονται σε διάφορες πηγές και σε μεταφορά αέριων μαζών και προκαλούν επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Είναι πρώτη φορά που πραγματοποιείται μια συντονισμένη προσπάθεια για την μέτρηση του οξειδωτικού δυναμικού των σωματιδίων με την ίδια τεχνική σε επτά διαφορετικά σημεία της Ελλάδας κατά την ίδια χρονική περίοδο. Είναι δύσκολο να γίνει κάτι τέτοιο ταυτόχρονα σε τόσα μέρη της Ελλάδας, ώστε να διερευνηθούν μελλοντικά σε ποιες πηγές οφείλονται οι πιθανές διαφοροποιήσεις του οξειδωτικού δυναμικού σε αυτές τις περιοχές. Επίσης, το σύστημα που χρησιμοποιείται είναι ήμι-αυτόματο, όπως αναφέρθηκε, και χρησιμοποιείται μόνο στην Ελλάδα και στην Αμερική. Από αυτά αποδεικνύεται η πρωτοτυπία και η σπουδαιότητα της παρούσας μελέτης. Τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα που προέκυψαν, παρουσιάζονται στις παρακάτω ενότητες (4, 5).

### 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ-ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

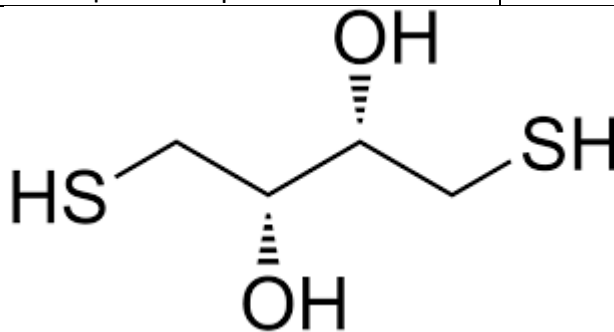
#### ❖ 3.1 ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, ROS ονομάζουμε εν συντομία μια ομάδα δραστικών αντιδρώντων μορίων που προκαλούν οξειδωτικό στρες στον ανθρώπινο οργανισμό εξαιτίας της καταστροφής των κυττάρων. Ειδικότερα, τα αντιδρώντα είδη οξυγόνου μπορούν είτε να απορροφηθούν από τα εισπνεόμενα αιωρούμενα σωματίδια είτε να παραχθούν *in vivo* από κύτταρα στόχους, όπως είναι τα επιθηλιακά και τα μακροφάγα. Στον οργανισμό μας συγκεκριμένα, το μοριακό οξυγόνο δέχεται ηλεκτρόνια από διάφορα κυτταρικά αναγωγικά μέσα (π.χ NADPH ή κατά την διάρκεια αναδίπλωσης μιας πρωτεΐνης) και μετατρέπεται σε σουπεροξειδίο ( $O_2^-$ ). Η διαδικασία αυτή, λαμβάνει χώρα στα μιτοχόνδρια και στο ενδοπλασματικό δίκτυο σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Στην παρούσα μελέτη, διερευνήθηκε η ικανότητα των αιωρούμενων σωματιδίων να παράγουν καταλυτικά ρίζες οξυγόνου με την χρήση αντιδραστηρίου DTT (dithiothreitol). Χρησιμοποιείται αυτή η μέθοδος λόγω του ότι προσομοιάζει τον μηχανισμό μεταφοράς ηλεκτρονίων που γίνεται στον οργανισμό. Το DTT (αναφορά 15) λειτουργεί δηλαδή όπως και το αναγωγικό μόριο NADPH. Η δομή για το DTT παρουσιάζεται στην ΕΙΚΟΝΑ 7 :

Μοριακή μάζα	154.253 g/mol
Χημικός τύπος	$C_4H_{10}O_2S_2$
Σημείο βρασμού	125-130°C
Διαλυτότητα στο νερό	ναι



**ΕΙΚΟΝΑ 7: Δομή του DTT (αναφορά 15).**

Ουσιαστικά, για την διαδικασία της ανάλυσης (περιγράφεται στο τμήμα 3.3) χρησιμοποιείται ένα ήμι-αυτόματο σύστημα, το οποίο συμβάλλει στην ποσοτικοποίηση του οξειδωτικού δυναμικού των αιωρούμενων σωματιδίων με την χρήση DTT. Δηλαδή, μετράμε την κατανάλωση του όπως καταλύεται από το οξειδωτικό δυναμικό της σωματιδιακής ύλης. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι το βασικό πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου αποτελεί η αυτοματοποίησή της καθώς επιτρέπει την ανάλυση ενός δείγματος ανά ώρα χωρίς την παρεμβάση του χειριστή. Να σημειωθεί ότι, στο παρελθόν, η μέθοδος

πραγματοποιούνταν χειροκίνητα, χρειαζόταν δύο άτομα και διαρκούσε πολύ. Τέλος, το σύστημα έχει υψηλή αναλυτική ακρίβεια και χαμηλό όριο ανίχνευσης<sup>4</sup> (0.31nmol/min).

### ❖ 3.2 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Υπάρχουν πολλοί τρόποι με τους οποίους μπορεί να καταγραφεί η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων. Μερικοί από αυτούς είναι:

- Δειγματολήπτης υψηλού όγκου (high volume sampler)
- Δειγματολήπτης PM<sub>10</sub>
- Δειγματολήπτης σωματιδίων/ατμών
- Δειγματολήπτης σωματιδίων πολλαπλών φίλτρων
- Διχτομικός δειγματολήπτης
- Μέτρηση αιωρούμενων σωματιδίων με τη μέθοδο του μαύρου καπνού
- Μέτρηση αιωρούμενων σωματιδίων με τη μέθοδο της απορρόφησης β-ακτινοβολίας
- Μέτρηση αιωρούμενων σωματιδίων με τη μέθοδο του δονούμενου στοιχείου (tapered element oscillating microbalance method)
- Αυτόματος δειγματολήπτης υγρής και ξηρής εναπόθεσης
- Δειγματολήπτης μεσαίου όγκου
- Δειγματολήπτης χαμηλού όγκου (low volume sampler)

Για την παρούσα μελέτη, τα φίλτρα με το δείγμα που αναλύθηκαν συλλέχθηκαν με δειγματολήπτες τόσο υψηλού όσο και χαμηλού όγκου. Πιο αναλυτικά, ο δειγματολήπτης υψηλού όγκου αέρα (ΕΙΚΟΝΑ 8), (αναφορά 4), δημιουργήθηκε και χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1948, με παρόμοια μορφή με αυτή που χρησιμοποιείται και σήμερα. Συγκεκριμένα, τραβάει μεγάλη ποσότητα αέρα με ροή 1000L/min κατά την διάρκεια της περιόδου δειγματοληψίας και ο αέρας περνάει μέσα από ένα φίλτρο από υαλονήματα (ή άλλο υλικό ανάλογα με την εφαρμογή) όπου και εναποτίθενται τα αιωρούμενα σωματίδια. Ταυτόχρονα, υπολογίζεται ή καταγράφεται ο όγκος του αέρα που διέρχεται από το φίλτρο. Ο προσδιορισμός των επιπέδων των αιωρούμενων σωματιδίων στηρίζεται στη σταθμική μέθοδο. Από τη διαφορά βάρους του φίλτρου (πριν και μετά την δειγματοληψία) και τον όγκο υπολογίζεται η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα στη διάρκεια της περιόδου δειγματοληψίας. Όσον αφορά τον δειγματολήπτη χαμηλού όγκου (αναφορά 19), έχει μικρότερη παροχή αέρα, 20L/min και επίσης ακολουθεί την αρχή λειτουργίας του δειγματολήπτη υψηλού όγκου.

---

<sup>4</sup> Το όριο ανίχνευσης μιας μεθόδου είναι η ελάχιστη συγκέντρωση μιας ουσίας που μπορεί να μετρηθεί με την μέθοδο αυτή (αναφορά 16).





**ΕΙΚΟΝΑ 8: Οπτική απεικόνιση ενός δειγματολήπτη (αναφορά 4).**

### ❖ 3.3 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

#### ➤ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ

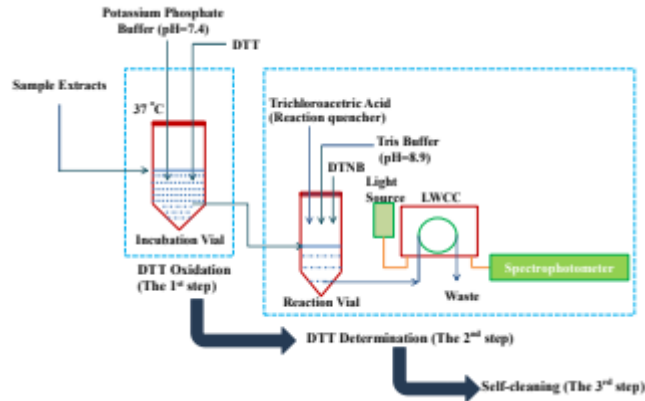
Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την παρούσα ανάλυση, παρουσιάζονται ακολούθως:

- DTT (dithiothreitol), διθειοθρεϊτόλη
- TCA (trichloroacetic acid), τριχλωροοξικό οξύ
- K-buffer (potassium phosphate buffer), ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικού καλίου
- Tris-buffer EDTA
- DTNB (5,5'-Dithiobis-(2-nitrobenzoic acid))
- PQN (9-10-Phenanthrenequinone)

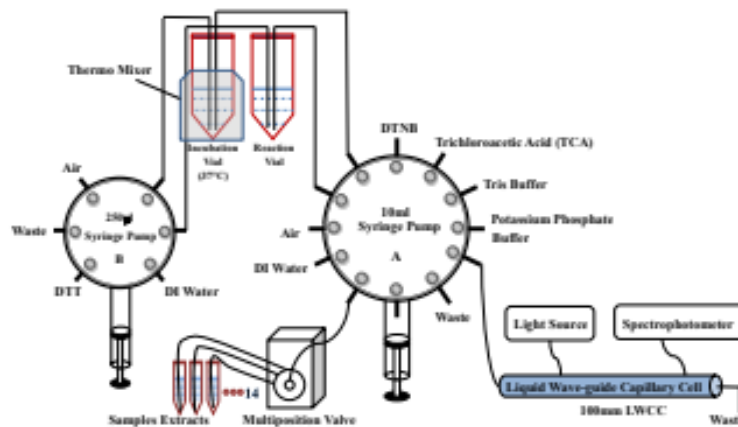
Να σημειωθεί ότι, καθ'όλη την διαδικασία παρασκευής των αντιδραστηρίων, τηρούνται όλα τα μέτρα ασφαλείας και χρησιμοποιείται ειδική μάσκα για την αποφυγή εισπνοής τους.

#### ➤ ΔΙΑΤΑΞΗ ΜΗΧΑΝΗΜΑΤΟΣ-ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Έχει αναπτυχθεί ένα ημι-αυτόματο σύστημα (αναφορά 21, 22), χρησιμοποιώντας προγραμματισμένες αντλίες και σύριγγες για την διεξαγωγή της ανάλυσης. Το σύστημα βασίζεται σε απλοποιημένο πρωτόκολλο, στο οποίο τα εκχυλίσματα αερολύματος οξειδώνουν το DTT σε ένα φιαλίδιο. Ένα μικρό δείγμα αποσύρεται σε διάφορα χρονικά διαστήματα για να προσδιοριστεί η υπόλοιπη συγκέντρωση DTT και να υπολογιστεί ο ρυθμός κατανάλωσής του. Τα δείγματα σωματιδίων εκχυλίζονται σε υδατική κατάσταση και αναλύονται σε παρτίδες χρησιμοποιώντας έναν αυτόματο δειγματολήπτη με συχνότητα λήψης ενός δείγματος ανά ώρα. Το σύστημα μπορεί να λειτουργεί χωρίς παρακολούθηση.



**ΕΙΚΟΝΑ 9: Στάδια της αντίδρασης που πραγματοποιούνται στο thermomixer (αναφορά 21)**



**ΕΙΚΟΝΑ 10: Απεικόνιση του setup του συστήματος(αναφορά 21)**

Όπως φαίνεται και στις εικόνες (ΕΙΚΟΝΑ 10), το σύστημα προσδιορισμού ROS αποτελείται από:

- Μία μικρή αντλία (B)
- Μια μεγάλη αντλία (A)
- Μια πολλαπλή βαλβίδα για την διαδοχική επιλογή των δειγμάτων
- Το thermomixer στο οποίο βρίσκονται τα φιαλίδια επώασης και αντίδρασης
- Τον ανιχνευτή LWCC (liquid wave-guide capillary cell<sup>5</sup>)
- Την πηγή φωτός
- Τον υπολογιστή, ο οποίος περιέχει τα λογισμικά που χρησιμοποιούνται.
- Τα αντιδραστήρια και το δοχείο με απιονισμένο νερό
- Τα σωληνάκια, με τα οποία συνδέεται το σύστημα και μεταφέρονται τα δείγματα και τα αντιδραστήρια
- Το δοχείο αποβλήτων

<sup>5</sup> Τριχοειδής κυψελίδα μεγάλης οπτικής διαδρομής

## ➤ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Πριν από την χρήση του μηχανήματος και των αντιδραστηρίων πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση με δώδεκα διαφορετικές συγκεντρώσεις DTT.

Για την προετοιμασία των δειγμάτων (αναφορά 21): για την εκχύλιση των δειγμάτων κόβουμε συγκεκριμένη επιφάνεια του φίλτρου και την τοποθετούμε σε δοκιμαστικό σωλήνα των 15mL. Έπειτα, προσθέτουμε 5mL φρέσκο απιονισμένο νερό και τοποθετούμε όλους τους σωλήνες στους υπερήχους για 30min. Στην συνέχεια, φιλτράρουμε το κάθε δείγμα με την βοήθεια φίλτρων και σύριγγας. Τέλος, τοποθετούμε τα δείγματα που ετοιμάσαμε στο μηχάνημα προς ανάλυση.

### Στάδια της μεθόδου και αντιδράσεις που πραγματοποιούνται:

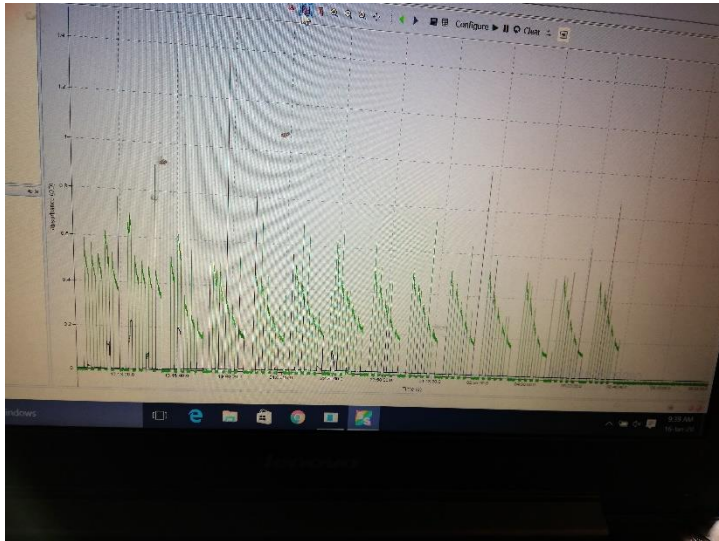
- Οξείδωση του DTT (αναφορά 21): στο φιαλίδιο επώασης τοποθετούνται 3.5mL από το εκχύλισμα αερολύματος και 1mL K-buffer με την χρήση της αντλίας A. Έπειτα, μέσω της αντλίας B προστίθεται 0.5mL DTT. Το διάλυμα αυτό επωάζεται στους 37°C και ανακινείται με συχνότητα 400rpm στο thermomixer (ΕΙΚΟΝΑ 9). Το DTT στο μίγμα καταναλώνεται με την πάροδο του χρόνου στο φιαλίδιο επώασης λόγω της καταλυτικής αντίδρασης των δραστικών συστατικών του αερολύματος με αυτό.
- Προσδιορισμός DTT (αναφορά 21): μετά από 4min από το 1<sup>ο</sup> στάδιο μεταφέρονται μέσω της αντλίας B 100μL από το μίγμα, σ' ένα νέο φιαλίδιο, αυτό της αντίδρασης. Σε αυτό προστίθενται 1mL TCA, 2mL Tris-buffer και 0.5mL DTNB. Η αντίδραση μεταξύ του υπολειπόμενου DTT και του DTNB δημιουργεί ένα προϊόν που απορροφά ακτινοβολία, το TNB, το οποίο απορροφά στα 412nm. Ακολούθως, μέσω της αντλίας A μεταφέρεται το μίγμα στον LWCC (έχει οπτική διαδρομή 100mm), ο οποίος συνδέεται με ένα online φασματοφωτόμετρο που περιλαμβάνει μία φωτεινή πηγή υπεριώδους-ορατού και έναν ανιχνευτή φωτός πολλών μήκων κύματος. Η ένταση της απορρόφησης στα 412nm και στα 700nm (baseline για το TNB ) καταγράφονται (ΕΙΚΟΝΑ 12) κάθε 2s. Το σύστημα (ΕΙΚΟΝΑ 11) εκτελεί μία διαδικασία αυτόματου καθαρισμού με απιονισμένο νερό ώστε να εξαλείφει κάθε υπολειπόμενο υγρό από το φιαλίδιο αντίδρασης, τους σωλήνες, τις σύριγγες και τον LWCC. Το 2<sup>ο</sup> στάδιο επαναλαμβάνεται 4 φορές σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα (13, 23, 30 και 41min) δημιουργώντας τελικά 5 σημεία της συγκέντρωσης που απέμεινε με τον χρόνο.
- Αυτόματος καθαρισμός (self-cleaning): στο τέλος το σύστημα πραγματοποιεί ένα τελικό στάδιο αυτόματου καθαρισμού ως ρουτίνα, με σκοπό να μην παραμείνουν υπολείμματα στα μέρη του συστήματος, πριν προχωρήσει στην ανάλυση του επόμενου δείγματος.

Γενικά, να σημειωθεί ότι ως καθημερινή ρουτίνα, πριν την χρήση του μηχανήματος, ελέγχουμε να είναι γεμάτα και τα 5 αντιδραστήρια, γεμίζουμε με φρέσκο απιονισμένο νερό το δοχείο και πραγματοποιούμε καθαρισμό στο μηχάνημα. Επιπλέον, χρησιμοποιούμε διάλυμα PQN συγκεκριμένης συγκέντρωσης ως εσωτερικό πρότυπο, για

να αξιολογήσουμε ότι αποκρίνεται σωστά το μηχάνημα και ότι έχουμε επαναλήψιμα αποτελέσματα.



**ΕΙΚΟΝΑ 11:** Απεικόνιση του συστήματος ROS και των αντιδραστηρίων.



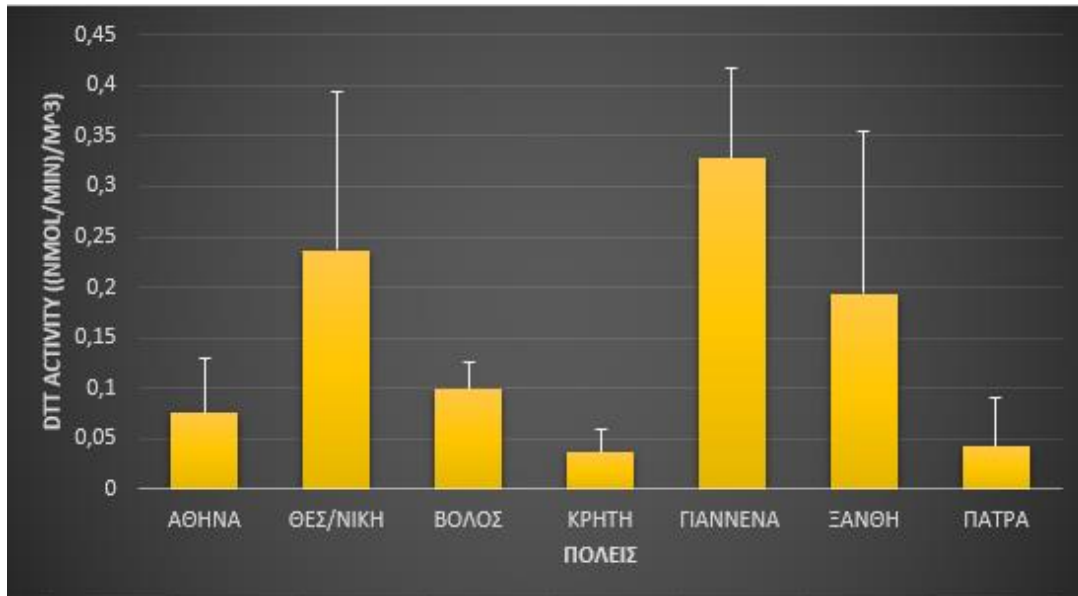
**ΕΙΚΟΝΑ 12:** Απεικόνιση αποτελεσμάτων από το λογισμικό που χρησιμοποιούμε στον υπολογιστή.

#### 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Κατά την καλοκαιρινή αυτή καμπάνια, στις επτά περιοχές, βρίσκουμε τα επίπεδα τα οποία κυμαίνεται το DTT activity. Παρατηρούμε (ΓΡΑΦΗΜΑ 1) ότι οι τιμές (ΠΙΝΑΚΑΣ 1) είναι πιο υψηλές στα Γιάννενα, στην Ξάνθη, στην Θεσ/νικη και στον Βόλο, ενώ στην Αθήνα (Θησείο), στην Πάτρα και στην Κρήτη, είναι χαμηλότερες. Όσον αφορά την Κρήτη (Φινοκαλιά), αυτό το αποτέλεσμα είναι αναμενόμενο, καθώς είναι σταθμός που δεν βρίσκεται κοντά σε αστικό κέντρο. Φαίνεται ότι, οι υψηλότερες τιμές DTT οφείλονται σε υψηλότερες τοπικές εκπομπές που υπάρχουν στα αστικά κέντρα.

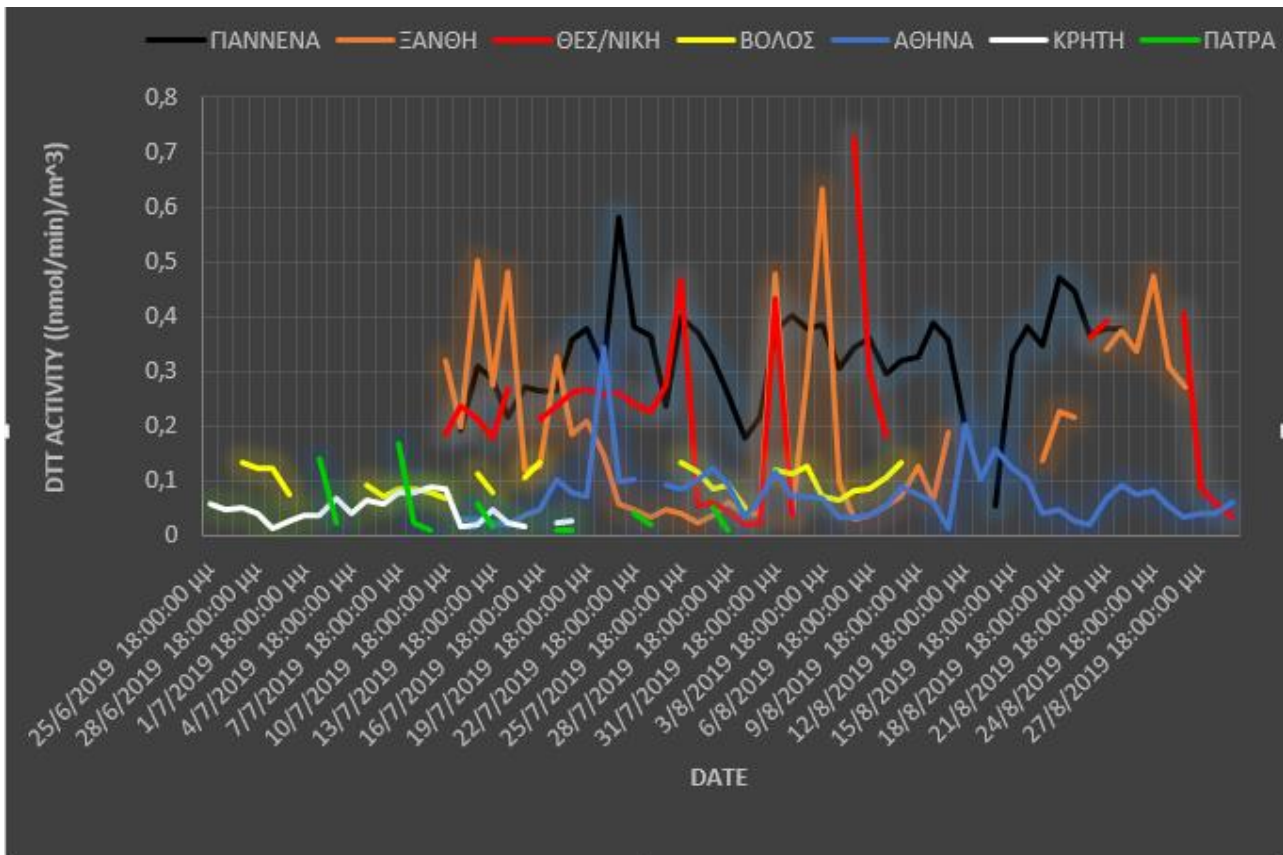
**ΠΙΝΑΚΑΣ 1: Μέσοι όροι, τυπική απόκλιση, μέγιστα και ελάχιστα της κάθε περιοχής, για το DTT activity((nmol/min)/m<sup>3</sup>).**

	<b>AVERAGE</b>	<b>SD</b>	<b>MEDIAN</b>	<b>MAX</b>	<b>MIN</b>
ΑΘΗΝΑ	0.08	0.05	0.07	0.34	0.01
ΘΕΣ/ΝΙΚΗ	0.24	0.16	0.24	0.73	0.02
ΒΟΛΟΣ	0.09	0.03	0.09	0.14	0.05
ΚΡΗΤΗ	0.04	0.02	0.03	0.09	0.01
ΓΙΑΝΝΕΝΑ	0.33	0.09	0.35	0.58	0.05
ΞΑΝΘΗ	0.19	0.16	0.14	0.63	0.02
ΠΑΤΡΑ	0.04	0.05	0.02	0.17	0.01



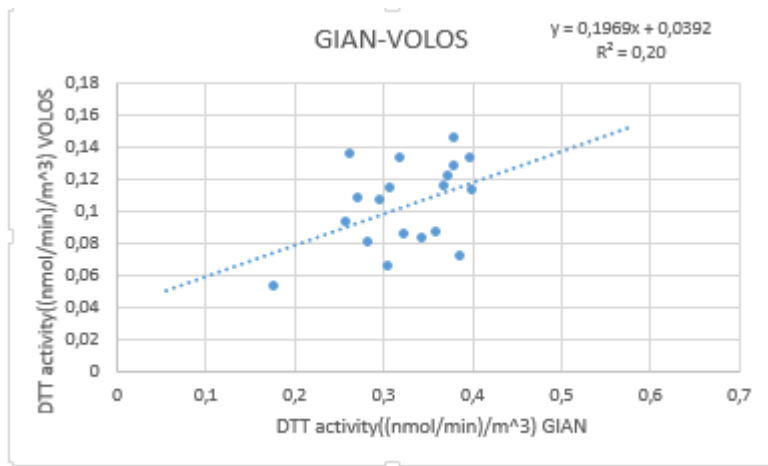
**ΓΡΑΦΗΜΑ 1:** Συνολικό γράφημα για τις έξι πόλεις και το σημείο υποβάθρου(Κρήτη), που δείχνει τις μέσες τιμές ταχύτητας κατανάλωσης DTT καθόλη την διάρκεια της καμπάνιας και την υπολογισμένη τυπική απόκλιση για την κάθε περιοχή.

Από το συνολικό γράφημα (ΓΡΑΦΗΜΑ 2), παρατηρούμε ότι σε ημερήσιο επίπεδο, οι τιμές από τα Γιάννενα είναι σταθερά υψηλότερες, σε σχέση με τις υπόλοιπες πόλεις. Στην συνέχεια, ακολουθούν η Ξάνθη και η Θεσ/νίκη, όπου σε κάποιες μέρες έχουν εξίσου υψηλά επίπεδα DTT activity με τα Γιάννενα, ενώ σε άλλες ημερομηνίες είναι πιο χαμηλά. Αυτό, πιθανόν να οφείλεται στο ότι μεταβάλλονται στις συγκεκριμένες μέρες οι πηγές, οι οποίες οδηγούν σε παραγωγή ROS. Αντίθετα, στα Γιάννενα καταλαβαίνουμε ότι σταθερά οι συνθήκες στην πόλη είναι τέτοιες, όπου έχουμε υψηλή παραγωγή σε δραστικές οξειδωτικές ενώσεις. Επιπλέον, βλέπουμε ότι στις υπόλοιπες τέσσερις περιοχές (Αθήνα, Βόλος, Κρήτη και Πάτρα ) οι τιμές DTT είναι σταθερά χαμηλότερες. Τέλος, να σημειωθεί ότι κατά την καλοκαιρινή περίοδο η αύξηση των τιμών εάν δεν οφείλεται σε τοπικές πηγές, μπορεί να οφείλεται σε μεταφορά δευτερογενών πηγών από άλλα μέρη, λόγω της κυκλοφορίας των αέριων μαζών.

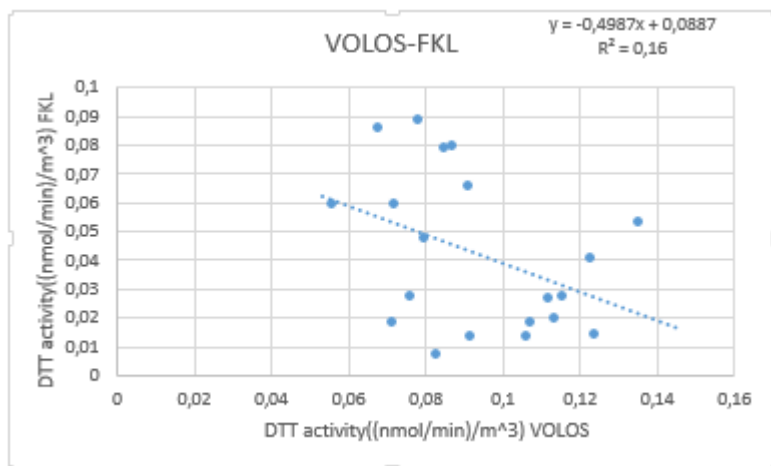


**ΓΡΑΦΗΜΑ 2:** Συνολικό γράφημα για τις επτά περιοχές, που δείχνει πως κυμαίνονται οι τιμές DTT σε καθημερινό επίπεδο (24h).

Κατα την διάρκεια της ανάλυσης των αποτελεσμάτων, μελετήθηκε η συσχέτιση (ΓΡΑΦΗΜΑ 3, 4, 5, 6) του DTT activity μεταξύ των διαφορετικών περιοχών που μελετώνται. Σκοπός ήταν, να διαπιστώσουμε εάν υπάρχει συσχέτιση που μπορεί να αποδοθεί σε μεγάλης κλίμακας μεταφορά αερίων μαζών, κατα την διάρκεια της μέτρησης. Στα γραφήματα 3-6, βλέπουμε ότι η τιμή  $R^2$  είναι μεγάλη, σε σχέση με τους υπόλοιπους συνδυασμούς των περιοχών. Πιο συγκεκριμένα, η σειρά αυξανόμενης συσχέτισης είναι: VOLOS-FNKL ( $R^2=0.16$ ) < VOLOS-THISS ( $R^2=0.19$ ) < GIAN-VOLOS ( $R^2=0.20$ ) < THISS-FNKL ( $R^2=0.29$ ). Επομένως, συμπεραίνουμε ότι η Αθήνα με την Κρήτη, παρουσιάζουν την μεγαλύτερη συσχέτιση μεταξύ τους εφόσον η τιμή  $R^2$  (ΓΡΑΦΗΜΑ 5) είναι μεγαλύτερη σε αυτό το συνδυασμό περιοχών, γεγονός που θα πρέπει να μελετηθεί περαιτέρω ώστε να διαπιστωθεί εάν υπάρχει μεγάλης κλίμακας μεταφορά σωματιδίων στους σταθμούς που μελετώνται.

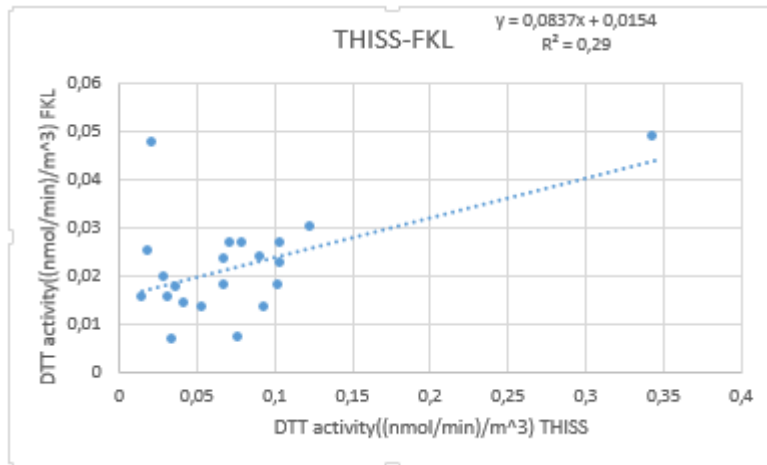


**ΓΡΑΦΗΜΑ 3: Συσχέτιση Γιάννενα με Βόλο για DTT activity.**

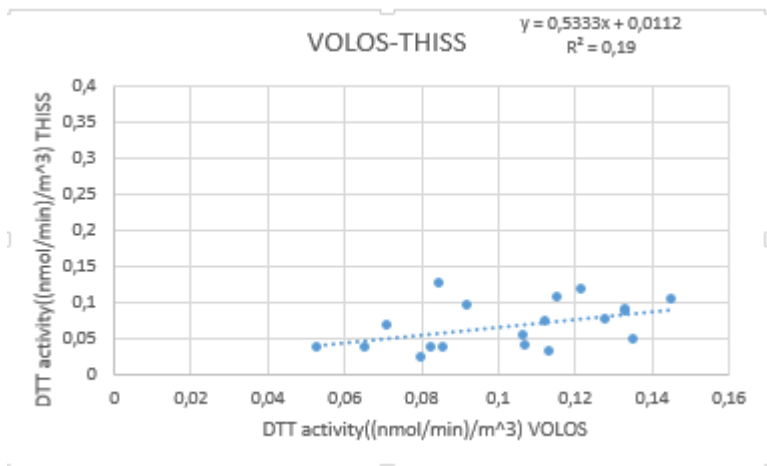


**ΓΡΑΦΗΜΑ 4: Συσχέτιση Κρήτη(Φινοκαλιά) με Βόλο για DTT activity.**





ΓΡΑΦΗΜΑ 5: Συσχέτιση Αθήνα(Θησείο) με Κρήτη(Φινοκαλιά) για DTT activity.



ΓΡΑΦΗΜΑ 6: Συσχέτιση Αθήνα(Θησείο) με Βόλο για DTT activity.

## 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Εν κατακλείδι, το καλοκαίρι του 2019 πραγματοποιήθηκε μια εκστρατεία κατά την οποία λήφθηκαν δείγματα αερολυμάτων σε ημερήσιο επίπεδο στις πόλεις: Αθήνα (Θησείο), Γιάννενα, Ξάνθη, Πάτρα, Θεσ/νίκη, Βόλο και στο σημείο υποβάθρου: Κρήτη (Φινοκαλιά). Στην συνέχεια, χρησιμοποιήθηκε ένα αυτοματοποιημένο αναλυτικό σύστημα με την μέθοδο προσδιορισμού με DTT, για την ποσοτικοποίηση του οξειδωτικού δυναμικού των υδατοδιαλυτών συστατικών των αερολυμάτων. Μέσω της επεξεργασίας των αποτελεσμάτων, φάνηκε ότι στα Γιάννενα υπήρχαν οι υψηλότερες τιμές κατανάλωσης DTT, τόσο σε συνολικό όσο και σε ημερήσιο επίπεδο. Η μεγάλη κατανάλωση DTT, φανερώνει την ύπαρξη υδατοδιαλυτών δραστικών οξειδωτικών ενώσεων στα συλλεχθέντα αιωρούμενα σωματίδια, που με την σειρά τους προκαλούν επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου μέσω της εισπνοής τους. Επομένως, η τελική διαπίστωση της συγκεκριμένης εργασίας είναι ότι στα Γιάννενα κυρίως και έπειτα στη Ξάνθη και Θεσ/νίκη, κατά την καλοκαιρινή περίοδο, υπήρξαν περισσότερες εκπομπές από πηγές, που οδήγησαν σε αυξημένη παρουσία δραστικών οξειδωτικών ενώσεων (ROS – Reactive Oxygen Species) στην ατμόσφαιρα, σε σχέση με τις υπόλοιπες πόλεις που έλαβαν χώρα στην μελέτη. Αυτό σημαίνει, ότι στις τρεις προαναφερθείσες πόλεις, κατά τη διάρκεια της συγκεκριμένης δειγματοληψίας, η περιεκτικότητα των λεπτών αιωρούμενων σωματιδίων σε δραστικές οξειδωτικές ενώσεις είναι μεγαλύτερη (συγκριτικά με τις υπολοιπες μελετούμενες περιοχές), και κατά συνέπεια πιο επιβλαβής για την υγεία.

## 6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. [http://www.mie.uth.gr/ekp\\_yliko/3\\_particulates.pdf](http://www.mie.uth.gr/ekp_yliko/3_particulates.pdf)
2. <https://www.air-quality.gr/pm.php>
3. [http://airuse.eu/wp-content/uploads/2016/09/2\\_Particulate-Air-Pollution-Introduction.pdf](http://airuse.eu/wp-content/uploads/2016/09/2_Particulate-Air-Pollution-Introduction.pdf)
4. <http://eclass.teipir.gr/openeclass/modules/document/file.php/MECH111/6%CE%B7%20%CE%95%CE%BD%CF%8C%CF%84%CE%B7%CF%84%CE%B1%20-%20%CE%A4%CE%B5%CF%87%CE%BD%CE%BF%CE%BB%CE%BF%CE%B3%CE%AF%CE%B1%20%CE%A0%CE%B5%CF%81%CE%B9%CE%B2%CE%B1%CE%BB%CE%BB%CE%BF%CE%BD%CF%84%CE%B9%CE%BA%CF%8E%CE%BD%20%CE%9C%CE%B5%CF%84%CF%81%CE%AE%CF%83%CE%B5%CF%89%CE%BD.pdf>
5. <http://ikee.lib.auth.gr/record/125770/files/GRI-2011-6219.pdf>
6. [https://ocw.aoc.ntua.gr/modules/document/file.php/CHEMENG110/03.Eisagwgi\\_stin\\_aeria\\_viomixaniki\\_ripansi.pdf](https://ocw.aoc.ntua.gr/modules/document/file.php/CHEMENG110/03.Eisagwgi_stin_aeria_viomixaniki_ripansi.pdf)
7. <http://www.thermiar.gr/project/air-quality/>
8. <http://ikee.lib.auth.gr/record/273030/files/%CF%80%CF%84%CF%85%CF%87%CE%B9%CE%B1%CE%BA%CE%AE.pdf>
9. <http://www2.ipta.demokritos.gr/accept-air/DVD-Contents.pdf>
10. <http://scientific-journal-articles.org/greek/free-online-journals/medical/medical-articles/saxinidis/somatidia.htm>
11. <https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php/ENV113/9%CE%B7%20%CE%94%CE%B9%CE%AC%CE%BB%CE%B5%CE%BE%CE%B7.pdf>
12. <http://lap.physics.auth.gr/atmdiasp/parousiaseis/chapter7.pdf>
13. <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9A%CE%AF%CE%BD%CE%B7%CF%83%CE%B7%CE%9C%CF%80%CF%81%CE%AC%CE%BF%CF%85%CE%BD>
14. <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9F%CE%BE%CE%B5%CE%B9%CE%B4%CF%89%CF%84%CE%B9%CE%BA%CF%8C%CF%83%CF%84%CF%81%CE%B5%CF%82%CE%94%CF%81%CE%B1%CF%83%CF%84%CE%B9%CE%BA%CE%AD%CF%82%CE%9C%CE%BF%CF%81%CF%86%CE%AD%CF%82%CE%9F%CE%BE%CF%85%CE%B3%CF%8C%CE%BD%CE%BF%CF%85>
15. <https://en.wikipedia.org/wiki/Dithiothreitol>
16. [http://users.teiath.gr/petef/Web\\_Lessons/Lessons/SafetyQC/Verification\\_of\\_methods\\_Karkalousos.pdf](http://users.teiath.gr/petef/Web_Lessons/Lessons/SafetyQC/Verification_of_methods_Karkalousos.pdf)
17. [http://lap.physics.auth.gr/atmdiasp/didaktea\\_vlh.htm](http://lap.physics.auth.gr/atmdiasp/didaktea_vlh.htm)
18. <https://pergamos.lib.uoa.gr/uoa/dl/frontend/file/lib/default/data/1337175/theFile/1337190>
19. <https://pergamos.lib.uoa.gr/uoa/dl/frontend/file/lib/default/data/1316019/theFile/1316020>
20. [https://www.poseidonmedii.eu/editor/upload/0Mitsotakis\\_PMII\\_Irakleio\\_Event\\_December\\_2018\\_CERTH\\_final.pdf](https://www.poseidonmedii.eu/editor/upload/0Mitsotakis_PMII_Irakleio_Event_December_2018_CERTH_final.pdf)

21. T. Fang, V. Verma, H. Guo, L. E. King, E. S. Edgerton, and R. J. Weber, (2015), A semi-automated system for quantifying the oxidative potential of ambient particles in aqueous extracts using the dithiothreitol (DTT) assay: results from the Southeastern Center for Air Pollution and Epidemiology (SCAPE), Atmospheric Measurement Techniques
22. D. Paraskevopoulou, A. Bougiatioti, I. Stavroulas, T. Fang, M. Lianou, E. Liakakou, E. Gerasopoulos, R. Weber, A. Nenesa,, N. Mihalopoulos, (2019), Yearlong variability of oxidative potential of particulate matter in an urban Mediterranean environment, Atmospheric Environment
23. Josephine T. Bates, Rodney J. Weber, Joseph Abrams, Vishal Verma, Ting Fang, Mitchel Klein, Matthew J. Strickland, Stefanie Ebel Sarnat, Howard H.Chang, James A. Mulholland, Paige E. Tolbert, and Armistead G. Russell, (2015), Reactive Oxygen Species Generation Linked to Sources of Atmospheric Particulate Matter and Cardiorespiratory Effects, Environmental Science & Technology
24. <http://ikee.lib.auth.gr/record/273030/files/%CF%80%CF%84%CF%85%CF%87%CE%B9%CE%B1%CE%BA%CE%AE.pdf>