

# ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ



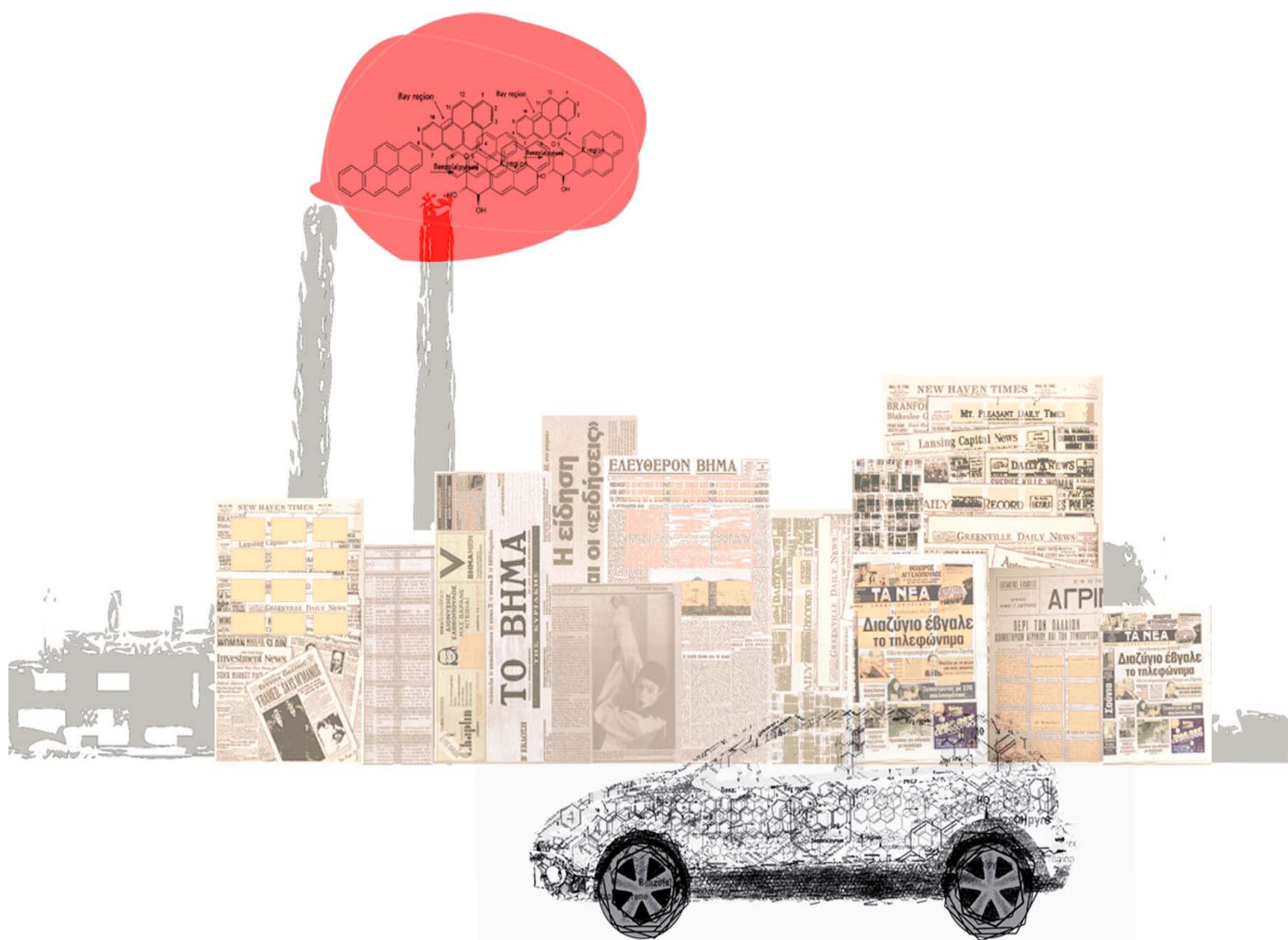
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΧΑΝΙΩΝ



**ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ & ΒΙΟΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ**



## ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

*" Προσδιορισμός Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων σε αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας της πόλης των Χανίων "*

Αναστάσιος Παφίτης

Επιβλέπουσα καθηγήτρια

**Αναπλ. Καθ. ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ ΚΑΤΣΙΒΕΛΑ**

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

- Αναπλ. Καθ. Ελευθερία Κατσίβελα  
2. MSc. Ηλίας Κοπανάκης  
3. MSc. Μαρία Αϊβαλιώτη

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της πτυχιακής μου εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους αυτούς τους ανθρώπους που συνέβαλαν, ο καθένας με τον δικό του τρόπο στην πραγματοποίησή της.

Πρώτη απ' όλους θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα καθηγήτρια μου κ. Κατσίβελα Ελευθερία, Αναπληρώτρια Καθήγητρια του Τμήματος Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος του ΤΕΙ Κρήτης, τόσο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντας μου το θέμα της παρούσας πτυχιακής εργασίας όσο και για την καθοδήγηση που μου πρόσφερε και την υπομονή που έδειξε. Ακόμη, οφείλω να την ευχαριστήσω διότι μέσω της συνεργασίας μας μου μετέδωσε, έμμεσα, το πάθος και τον επαγγελματισμό που πρέπει να διαθέτει ένας μελλοντικός επιστήμονας.

Κατόπιν, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Νικόλαο Πασαδάκη, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης για την δυνατότητα που μου έδωσε να πραγματοποιηθούν οι μετρήσεις GC-MS σε συνεργασία με το Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπογείων Ταμιευτήρων του Τομέα Μεταλλευτικής Τεχνολογίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης αλλά και για την πολύτιμη βοήθεια του στην μετέπειτα υπολογιστική μελέτη.

Ευχαριστώ τον MSc Ηλία Κοπανάκη, εκπαιδευτικό του Τμήματος Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος του ΤΕΙ Κρήτης, για την πολύτιμη βοήθεια του κατά την πραγματοποίηση της χημικής ανάλυσης των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον μετεωρόλογο της Εθνικής Μετεωρολογικής Υπηρεσίας κύριο Εμμανουήλ Λέκκα, εκπαιδευτικό του Τμήματος Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος του ΤΕΙ Κρήτης, για την πολύτιμη βοήθεια στην πρόγνωση του καιρού κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών καθώς και για την ευγενική παραχώρηση μετεωρολογικών δεδομένων. Όσον αφορά τις μετεωρολογικές μετρήσεις, θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης τους συνεργάτες του Εργαστηρίου Ανανεώσιμων Ενεργειακών Τεχνολογιών κύριο Σπύρο Δολιανίτη, Μηχανικό Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος, και κύριο Ευάγγελο Σωτηρόπουλο, Χημικό Μηχανικό, καθώς και την υπεύθυνη Επίκουρο καθηγήτρια Διονυσία Κολοκοτσά για την παραχώρηση μετεωρολογικών δεδομένων.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ. Μαρία Κούλη, Εκπαιδευτικό του Τμήματος Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος του ΤΕΙ Κρήτης, της οποίας η συμβολή στην δημιουργία των θεματικών χαρτών που αφορούσαν την χωρική κατανομή των συγκεντρώσεων ήταν καθοριστική.

Όσον αφορά τις δειγματοληψίες των αέριων δειγμάτων που πραγματοποιήθηκαν στην πόλη των Χανίων, θα ήθελα να ευχαριστήσω την συμφοιτήτρια μου Βάσια Βουδούρη, την Νομαρχία Χανίων, το Κέντρο Εξυπηρέτησης Πολιτών του Δήμου Χανίων και τον πρόεδρο των ΚΤΕΛ Χανίων – Ρεθύμνης κ. Τουλουπάκη Χαράλαμπο.

Από τις ευχαριστίες δεν θα μπορούσα να παραλείψω την Μιχαήλα Καπασκέλη, φοιτήτρια του Τμήματος Γραφιστικής του ΤΕΙ Αθήνας, η οποία σχεδίασε το εξώφυλλο της πτυχιακής μου εργασίας.

Τέλος, ευχαριστώ την μητέρα μου Αλέκα για την οικονομική αλλά ακόμα περισσότερο για την ηθική συμπαράσταση καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες συγκαταλέγονται στους λεγόμενους «νέους» ρύπους. Παρόλο που έχουν περιγραφεί πάνω από δύο αιώνες, μόλις τα τελευταία χρόνια τράβηξαν το ενδιαφέρον των επιστημόνων και των περιβαλλοντικών οργανώσεων που ασχολούνται με την ποιότητα του αέρα λόγω της εξαιρετικής επικινδυνότητας τους για την δημόσια υγεία.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των σωματιδιακών πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (ΠΑΥ), στην ατμόσφαιρα της πόλης των Χανίων. Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν σε 6 διαφορετικά σημεία. Τα τέσσερα εξ αυτών ήταν στο κέντρο της πόλης, το πέμπτο σε περιαστική περιοχή μακριά από την άμεση γειτνίαση σημαντικών πηγών παραγωγής σωματιδίων και ΠΑΥ (αστικό υπόβαθρο) και το έκτο σε προαστιακή περιοχή της πόλης.

Η μέση τιμή του συνόλου των 15 σωματιδιακών ΠΑΥ που μετρήθηκαν στο αστικό περιβάλλον βρέθηκε να είναι  $15,428 \text{ ng/m}^3$ , ενώ στο αστικό υπόβαθρο και το περιαστικό περιβάλλον  $0,658 \text{ ng/m}^3$  και  $1,08 \text{ ng/m}^3$ , αντίστοιχα.

Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν στους μεγαλομοριακούς ΠΑΥ Benzo(ghi)perylene, Indeno(1,2,3-cd)pyrene, Benzo(b)fluoranthene, και Benzo(a)pyrene όσον αφορά το αστικό και περιαστικό περιβάλλον. Αντίθετα, στο αστικό υπόβαθρο την υψηλότερη συγκέντρωση παρουσίασε ο μοριακός ΠΑΥ φαινανθρένιο.

**ABSTRACT**

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are included in the so-called “young” pollutants. Although PAHs have been described over two centuries ago, it is only the last few years that attention was drawn from scientists and environmental organizations on this category of pollutants because of the extremely hazardous effects on human health.

The present study aimed to determine the ambient levels of PAH concentration in the city of Chania.

Sampling took place in 6 sites of the city. Four of them were in the city center, one in a suburban area and one site was chosen in order to measure the background levels, located away from significant emission sources of particulate matter and PAH.

The mean concentration of the sum of the fifteen particulate PAHs that were studied, was 15.428 ng/m<sup>3</sup> in the urban area, whereas in the suburban area and the urban background were 1.08 ng/m<sup>3</sup> and 0.658 ng/m<sup>3</sup>, respectively.

The high molecular weight PAHs (benzo(ghi)perylene, indeno(1,2,3-cd)pyrene, benzo(b)fluoranthene, and benzo(a)pyrene) had the highest concentrations in the urban and suburban environment. Contrary, the most abundant PAH in the urban background was phenanthrene.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ</b>	<b>9</b>
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ</b>	<b>10</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>	<b>11</b>
1.1 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ	11
1.2 ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ	13
1.3 ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ	14
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2- ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ</b>	<b>15</b>
2.1 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	15
2.1.1 ΚΑΤΑΝΟΜΗ	15
2.1.1.1 ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΔΙΕΙΣΔΥΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ	16
2.1.2 ΣΧΗΜΑ ΚΑΙ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ	17
2.1.3 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	18
2.1.4 ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ	18
2.2 ΧΡΟΝΟΣ ΖΩΗΣ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ	19
2.3 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ	20
2.4 ΠΗΓΕΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ	20
2.4.1 ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ	20
2.4.2 ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΕΙΣ ΠΗΓΕΣ	21
2.4.3 ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΑΠΟ ΤΙΣ ΜΕΤΑΦΟΡΕΣ	21
2.4.4 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΕΚΠΟΜΠΕΣ	22
2.4.5 ΓΕΩΡΓΙΑ	22
2.4.6 ΒΙΟΑΕΡΟΖΟΛ	22
2.4.7 ΣΥΝΕΙΣΦΟΡΑ ΤΗΣ ΑΦΡΙΚΑΝΙΚΗΣ ΣΚΟΝΗΣ	22
2.5 ΠΟΣΟΣΤΟ ΣΥΝΕΙΣΦΟΡΑΣ ΤΩΝ ΠΗΓΩΝ ΣΤΙΣ ΕΤΗΣΙΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	23
2.6 ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΩΝ ΡΥΠΙΩΝ	25
2.6.1 ΔΙΗΘΗΣΗ	25
2.6.1.1 ΦΙΛΤΡΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	25
2.6.1.2 ΘΕΣΕΙΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	27
2.6.1.3 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	30
2.6.2 ΠΡΟΣΚΡΟΥΣΗ	30
2.6.3 ΔΙΑΧΥΣΗ	31
2.6.4 ΦΥΓΟΚΕΝΤΡΗΣΗ	31
2.6.5 ΚΑΤΑΚΑΘΙΣΗ ΛΟΓΩ ΒΑΡΥΤΗΤΑΣ	31
2.7 ΑΝΤΙΡΡΥΠΑΝΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ	31
2.7.1 ΘΑΛΑΜΟΙ ΒΑΡΥΤΗΤΑΣ Ή ΚΑΘΙΖΗΣΗΣ	32
2.7.2 ΚΥΚΛΩΝΕΣ	33
2.7.3 ΣΑΚΚΟΦΙΛΤΡΑ	34
2.7.4 ΥΓΡΟΙ ΣΥΛΛΕΚΤΕΣ (ΠΥΡΓΟΙ ΕΚΠΛΥΣΗΣ-ΨΕΚΑΣΜΟΥ- ΠΛΥΜΜΗΡΙΔΕΣ)	35
2.7.5 ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΑ ΦΙΛΤΡΑ	36
2.8 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ	38
2.9 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	39

2.9.1 ΕΠΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΟΡΑΤΟΤΗΤΑ	39
2.9.2 ΕΠΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΝΕΡΑ ΚΑΙ ΤΟ ΕΔΑΦΟΣ	39
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3- ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ</b>	<b>40</b>
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	40
3.2 ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	40
3.2.1 ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ	40
3.2.2 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	42
3.3 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΠΑΥ	44
3.4 ΠΗΓΕΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ	44
3.4.1 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΕΚΠΟΜΠΕΣ	44
3.4.2 ΚΙΝΗΤΕΣ ΕΚΠΟΜΠΕΣ	45
3.4.3 ΑΓΡΟΤΙΚΕΣ ΕΚΠΟΜΠΕΣ	46
3.4.4 ΟΙΚΙΑΚΕΣ ΕΚΠΟΜΠΕΣ	46
3.4.5 ΦΥΣΙΚΕΣ ΕΚΠΟΜΠΕΣ	47
3.5 ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΑΝΑ ΤΟΜΕΑ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΩΝ ΣΤΗΝ ΕΥΡΩΠΗ	47
3.6 ΟΙ ΠΑΥ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ	50
3.7 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΠΑΥ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ	51
3.8 ΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΠΑΥ ΣΤΗΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΦΑΣΗ	51
3.9 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΩΝ ΠΑΥ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ	52
3.10 ΟΙ ΠΑΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ	52
3.11 ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ ΚΑΙ ΑΠΩΛΕΙΑ ΣΤΟ ΕΔΑΦΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	54
3.12 ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΑΠΟΙΚΟΔΟΛΗΣΗΣ ΤΩΝ ΠΑΥ	56
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΕΠΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΠΑΥ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ</b>	<b>57</b>
4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	57
4.2 ΟΔΟΙ ΕΚΘΕΣΗΣ ΣΕ ΠΑΥ	57
4.3 ΕΠΠΤΩΣΕΙΣ ΑΝΑΛΟΓΩΣ ΤΗΣ ΟΔΟΥ ΕΚΘΕΣΗΣ	58
4.3.1 ΕΚΘΕΣΗ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΑΝΑΠΝΟΗΣ	58
4.3.2 ΕΚΘΕΣΗ ΜΕΣΩ ΤΟΥ ΣΤΟΜΑΤΟΣ	59
4.3.3 ΕΚΘΕΣΗ ΜΕΣΩ ΤΟΥ ΔΕΡΜΑΤΟΣ	60
4.4 ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ	61
4.5 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΠΑΥ	62
4.6 ΒΙΟΔΕΙΚΤΕΣ	63
4.7 ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΤΟΞΙΚΗΣ ΙΣΟΔΥΝΑΜΙΑΣ (TEFs) ΚΑΙ ΠΑΥ	63
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - ΤΡΟΠΟΙ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗΣ ΤΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΑΠΟ ΠΑΥ ΣΤΗΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ</b>	<b>65</b>
5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	65
5.2 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΕΚΠΟΜΠΕΣ	65
5.2.1 ΠΡΩΤΟΓΕΝΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΓΡΑΦΙΤΗ	65
5.2.2 ΑΠΟΤΕΦΡΩΤΗΡΕΣ	66
5.2.3 ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	66
5.2.4 ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΩΚ	66
5.2.5 ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΑΠΟ ΟΙΚΙΑΚΕΣ ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΚΑΥΣΗΣ	67
5.2.6 ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΑΠΟ ΟΧΗΜΑΤΑ	67
5.2.7 ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΞΥΛΟΥ	67

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	<b>69</b>
6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.	69
6.2 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ	69
6.3 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΜΕΤΕΩΡΟΛΟΓΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ	70
6.4 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	71
6.5 ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΥΦΛΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	72
6.6 ΧΩΡΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	73
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ</b>	<b>74</b>
7.1 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	74
7.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΣΗΜΕΙΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	76
7.3 ΧΩΡΙΚΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ	82
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b>	<b>89</b>
8.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	89
8.2 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΑΛΛΕΣ ΠΟΛΕΙΣ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ	90
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	<b>91</b>



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το αντικείμενο της παρούσας πτυχιακής εργασίας ήταν να μελετήσει τα επίπεδα των σωματιδιακών πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων σε δείγματα αέρα στο επίπεδο της ανθρώπινης έκθεσης παραπλεύρως δρόμων υψηλής κυκλοφορίας στο κέντρο της πόλης των Χανίων.

Τα δείγματα ελήφθησαν από 4 διαφορετικά σημεία της πόλης των Χανίων. Από την Πλατεία της Αγοράς, από τον σταθμό των Υπεραστικών Λεωφορείων, από το Ενετικό Λιμάνι, από την Πλατεία Ελευθερίας, από την περιαστική περιοχή Χαλέπα (προαύλειο ΤΕΙ Κρήτης, αστικό υπόβαθρο) και από το προάστιο των Κουνουπιδιακών (Πολυτεχνείο Κρήτης).

Στο πρώτο κεφάλαιο αυτής της εργασίας γίνεται αναφορά στην ατμοσφαιρική ρύπανση καθώς και στα αιωρούμενα σωματίδια και τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες.

Ακολουθεί το δεύτερο κεφάλαιο, όπου γίνεται σε αυτό μια εκτενέστερη αναφορά στα αιωρούμενα σωματίδια, περιγράφοντας τις ιδιότητες τους, τις πηγές απ' όπου εκπέμπονται, την πορεία τους στην ατμόσφαιρα, τις επιπτώσεις που έχουν στο περιβάλλον και τον άνθρωπο καθώς και τις αντιρρυπαντικές τεχνολογίες που είναι σήμερα διαθέσιμες στον άνθρωπο για να αντιμετωπίσει την ρύπανση από τα σωματίδια.

Το τρίτο κεφάλαιο είναι αφιερωμένο στους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται οι σημαντικότερες ενώσεις αυτής της κατηγορίας ρύπων και οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Επίσης παρουσιάζονται οι πηγές εκπομπής τους, η πορεία τους στην ατμόσφαιρα και το έδαφος.

Στο κεφάλαιο που ακολουθεί, αναλύονται εκτενώς οι μηχανισμοί με τους οποίους προκαλούν τοξικότητα οι ΠΑΥ και παρουσιάζονται αναλυτικά οι επιπτώσεις που έχουν οι συγκεκριμένοι ρύποι στον ανθρώπινο οργανισμό ανά οδό έκθεσης.

Το πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζει τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται αλλά και που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στην βιομηχανία, στην αυτοκίνηση και στο οικιακό περιβάλλον ώστε να μειωθούν οι εκπομπές των ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα.

Στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την δειγματοληψία και την ανάλυση των δειγμάτων των ΠΑΥ, ενώ στα δύο κεφάλαια που ακολουθούν (έβδομο και όγδοο) παρουσιάζονται, αναλύονται, και σχολιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις εργαστηριακές αναλύσεις.

**ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ**

ACE	Ακεναφθένιο
ACY	Ακεναφθυλένιο
ANT	Ανθρακένιο
BaA	Βενζο(a)ανθρακένιο
BaP	Βένζο(a)πυρένιο
BbF	Βενζο(b)φλουορανθένιο
BkF	Βενζο(k)φλουορανθένιο
B(ghi)P	Βενζο(ghi)περυλένιο
CCN	Πυρήνες συμύκνωσης νεφών
CHR	Χρυσένιο
DBahA	Διβενζο(ah)ανθρακένιο
E.E.	Ευρωπαϊκή Ένωση
FLA	Φλουορανθένιο
FLU	Φλουορένιο
HACs	Ετεροκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες
IARC	Διεθνής Υπηρεσία Έρευνών για τον Καρκίνο
IcdP	Ινδένο[1,2,3-cd]πυρένιο
HCS	Υδρογονάνθρακες
NPHT	Ναφθαλένιο
PAHs	Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες
PCBs	Πολυχλωριωμένα διφαινύλια
PHE	Φαινανθρένιο
PM	Αιωρούμενα Σωματίδια
PM <sub>1</sub>	Αιωρούμενα Σωματίδια διάμετρου 1 μm
PM <sub>2,5</sub>	Αιωρούμενα Σωματίδια διάμετρου 2,5 μm
PM <sub>7</sub>	Αιωρούμενα Σωματίδια διάμετρου 7 μm
PM <sub>10</sub>	Αιωρούμενα Σωματίδια διάμετρου 10 μm
POPs	Επίμονοι Οργανικοί Ρυπαντές
PYR	Πυρένιο
SCR	Αναγωγικά καταλυτικά συστήματα
TB	Τραχειοβρογχική περιοχή
TEFs	Συντελεστές Τοξικής Ισοδυναμίας
TSP	Ολικά αιωρούμενα σωματίδια
US EPA	Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών
ΠΑΥ	Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### 1.1 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ

Η ρύπανση της ατμόσφαιρας της Γής ξεκίνησε εν τη γενέσει της. Μέχρι την εμφάνιση του ανθρώπου υπήρχαν μόνο οι φυσικές πηγές όπως τα ηφαίστεια, οι φυσικές πυρκαγιές και η σκόνη της ερήμου. Η εμφάνιση του ανθρώπου και η ανάγκη του για επιβίωση και ανάπτυξη συνείσφερε μέσω της καύσης του ξύλου και της αποψίλωσης εδαφών τον πρώτο καιρό της ζωής του ενώ διόγκωσε το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης τους τελευταίους δύο αιώνες με την αλόγιστη χρήση του άνθρακα, του πετρελαίου και άλλων ορυκτών καυσίμων σε καθημερινή βάση για παραγωγή ενέργειας.

Αν θα θέλαμε να δώσουμε έναν ορισμό για την ατμοσφαιρική ρύπανση θα λέγαμε ότι είναι η κατάσταση του αέρα όταν περιέχει ουσίες στερεές ή υγρές ή αέριες σε ποσότητες τέτοιες που να μπορούν να βλάψουν την υγεία του ανθρώπου ή να διαταράξουν την οικολογική ισορροπία της γής σε μεγάλη ή μικρή γεωγραφική κλίμακα.

Οι διαστάσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης ποικίλουν αναλόγως της κλίμακας στην οποία εμφανίζεται. Η μικρότερη κλίμακα στην οποία εμφανίζεται, είναι ο χώρος κατοικίας ή εργασίας μέσω της εκπομπής τοξικών ουσιών από βιομηχανικά προϊόντα, η αμέσως επόμενη κατηγορία είναι η τοπική και αστική κλίμακα που εκδηλώνονται φαινόμενα καπνομιγλών και φωτοχημικού νέφους, η περιφερειακή και διηπειρωτική κλίμακα με το φαινόμενο της όξινης βροχής και τέλος η παγκόσμια κλίμακα με τη καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος και το φαινόμενο του θερμοκηπίου [289].

Οι ανθρωπογενείς αέριοι ρύποι που έχουν ταυτοποιηθεί είναι περίπου 3000, εκ των οποίων οι περισσότεροι οργανικοί, ενώ μόνο οι πηγές καύσης, ειδικά τα οχήματα, εκπέμπουν περί τα 500 διαφορετικά μείγματα. Λόγω του πολύ μεγάλου αριθμού αυτών των ρύπων σε μόνο 200 περίπου από αυτούς τους ρύπους έχουν ερευνηθεί οι επιπτώσεις τους και σε ακόμα λιγότερους έχουν προσδιοριστεί οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις, στους λεγόμενους ρύπους κριτήρια. Οι ρύποι κριτήρια έχουν ονομαστεί έτσι διότι συμβάλλουν σημαντικά στα φαινόμενα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και είναι οι εξής [377]:

- Το διοξείδιο του θείου ( $\text{SO}_2$ ) και άλλες ενώσεις του θείου ( $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ )
- Το διοξείδιο του αζώτου ( $\text{NO}_2$ ) και άλλες ενώσεις αζώτου ( $\text{NO}$ ,  $\text{NH}_3$ )
- Το μονοξείδιο και το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ )
- Το όζον ( $\text{O}_3$ )
- Τα αιωρούμενα σωματίδια (PM)
- Οι υδρογονάνθρακες (HCs)

Επίσης, τις τελευταίες δεκαετίες μελετώνται συστηματικά πτητικές ή ημιπτητικές οργανικές ενώσεις, όπως είναι τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs) και οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) [377].

Ανάλογα με τον τρόπο παραγωγής τους οι ρύποι διακρίνονται σε πρωτογενείς και δευτερογενείς :

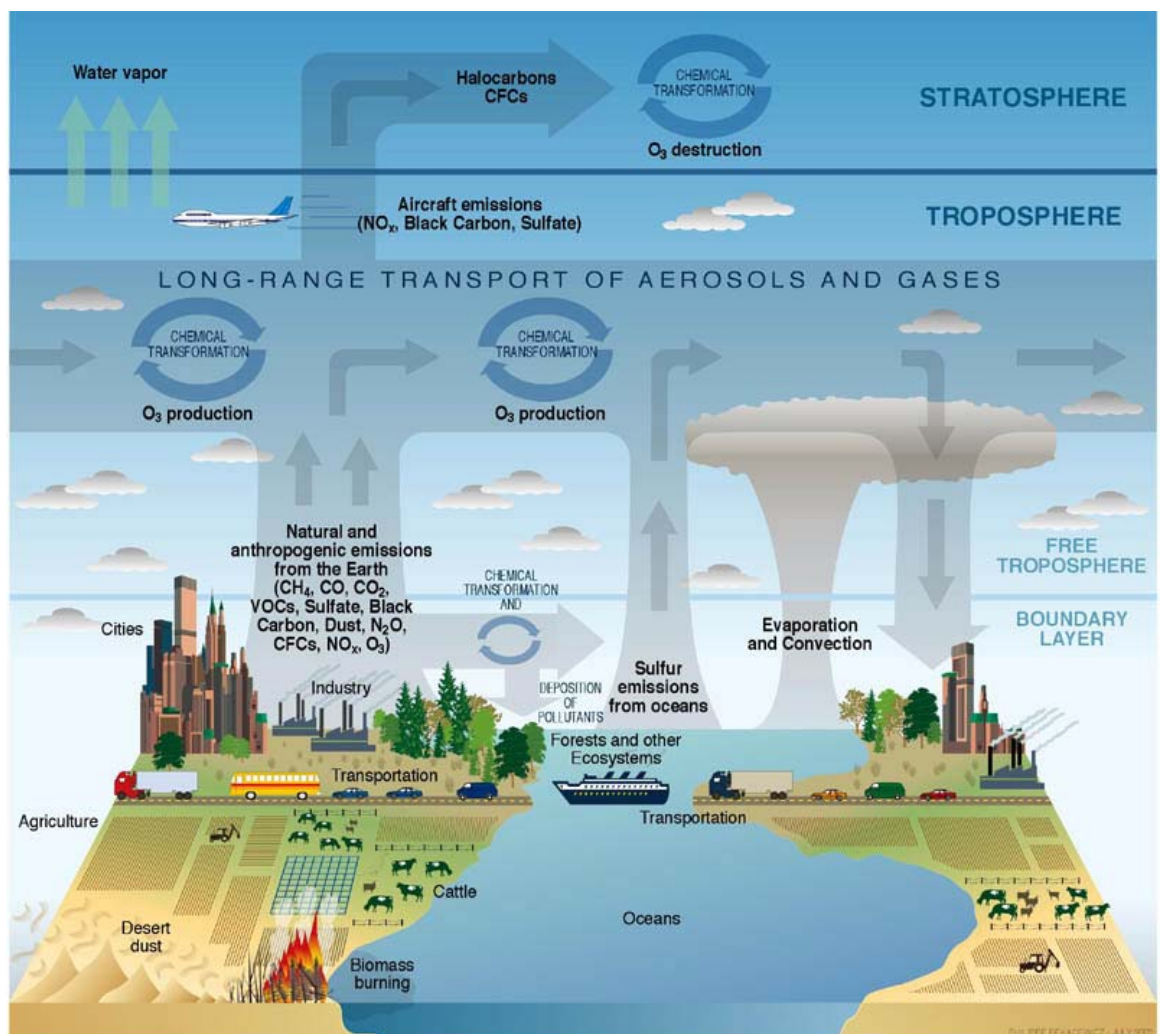
- Πρωτογενείς: που εκπέμπονται άμεσα από τις πηγές ρύπανσης (π.χ αιωρούμενα σωματίδια,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$ )
- Δευτερογενείς: που σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα ως αποτέλεσμα χημικών αντιδράσεων με τη συμμετοχή πρωτογενών ρύπων (π.χ  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ) [377].

Οι ρύποι απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα με διαδικασίες ποικίλες άλλοτε φυσικές άλλοτε χημικές. Οι φυσικές διαδικασίες είναι οι εξής:

- Η « ξηρή εναπόθεση », δηλαδή η απ'ευθείας μεταφορά ενός αερίου ή σωματιδιακού ρύπου στην επιφάνεια της γης π.χ στο έδαφος ή στους ωκεανούς
- Η « υγρή εναπόθεση », δηλαδή η μεταφορά αερίων ή σωματιδιακών ρύπων στην επιφάνεια της γης (στο έδαφος ή τους ωκεανούς) με την βροχή [377].

Οι χημικές διαδικασίες είναι χημικές αντιδράσεις των ατμοσφαιρικών ρύπων με άλλα συστατικά της ατμόσφαιρας και οι κυριότερες είναι [377]:

- Φωτόλυση κατά την διάρκεια της ημέρας.
  - Αντίδραση με ρίζες υδροξυλίου κατά την διάρκεια της ημέρας.
  - Αντίδραση με όζον κατά την διάρκεια της ημέρας και της νύχτας.
  - Αντίδραση με ρίζες HO<sub>2</sub> αργά το απόγευμα και νωρίς τη νύχτα.
  - Αντίδραση με τη ρίζα NO<sub>3</sub><sup>-</sup> σε αεριώδη κατάσταση και με το N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> κατά τη διάρκεια της νύχτας.
  - Αντίδραση με το NO<sub>2</sub> κατά τη διάρκεια της ημέρας και της νύχτας
- Αντίδραση με το HNO<sub>3</sub> σε αέρια κατάσταση ή άλλα οξέα όπως είναι το HNO<sub>2</sub> και το H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



Σχήμα 1.1: Χημικές διεργασίες, μεταφοράς και κύριες πηγές εκπομπής ρύπων στην ατμόσφαιρα [393].

Οι επιπτώσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην ανθρώπινη υγεία μπορεί να είναι μικρής σοβαρότητας (υποκλινικές επιδράσεις) έως πολύ σοβαρές (πρόωρη θνησιμότητα) και ταξινομούνται σε άμεσες ή βραχυχρόνιες και σε μακροχρόνιες. Στις άμεσες επιδράσεις περιλαμβάνονται ο ερεθισμός των ματιών, της μύτης και του φάρυγγα και οι λοιμώξεις του ανωτέρου αναπνευστικού συστήματος όπως η βρογχίτιδα και η πνευμονία. Οι μακροχρόνιες επιδράσεις περιλαμβάνουν χρόνιες παθήσεις του αναπνευστικού συστήματος, καρκίνο του πνεύμονα ακόμα και βλάβες στον εγκέφαλο, τα νεύρα, το συκώτι ή τα νεφρά [394].

Η ατμοσφαιρική ρύπανση έχει επίσης επιπτώσεις, στην πανίδα και την χλωρίδα. Η αδιάκριτη χρήση εντομοκτόνων, εκτός του ότι συμβάλλει στην ρύπανση του αέρα, έχει επίπτωση και στους πληθυσμούς διαφόρων κατηγοριών ζώων. Στα φυτά οι επιδράσεις είναι είτε άμεσες υπό την επίδραση κάποιου σοβαρού επεισοδίου ρύπανσης είτε έμμεσες εξ' αιτίας της μακρόχρονης έκθεσης της χλωρίδας σε αυξημένα επίπεδα ρύπων [394].

Τέλος, στις επιδράσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης συγκαταλέγονται και οι μετεωρολογικές επιδράσεις. Η υπερβολική επιβάρυνση της ατμόσφαιρας με σωματιδιακή ύλη προκαλεί σημαντική αύξηση βροχοπτώσεων στις αστικές περιοχές αλλά και το ακριβώς αντίθετο, δηλαδή λειψυδρία. Η εκδήλωση πυκνών ομίχλων και βίαιων καταιγίδων και θυελλών συνδέονται άμεσα με την ατμοσφαιρική ρύπανση ενώ η σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας της γής και η εκδήλωση νέφους στις αστικές περιοχές είναι κι αυτές σοβαρές επιπτώσεις της ρύπανσης του αέρα [394].

## 1.2 ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Ως αιωρούμενα σωματίδια μπορούμε να ορίσουμε τα στερεά σώματα με πολύ μικρή διάμετρο ή υγρά που παραμένουν αιωρούμενα στην ατμόσφαιρα [383]. Τα αιωρούμενα σωματίδια συνθέτονται από την σκόνη, τον καπνό, το θαλάσσιο αεροζόλ, από τα προϊόντα ατμοσφαιρικών χημικών αντιδράσεων και άλλα [384].

Οι πηγές των αιωρούμενων σωματιδίων διακρίνονται σε φυσικές και ανθρωπογενείς ενώ ως προς την προέλευση τους κατηγοριοποιούνται σε πρωτογενή και δευτερογενή αιωρούμενα σωματίδια. Παραδείγματα φυσικών πηγών είναι οι πυρκαγιές των δασών, οι ανεμοθύελλες και οι εκρήξεις ηφαιστειών ενώ οι ανθρωπογενείς πηγές περιλαμβάνουν τις εκπομπές των αυτοκινούμενων οχημάτων και τις βιομηχανικές εκπομπές [384]. Τα δευτερογενή αιωρούμενα σωματίδια σχηματίζονται από χημικές αντιδράσεις της ατμόσφαιρας με αέρια, υδρατμούς και άλλα αιωρούμενα σωματίδια. Στις πηγές των δευτερογενών σωματιδίων περιλαμβάνονται τα μέσα μεταφοράς. Τα αέρια που προέρχονται από την καύση που πραγματοποιείται στους κινητήρες των οχημάτων αντιδρούν με το ηλιακό φως και τους υδρατμούς και σχηματίζουν αυτήν την κατηγορία των σωματιδίων [384].

Τα αιωρούμενα σωματίδια έχουν συσχετιστεί από πολλές μελέτες με ασθένειες που προσβάλλουν τον ανθρώπινο οργανισμό όπως είναι οι μολύνσεις του αναπνευστικού συστήματος και τα καρδιαγγειακά προβλήματα [385, 386]. Λόγω αυτών των αποδεδειγμένων επιπτώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων στην υγεία του ανθρώπου [120, 121, 302] έχουν, τεθεί, παγκοσμίως, όρια στην ρύπανση από τα σωματίδια. Συγκεκριμένα, η Ευρωπαϊκή Ένωση μετά την 1<sup>η</sup> Ιανουαρίου του 2010 έχει θέσει ως ανώτατο ετήσιο όριο για τα PM<sub>10</sub> (αιωρούμενα σωματίδια διαμέτρου μικρότερης των 10μm) 40 μg/m<sup>3</sup> και μέσο ημερήσιο όριο τα 50 μg/m<sup>3</sup> με δυνατότητα υπέρβασης του ετησίως 35 φορές.

Στο περιβάλλον τα αιωρούμενα σωματίδια επιδρούν στην ορατότητα μειώνοντας την [387, 388], στην αλλαγή του κλίματος [389, 390] και τέλος συντελούν στην δημιουργία όξινης βροχής [391].

### 1.3 ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

Οι Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ, PAHs Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) είναι μια κατηγορία οργανικών ρύπων που απαρτίζεται από εκατοντάδες χημικές ενώσεις οι οποίοι συνήθως βρίσκονται στο περιβάλλον ως πολύπλοκα χημικά μείγματα. Η απλούστερη ένωση της κατηγορίας είναι το ναφθαλένιο ( $C_{10}H_8$ , 2 δακτύλιοι) ενώ η μεγαλύτερη είναι το κορονένιο ( $C_{24}H_{12}$ , 7δακτύλιοι).

Οι ΠΑΥ σχηματίζονται κατά την διάρκεια της ατελούς καύσης της οργανικής ύλης όπως είναι π.χ το κάρβουνο, το ξύλο και άλλα ή κατά την διάρκεια δασικών πυρκαγιών, εκρήξεων ηφαιστείων και βιοσύνθεσης [379, 381, 382]. Οι ΠΑΥ απελευθερώνονται κι από βιομηχανικές δραστηριότητες όπως είναι η παραγωγή αλουμινίου, σιδήρου, χάλυβα ή την διύλιση του πετρελαίου. Επίσης, έχουν βρεθεί στις εκπομπές των οχημάτων αλλά και σε διάφορα τρόφιμα περιλαμβανομένων του κρέατος, των λαχανικών και των δημητριακών [300].

Οι κύριες οδοί έκθεσης σε ΠΑΥ για τον μέσο άνθρωπο είναι η αναπνοή και η κατανάλωση τροφών που περιέχουν ΠΑΥ [300]. Οι επιπτώσεις ύστερα από έκθεση σε ΠΑΥ είναι βλαβερές για τον ανθρώπινο οργανισμό και εξαρτώνται από τον τρόπο, με τον οποίο έχει εκτεθεί σε αυτούς. Πολλές μελέτες έχουν δείξει ότι εργάτες, οι οποίοι αναπνέουν ή έχουν σωματική επαφή με τους ΠΑΥ, έχουν αναπτύξει καρκίνο του δέρματος ή του πνεύμονα ενώ ο IARC (International Agency for Research of Cancer) έχει αποφανθεί ότι το βενζο(α)πυρένιο είναι καρκινογόνος ουσία για τον άνθρωπο ενώ οι υπόλοιποι ΠΑΥ υπάρχει ενδεχόμενο να είναι καρκινογόνες ουσίες για τον άνθρωπο [136]. Άλλες μικρότερης βαρύτητας επιπτώσεις των ΠΑΥ είναι η πρόκληση αναπνευστικών προβλημάτων, πόνος στο στήθος, ερεθισμός και βήχας [300].

Λόγω του εύρους των πηγών εκπομπής των ΠΑΥ και των επιβεβαιωμένων τοξικών τους επιπτώσεων η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών (U.S EPA) δημιούργησε μια λίστα με τους σημαντικότερους, από τοξικολογική και περιβαλλοντική άποψη, ΠΑΥ και πρότεινε την παρακολούθηση των επιπέδων των παρακάτω 16 ρύπων:

- Ναφθαλένιο
- Ακεναφυλένιο
- Ακεναφθένιο
- Φλουορένιο
- Φαινανθρένιο
- Ανθρακένιο
- Φλουορανθένιο
- Πυρένιο
- Βενζο(α)ανθρακένιο
- Χρυσένιο
- Βενζο(b)φλουορανθένιο
- Βενζο(k)φλουορανθένιο
- Βενζο(α)πυρένιο
- Διβενζο(a,h)ανθρακένιο
- Βενζο(g,h,i)περυλένιο
- Ινδένο[1,2,3-cd]πυρένιο

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2** **ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ**

Τα σωματίδια ανέρχονται στην ατμόσφαιρα από φυσικές δραστηριότητες, όπως είναι η αερομεταφερόμενη σκόνη, η εξάτμιση των θαλασσών, τα ηφαίστεια [138] και από ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως είναι η καύση των καυσίμων, οι βιομηχανικές δραστηριότητες κ.α [4]. Εκπέμπονται ως σωματίδια (πρωτογενείς ρύποι) ή σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα από την διαδικασία μετατροπής αερίων και σωματιδίων (δευτερογενείς ρύποι). Αιωρούμενα σωματίδια θεωρούνται γενικά τα σωματίδια που η διάμετρος τους κυμαίνεται από μερικά νανόμετρα (nm) σε δεκάδες μικρόμετρα ( $\mu\text{m}$ ) [4]. Άπαξ και βρεθούν στην ατμόσφαιρα τα σωματίδια μπορούν να αλλάξουν το μέγεθος και την σύνθεση τους μέσω της εξάτμισης, μέσω της διαδικασίας της συμπύκνωσης με άλλα σωματίδια, μέσω χημικών αντιδράσεων, είτε μέσα από τον κύκλο του νερού στην ατμόσφαιρα (ομίχλη και νεφικά αιωρήματα).

Τα σωματίδια εντέλει απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα μέσω δύο μηχανισμών: την υγρή και την ξηρή εναπόθεση. Επειδή η υγρή και η ξηρή εναπόθεση οδηγούν σε σχετικά μικρούς χρόνους παραμονής στην τροπόσφαιρα και η γεωγραφική κατανομή των πηγών των σωματιδίων είναι εξαιρετικά μεταβαλλόμενες και ανομοιόμορφες τα τροποσφαιρικά αεροζόλ διαφέρουν εξαιρετικά σε συγκέντρωση και σύνθεση ανά τη Γη. Ο χρόνος παραμονής των σωματιδίων στην τροπόσφαιρα κυμαίνονται από λίγες ημέρες έως και λίγες εβδομάδες.

### **2.1 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ**

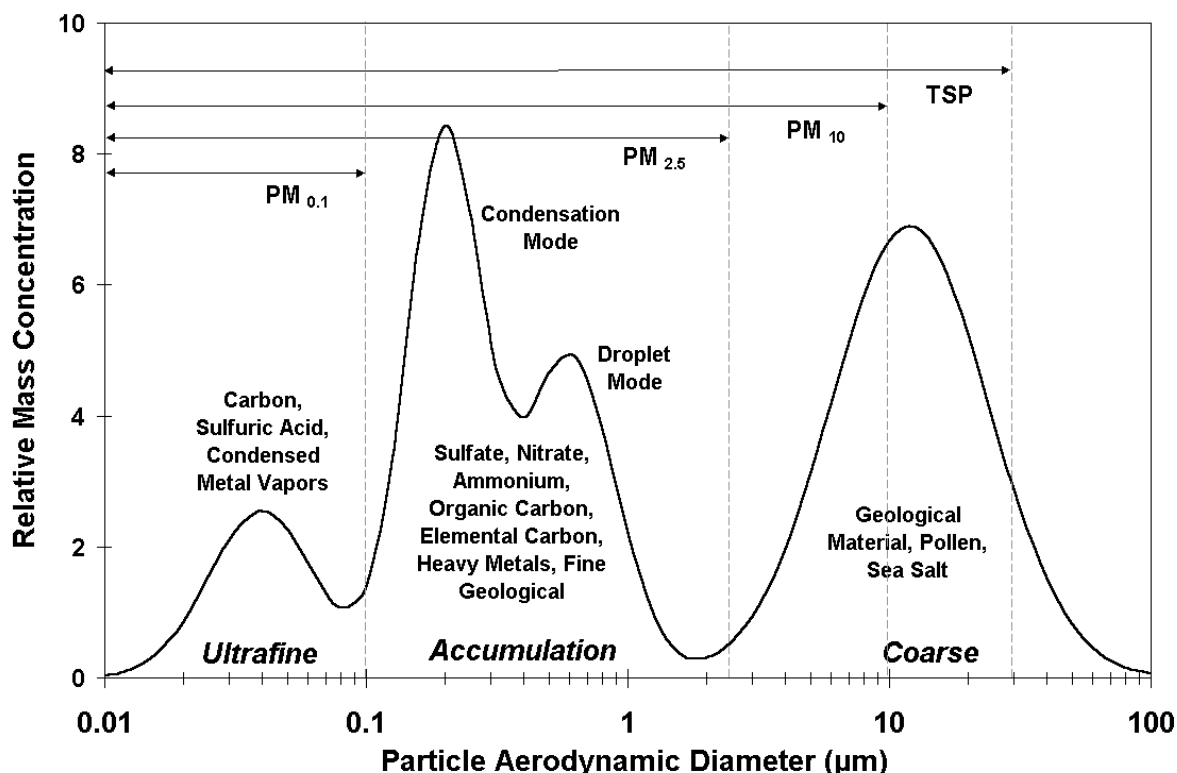
#### **2.1.1 ΚΑΤΑΝΟΜΗ**

Όταν αναφερόμαστε στο σύνολο των αιωρούμενων σωματιδίων, αναφερόμαστε στα ολικά αιωρούμενα σωματίδια (TSP). Τα TSP ποικίλουν σε μέγεθος από 0,01  $\mu\text{m}$  έως και μερικές εκατοντάδες μικρόμετρα και χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες στα *λεπτά* (*fine particles*) και στα *χονδρόκοκκα* σωματίδια (*coarse particles*) που με την σειρά τους η κάθε μία κατηγορία χωρίζεται σε υποκατηγορίες [295,296].

Τα λεπτόκοκκα σωματίδια είναι τα σωματίδια με  $d < 2,5 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2,5}$ ) και χωρίζονται σε 2 υποκατηγορίες, την *υποκατηγορία πυρηνοποίησης* (*nucleation mode*) και την *υποκατηγορία συσσώρευσης* (*accumulation mode*) [295]. Η υποκατηγορία πυρηνοποίησης αναφέρεται σε σωματίδια με διάμετρο μεταξύ 0,01 και 0,1  $\mu\text{m}$  και περιλαμβάνει 2 ομάδες, τους *πυρήνες Aitken* (*Aitken mode particles*), που είναι σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από 0,015  $\mu\text{m}$  και τους *υπερλεπτους πυρήνες* (*Ultra – fine Nuclei*), που είναι σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 0,015  $\mu\text{m}$  [295]. Τα σωματίδια στην υποκατηγορία πυρηνοποίησης, λόγω του μικρού τους μεγέθους αντιπροσωπεύουν ένα πολύ μικρό ποσοστό της ολικής μάζας των αιωρούμενων σωματιδίων και διαμορφώνονται από την συμπύκνωση θερμών ατμών κατά τις διαδικασίες καύσης [4]. Η υποκατηγορία συσσώρευσης αναφέρεται σε σωματίδια με διάμετρο μεταξύ 0,1 και 2,5  $\mu\text{m}$  και περιλαμβάνει κι αυτή 2 ομάδες, την *περιοχή συμπύκνωσης* (*condensation mode*) που είναι τα σωματίδια που παρουσιάζουν μέγιστο στην κατανομή κατά μάζα σε αεροδυναμική διάμετρο 0,2  $\mu\text{m}$  και τα *σταγονίδια* (*droplet mode*) που είναι σωματίδια που παρουσιάζουν μέγιστο στην κατά μάζα σε αεροδυναμική διάμετρο 0,7  $\mu\text{m}$  [295]. Τα σωματίδια αυτής της κατηγορίας αντιπροσωπεύουν ένα πολύ σημαντικό μέρος της μάζας των αεροζόλ και παράγονται από συσσωμάτωση των σωματιδίων που βρίσκονται στην υποκατηγορία πυρηνοποίησης ή από συμπύκνωση αερίων πάνω σε ήδη υπάρχοντα σωματίδια [4].

Τα χονδρόκοκκα σωματίδια είναι τα σωματίδια που έχουν αεροδυναμική διάμετρο μεγαλύτερη των 2,5  $\mu\text{m}$ . Παράγονται με μηχανικούς τρόπους και αποτελούνται συνήθως από τεχνητά σωματίδια σκόνης [295]. Τα χονδρόκοκκα σωματίδια λόγω των σημαντικά μεγάλων ταχυτήτων ιζηματοποίησης απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα σε σχετικά μικρό χρόνο [4].

Στο Σχήμα 2.1 παρουσιάζονται οι διαφορετικές κατηγορίες αιωρούμενων σωματιδίων και η κατανομή της μάζας τους σε σχέση με την αεροδυναμική διάμετρο.



Σχήμα 2.1 : Κατηγορίες και μεγέθη των αιωρούμενων σωματιδίων [148].

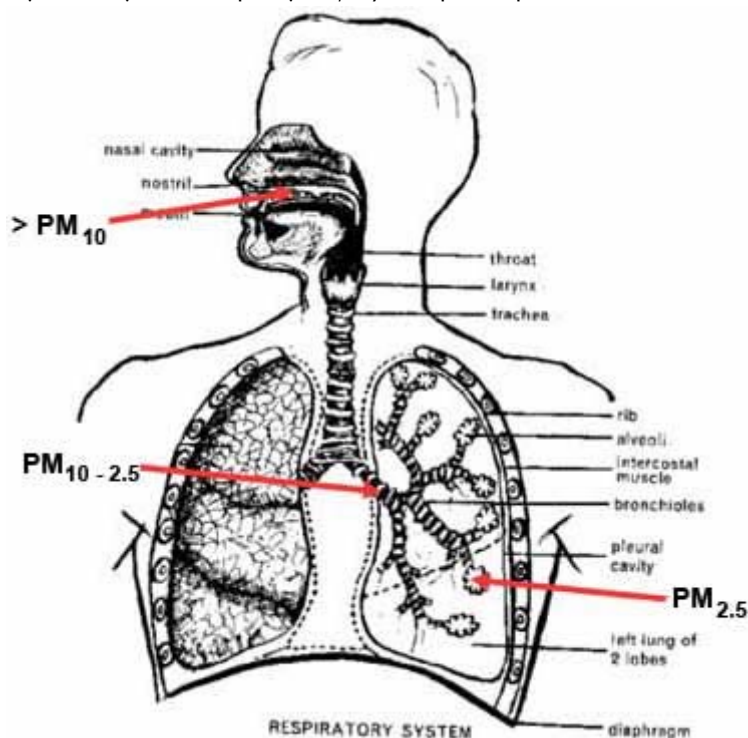
### 2.1.1.1 Κατάταξη με Βάση την Διεσδυτικότητα στον Ανθρώπινο Οργανισμό

Τα αιωρούμενα σωματίδια μπορούν να καταταγούν διαφορετικά αναλόγως της ιδιότητας που εξετάζουμε σε κάθε περίπτωση. Η αποδεδειγμένη, από πολλές μελέτες, ισχυρή συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων και την εμφάνιση νόσων στον άνθρωπο οδήγησε στην δημιουργία τριών υποκατηγοριών των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων ώστε να περιγραφεί η συμπεριφορά τους στον ανθρώπινο οργανισμό [295].

Η πρώτη κατηγορία είναι τα *εισπνεύσιμα σωματίδια (inhalable particles)* και είναι τα αιωρούμενα σωματίδια που εισέρχονται στο ανώτερο σύστημα της αναπνευστικής οδού (ρινοφάρυγγας) υπό συνήθεις συνθήκες [305]. Αυτό το κλάσμα των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων αναφέρεται σε σωματίδια με διαμέτρους μικρότερες από 10 μm (PM<sub>10</sub>) και δεν περιλαμβάνει τα σωματίδια, των οποίων η διάμετρος είναι μεγαλύτερη από 10 μm διότι αυτά κατακρατούνται στην στοματική και τη ρινική κοιλότητα [295].

Η δεύτερη κατηγορία είναι τα *θωρακικά σωματίδια (thoracic particles)* όπου καλείται έτσι το κλάσμα των PM<sub>10</sub> που καταφέρνουν να διαπερνούν το ανώτερο τμήμα της αναπνευστικής οδού [295]. Θεωρείται ότι έχουν μέγεθος μικρότερο των 7 μm (PM<sub>7</sub>), ενώ η τρίτη κατηγορία είναι τα *αναπνεύσιμα σωματίδια (respirable particles)* που έχουν περίπου διάμετρο 2,5 μm (PM<sub>2,5</sub>) και λόγω του γεγονότος ότι καταφέρνουν να διεσδύουν έως τις κυψελίδες των πνευμόνων είναι τα πιο σημαντικά από άποψη επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία [305]. Στο ακόλουθο Σχήμα 2.2 φαίνεται η εναπόθεση των αιωρούμενων σωματιδίων στο αναπνευστικό σύστημα του ανθρώπου σε σχέση με την αεροδυναμική τους διάμετρο.





Σχήμα 2.2 : Η εναπόθεση των αιωρούμενων σωματιδίων στο αναπνευστικό σύστημα του ανθρώπου αναλόγως του μεγέθους τους [149].

### 2.1.2 ΣΧΗΜΑ ΚΑΙ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ

Τα υγρά σταγονίδια και ορισμένα από τα σωματίδια που σχηματίζονται λόγω συμπύκνωσης είναι σφαιρικά, τα σωματίδια που σχηματίζονται λόγω μηχανικών δράσεων (σύνθλιψη, τριβή κ.α) είναι ακανόνιστου σχήματος, ενώ κάποια κρυσταλλικά σωματίδια, όπως είναι τα κυβοειδή σωματίδια θαλάσσιου αλατιού έχουν κανονικό γεωμετρικό σχήμα. Σε θεωρητικό επίπεδο, τα σωματίδια που περιγράφονται θεωρούνται σφαιρικής μορφής. Για να προσδιοριστούν οι ιδιότητες των μη σφαιρικών σωματιδίων χρησιμοποιούνται συντελεστές διόρθωσης ή ισοδύναμες διαμέτροι. Ως ισοδύναμη διάμετρος εννοείται η διάμετρος ενός σφαιρικού σωματιδίου, το οποίο έχει τις ίδιες ιδιότητες ή χαρακτηριστικά με το μη σφαιρικό. Τυπικό παράδειγμα μιας τέτοιας ισοδύναμης διαμέτρου είναι η αεροδυναμική [3]. Για σχετικά συμπαγή σωματίδια, με το μήκος τους να μην ξεπερνάει κατά 3 φορές το πλάτος τους, χωρίς αιχμηρές πλευρές, το σχήμα τους μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι σφαιρικό με διάμετρο όμοια της σφαίρας όμοιου όγκου ( $d_e$ ). Για πιο ακραία σχήματα, όπως είναι οι ίνες άσβестου όπου το μήκος τους είναι δέκα φορές μεγαλύτερο από το πλάτος τους απαιτούνται περαιτέρω μαθηματικοί υπολογισμοί [3].

Η πυκνότητα των σωματιδίων προσδιορίζει την μάζα ανά μονάδα όγκου ενός σωματιδίου. Κατά συνθήκη η τυπική πυκνότητα ορίζεται στα  $1.000 \text{ kg/m}^3$  ή αλλιώς ίση με την πυκνότητα του νερού. Η πυκνότητα των σταγονιδίων και των σωματιδίων από υλικό που έχει υποστεί σύνθλιψη θα είναι ίδια με την πυκνότητα του γονικού υλικού, του υλικού από το οποίο σχηματίστηκαν. Σωματίδια που έχουν προκύψει από συσσώρευση (agglomerated particles), περιλαμβανομένων των σωματιδίων καπνού και αιθάλης, έχουν πυκνότητες μικρότερες από το γονικό τους υλικό λόγω του κενού διαστήματος στην δομή τους (agglomerated structure)[3].

Το σχήμα των σωματιδίων εξαρτάται από την πηγή εκπομπής καθώς και από τις διεργασίες που ένα σωματίδιο υφίσταται στην ατμόσφαιρα. Τα σωματίδια που σχηματίζονται από διαδικασίες όπως τριβή ή διάσπαση αποκτούν κοινή όψη με το γονικό υλικό ενώ αυτά που σχηματίζονται λόγω συμπύκνωσης ή πυρηνοποίησης θα έχουν σφαιρική μορφή ή ίδιου τύπου παρόμοια μορφή. Περαιτέρω αλλαγές στο σχήμα των σωματιδίων μπορούν να γίνουν

μέσα από διαδικασίες κρυσταλλοποίησης, ενυδάτωσης (προσθήκης μορίων νερού), συσσώρευσης (σχηματισμός μιας μεγαλύτερης μόνιμης μάζας, μέσα στην οποία τα μεμονωμένα σωματίδια μπορούν να ταυτοποιηθούν) [3].

Η πυκνότητα των σωματιδίων επιδρά στην κίνηση και την συμπεριφορά ενός σωματιδίου στην ατμόσφαιρα. Η πυκνότητα των αιωρούμενων σωματιδίων εκτιμάται από 0,5 έως 6,0 g/cm<sup>3</sup> [297]. Τα σωματίδια που σχηματίζονται από τριβή θεωρείται ότι έχουν την ίδια πυκνότητα με το γονικό τους υλικό ενώ, διεργασίες όπως οξείδωση, ενυδάτωση και συσσώρευση θα τροποποιήσουν την πυκνότητα των σωματιδίων.

### 2.1.3 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Τρεις είναι οι βασικές διεργασίες σχηματισμού των αιωρούμενων σωματιδίων: η ομογενής συμπύκνωση, η ετερογενής συμπύκνωση και οι χημικές αντιδράσεις που έχουν σαν αποτέλεσμα την άμεση εκροή σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Η ομογενής πυρηνοποίηση αναφέρεται στην συμπύκνωση αερίων ουσιών με χαμηλή τάση ατμών με αποτέλεσμα τον σχηματισμό σωματιδίων. Η ετερογενής πυρηνοποίηση αναφέρεται στον σχηματισμό σωματιδίων λόγω σύλληψης (scavenging) ουσιών με χαμηλή τάση ατμών από προυπάρχοντα σωματίδια. Επίσης, πολλές φορές, μέσα στο ίδιο το αερόλυμα λαμβάνουν χώρα χημικές μετατροπές, με αποτέλεσμα τη δημιουργία στερεού προϊόντος (π.χ. οξείδωση  $\text{SO}_2 \Rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ ) [377].

Η ανάπτυξη των σωματιδίων συμβαίνει μέσα από αλληλεπιδράσεις σωματιδίων με άλλα σωματίδια ή με αλληλεπιδράσεις αερίων – σωματιδίων. Η πρώτη κατηγορία αλληλεπιδράσεων συνεπάγεται την συσσωμάτωση δύο σωματιδίων και τον σχηματισμό ενός νέου μεγαλύτερου, ενώ η δεύτερη περιλαμβάνει την ανάπτυξη υγροσκοπικών σωματιδίων όπως είναι τα σουλφίδια και τα νιτρικά μέσα από την απορρόφηση νερού σε μορφή ατμού. Αυτή η διαδικασία ανάπτυξης λειτουργεί σε σωματίδια με διάμετρο μικρότερη του 1 μm (PM<sub>1</sub>) [3].

PM<sub>1</sub> ή μικρότερα από αυτά σωματίδια προσκολλούν πολύ ισχυρά σε οποιαδήποτε επιφάνεια έρθουν σε επαφή με αυτήν. Επακόλουθο αυτού του φαινομένου μαζί με την κίνηση Brown είναι τα αιωρούμενα σωματίδια να συγκρούονται και να προσκολλούνται το ένα με το άλλο λόγω της διαδικασίας που ονομάζεται θερμική πήξη (thermal coagulation). Αποτελέσματα αυτών υψηλών συνθηκών συγκέντρωσης είναι η αύξηση του μέσου σωματιδιακού σχήματος και η μείωση της συγκέντρωσης με τον χρόνο [3].

Η συμπύκνωση είναι άλλος ένας πολύ σημαντικός μηχανισμός για την παραγωγή αεροζόλ στην φύση. Ο σχηματισμός και η ανάπτυξη των αιωρούμενων σωματιδίων με αυτόν τον μηχανισμό γίνεται λόγω της συμπύκνωσης ατμών νερού. Συνήθως, αυτός ο μηχανισμός λαμβάνει χώρα όταν μικρά αιωρούμενα σωματίδια (πυρήνες) βρίσκονται σε ένα ελαφρώς υπερκορεσμένο από ατμούς περιβάλλον. Οι πυρήνες λειτουργούν σαν περιοχές συμπύκνωσης. Αδιάλυτοι πυρήνες συμμετέχουν παθητικά σε αυτόν τον μηχανισμό παρέχοντας μια επιφάνεια επαρκούς μεγέθους πάνω στην οποία η συμπύκνωση και ο σχηματισμός νέων, μεγαλύτερων σωματιδίων μπορεί να προχωρήσει. Από την άλλη μεριά τα σωματίδια που μπορούν να διαλυθούν, διευκολύνουν την συμπύκνωση και την ανάπτυξη [3].

### 2.1.4 ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Τα περισσότερα σωματίδια που απαντώνται σε εσωτερικά ή εξωτερικά περιβάλλοντα είναι περίπλοκα χημικά μείγματα. Αυτό συμβαίνει λόγω αντιδράσεων μεταξύ διαφορετικών μειγμάτων που συντελούνται μέσα σε ένα σωματίδιο ή μεταξύ σωματιδίων και μειγμάτων στο εκπεμπόμενο αέριο [292]. Η χημική τους σύσταση εξαρτάται από παράγοντες όπως η προέλευση τους, οι ατμοσφαιρικές συνθήκες και το μέγεθός τους.

Τα υλικά που μπορούν να βρεθούν στα φυσικά εκπεμπόμενα ατμοσφαιρικά σωματίδια περιλαμβάνουν επαναιωρούμενα σωματίδια του εδάφους, σωματίδια αλάτων προερχόμενα από

την θάλασσα, σωματίδια βιολογικής προέλευσης π.χ σπόρια ή ξηρά βοτανικά θραύσματα, σωματίδια προερχομένων από πυρκαγιές δασών και εκρήξεις ηφαιστειών. Σωματίδια που σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα ύστερα από μετατροπή αερίου – σωματιδίου και μέσω φωτοχημικών διεργασιών μπορούν επίσης να βρεθούν στα φυσικά εκπεμπόμενα ατμοσφαιρικά σωματίδια. Τα τελευταία περιλαμβάνουν σουλφίδια όπως είναι τα SO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>S, αμμωνιακά άλατα, νιτρικά άλατα και φωτοχημικώς σχηματισμένα σωματίδια [3].

Τα ημιπτητικά μείγματα κατανέμονται μεταξύ της αέριας και της σωματιδιακής φάσης μέσα σε ένα αερόλυμα. Αυτή η κατανομή είναι ευαίσθητη στις αλλαγές της θερμοκρασίας και σε αντιδράσεις που μεταβάλλουν την τάση ατμών ενός ή περισσοτέρων συστατικών και μπορεί να επηρεαστεί από το μέγεθος των σωματιδίων [3].

## 2.2 ΧΡΟΝΟΣ ΖΩΗΣ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Από την στιγμή που τα σωματίδια βρεθούν στην ατμόσφαιρα ή έχουν σχηματιστεί σε αυτήν, απομακρύνονται από αυτήν μέσω διαφόρων διεργασιών, οι οποίες καθορίζουν τον ατμοσφαιρικό χρόνο ζωής τους. Τα χονδρόκοκκα σωματίδια απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα μέσω της ιζηματοποίησης και της κατακρήμνισης, ενώ υπολογίζεται ότι οι χρόνοι παραμονής των σωματιδίων με διάμετρο μεγαλύτερη των 20 μm είναι μερικές ώρες και των σωματιδίων με διάμετρο 2-3 μm κυμαίνονται από 2 μέχρι 4 μέρες. Τα σωματίδια που η διάμετρος τους κυμαίνεται μεταξύ 0,1-1 μm παρουσιάζουν τους μεγαλύτερους χρόνους παραμονής στην ατμόσφαιρα, που μπορούν να φτάσουν και τις λίγες εβδομάδες και για αυτό το λόγο μπορούν να μετακινηθούν σε μεγάλες αποστάσεις. Σε αυτήν την κατηγορία βρίσκονται τα πρωτογενή σωματίδια που εκπέμπονται από την διεργασία της καύσης αλλά και τα δευτερογενή σωματίδια [27].

Ο χρόνος παραμονής ενός σωματιδίου στον αέρα καθορίζει σε ποιο βαθμό θα μεταβληθούν οι ιδιότητες τους και αντιστρόφως οι ιδιότητες του καθορίζουν τον χρόνο παραμονής του στην ατμόσφαιρα. Επιπροσθέτως, η χημική σύσταση ενός σωματιδίου αλλάζει όσο αυξάνεται η απόσταση από την πηγή και εξαρτάται από την φύση των διαφόρων άλλων ρύπων που βρίσκονται στον αέρα. Τα σωματίδια που προέρχονται από φυσικές πηγές, όπως είναι αυτά που προέρχονται από εκρήξεις ηφαιστειών ή από αφρικανική σκόνη δύναται να μετακινηθούν σε μια πολύ μεγάλη κλίμακα (>5.000 km) λόγω α) του μεγάλου όγκου εκπομπών β) της απελευθέρωσης αιωρούμενων σωματιδίων στις υψηλότερες ζώνες της ατμόσφαιρας όπου η μεταφορά ευνοείται και γ) του μεγέθους των λεπτών σωματιδίων που δημιουργείται μέσω φωτοχημικών διεργασιών (θειικά άλατα από ηφαιστειακές εκπομπές SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, SO<sub>2</sub>) ή από τον διαχωρισμό του μεγέθους που προκαλείται από την μεγάλης κλίμακας μετακίνηση (σκόνη της ερήμου) [27].

Τα σωματίδια της περιοχής με αεροδυναμική διάμετρο 0,1-1,0 μm συχνά λειτουργούν ως πυρήνες συμπύκνωσης νεφών (CCN Cloud Condensation Nuclei) λόγω του επαρκούς υδατοδιαλυτού κλάσματος. Έτσι, ο χρόνος παραμονής αυτών των σωματιδίων θεωρείται παρόμοιος του χρόνου παραμονής του νερού (γύρω στις 10 μέρες [76]. Εν τούτοις, τα ανθρακούχα σωματίδια συνήθως εμφανίζουν δυσκολία στο να υγρανθούν, επομένως απαιτείται χρόνος για να οξειδωθούν στην επιφάνεια ώστε να υγρανθούν και να απομακρυνθούν από την ατμόσφαιρα μέσω της υγρής εναπόθεσης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τον μεγαλύτερο χρόνο παραμονής της ανθρακώδους αιθάλης και των οργανικών σωματιδίων [48] από τον αντίστοιχο των ανόργανων σωματιδίων.

Από την άλλη μεριά, ο χρόνος ζωής αρκετών ρύπων εξαρτώνται και από τις θερμοδυναμικές τους ιδιότητες. Έτσι, η κατανομή της μάζας μεταξύ της αέριας και της σωματιδιακής φάσης σε μερικές χημικές ενώσεις υφίσταται μεγάλες διακυμάνσεις που δημιουργούνται από τις διακυμάνσεις της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας στον ατμοσφαιρικό αέρα. Αυτή είναι πολύ σημαντική παράμετρος για ενώσεις όπως είναι το νιτρικό αμμώνιο και μερικά οργανικά αερολύματα [28]. Τα ημιπτητικά μείγματα τείνουν να κατανέμουν της μάζας τους μεταξύ της αέριας και της σωματιδιακής μάζας ώστε να φτάσουν

την θερμοδυναμική ισορροπία γεγονός, που επηρεάζεται από τις μετεωρολογικές συνθήκες της εποχής. Έτσι, κατά τους καλοκαιρινούς μήνες μια μεγάλη ποσότητα σωματιδιακού νιτρικού αμμωνίου είναι ασταθής με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις των  $PM_{10}$  και των  $PM_{2.5}$  που συνδέονται με αυτό συνήθως να εμφανίζονται μικρότερες απ' ότι τους χειμερινούς μήνες [27].

### 2.3 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Οι μηχανισμοί που απομακρύνουν τα αιωρούμενα σωματίδια από την ατμόσφαιρα έχουν μεγάλη σχέση με το μέγεθος τους [297]. Έτσι, τα χονδρόκοκκα σωματίδια, σε γενικές γραμμές, εκπέμπονται κοντά στην επιφάνεια της γής και αποβάλλονται γρήγορα λόγω της βαρυτικής επίδρασης (ιζηματοαπόθεση) και λόγω των δυνάμεων αδράνειας (πρόσκρουση) [297]. Από την άλλη μεριά τα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη του 1  $\mu m$  αποβάλλονται από την ατμόσφαιρα μέσω α) του μηχανισμού της ξηρής εναπόθεσης και β) της ατμοσφαιρικής κατακρήμνισης. Η ξηρή εναπόθεση είναι μια διαδικασία που περιλαμβάνει πολλά στάδια: 1) την τυρβώδη μεταφορά των σωματιδίων από το οριακό στρώμα στο λεπτό επιφανειακό στρώμα του εδάφους που έχει στρωτή ροή (surface laminar sublayer), 2) την διασπορά εγκάρσια του λεπτού υποστρώματος του εδάφους και 3) την λήψη από το έδαφος [4]. Η αποβολή μέσω της ατμοσφαιρικής κατακρήμνισης συντελείται μέσω διεργασιών μέσα ή κάτω από τα σύννεφα. Το « ξέπλυμα» (rain out) γίνεται μέσα στα σύννεφα με τα σωματίδια να λειτουργούν ως πυρήνες συμπύκνωσης (CCN) ή με τα σωματίδια να είναι εγκλωβισμένα στα σταγονίδια της βροχής. Οι μεγαλύτερες πηγές CCN θεωρούνται οι δασικές πυρκαγιές ενώ μικρότερες πηγές θεωρούνται η αερομεταφερόμενη σκόνη και τα σωματίδια που προέρχονται από την θάλασσα. Από την άλλη μεριά, το “Wash out” είναι διεργασία όπου τα σωματίδια απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα μέσω της βροχής (με τα υδατικά κατακρημνήσματα). Τα σωματίδια με διάμετρο 2 $\mu m$  είναι αυτά που απομακρύνονται πιο αποτελεσματικά με αυτόν τον τρόπο [297].

### 2.4 ΠΗΓΕΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ

Τα αιωρούμενα σωματίδια εκπέμπονται είτε από φυσικές είτε από ανθρωπογενείς πηγές. Οι σημαντικότερες φυσικές πηγές εκπομπής σωματιδίων περιλαμβάνουν α) τους ωκεανούς, β) τα ηφαίστεια και γ) τις βιολογικές διαδικασίες. Οι ανθρωπογενείς εκπομπές περιλαμβάνουν τέσσερις μεγάλες κατηγορίες:

- Μεταφορές (αυτοκίνητα, κ.α.)
- Βιομηχανικές διαδικασίες επεξεργασίας (μεταλλουργική βιομηχανία, τσιμεντοβιομηχανία κ.α)
- Γεωργία
- Μη βιομηχανικές εργασίες ( σκόνη από στρωμένους με άσφαλτο ή μη δρόμους, διάβρωση από αέρα καλλιεργήσιμων εκτάσεων. κ.α.).

#### 2.4.1. ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ

Τα κύματα των ωκεανών λόγω της πρόσκρουσης τους στις παράκτιες περιοχές εκτινάσσουν σε μεγάλες αποστάσεις σταγονίδια ύδατος, τα οποία εξατμιζόμενα αφήνουν στον αέρα κατά κύριο λόγο σωματίδια χλωριούχου νατρίου ( $NaCl$ ), των οποίων η διάμετρος ποικίλει μεταξύ 1 και 10  $\mu m$ . Τέτοια σωματίδια μπορούν να φτάσουν σε ύψος 500 m πάνω από την θάλασσα, ενώ έχουν ανευρεθεί σε ακτίνα 1.500 km εντός της ξηράς [306].

Τα ηφαίστεια είναι κι αυτά πηγή πρωτογενών ανόργανων σωματιδίων . Παρ'όλο που η συνεισφορά τέτοιων γεγονότων στην κύρια σωματιδιακή μάζα που βρίσκεται στον αέρα είναι περιορισμένη, τα σωματίδια μπορούν να εκτοξευθούν σε πολύ μεγάλα υψόμετρα, κάποιες φορές μέχρι και την στρατόσφαιρα και να παραμείνουν εκεί για περισσότερο από ένα χρόνο, γεγονός που μπορεί να προκαλέσει δραστικές μεταβολές στην σύσταση της ατμόσφαιρας

(μείωση των συγκεντρώσεων των CO<sub>2</sub> και NO<sub>x</sub>) και μείωση της θερμοκρασίας της γής για μεγάλο χρονικό διάστημα, όπως συνέβη ύστερα από την έκρηξη του ηφαιστείου Tunabuto στην Ιαπωνία [306].

Τρίτη φυσική πηγή σωματιδίων είναι οι βιολογικές διεργασίες. Αυτό το κλάσμα του βιοαεροζόλ αποτελείται, κυρίως, από φυτικά υπολλείματα, γύρη, σπόρους και κατά ένα πολύ μικρό ποσοστό μικροοργανισμούς ( ιούς, βακτήρια, μύκητες, πρωτόζωα και άλγη). Οι αγροί, το γρασίδι, οι πυρκαγιές θαμνών παράγουν μεγάλο αριθμό σωματιδίων της τάξης των 10<sup>18</sup> m<sup>2</sup>, ενώ το χώμα, η σκόνη και η άμμος καθώς και τα οικοδομικά υλικά παρασύρονται με τις ανεμοθύελλες και παράγουν κυρίως γιγαντώδη σωματίδια. Οι ιοί και τα βακτήρια εμφανίζονται σε μεγέθη κάτω των 2 μm, ενώ τα φυτικά υπολλείματα και τα σπόρια βρίσκονται στο χονδρόκοκκο κλάσμα των αιωρούμενων σωματιδίων [76].

Το κλάσμα των δευτερογενών σωματιδίων που προέρχονται από φυσικές πηγές συνθέτονται από θειικά και νιτρικά άλατα και οργανικό αεροζόλ. Τα φυσικά θειικά άλατα σχηματίζονται μέσω της οξείδωσης αερίων που περιέχουν θείο, όπως είναι το SO<sub>2</sub> που εκπέμπονται από ηφαίστεια, ή διμεθυλοσουλφίδια θαλάσσιας προέλευσης. Τα νιτρικά άλατα σχηματίζονται μέσω της οξείδωσης οξειδίων του αζώτου που εκπέμπονται από την μεταφορά εδάφους [88]. Οι κύριες πηγές εκπομπής αερίων που σχηματίζουν φυσικά δευτερογενή οργανικά σωματίδια είναι οι μεγάλες εκτάσεις δασών [53] απ'όπου μεγάλες ποσότητες οργανικών αερίων, όπως είναι το τερπένιο [98] εκπέμπονται. Η οξείδωση αυτών των οργανικών αερίων προξενεί ατμούς χαμηλής τάσης οι οποίοι υποστηρίζουν τον σχηματισμό νέων σωματιδίων [43].

#### 2.4.2 ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΕΙΣ ΠΗΓΕΣ

Οι ανθρωπογενείς πηγές έχουν σχέση με δραστηριότητες που αφορούν την βελτίωση του βιοτικού και του οικονομικού επιπέδου των ανθρώπων, όπως είναι η μετακίνηση, η γεωργία, οι κατασκευές και η εξόρυξη. Μια βασική συνιστώσα της εκπεμπόμενης σκόνης στο αστικό περιβάλλον είναι η επιφανειακή σκόνη, τα σωματίδια της οποίας παρασύρονται από τους τροχούς των αυτοκινήτων και οι οποίοι σπάνε τα μεγάλα σωματίδια σε μικρότερα και τους συνεκτικούς δεσμούς της σκόνης [ 27]. Με την σειρά της η ροή του αέρα μεταφέρει πάνω από τον δρόμο αυτά τα σωματίδια, τα οποία στη συνέχεια παρασύρονται από τον άνεμο. Οι παράγοντες που επιδρούν στην παραπάνω κίνηση των σωματιδίων είναι τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας του δρόμου, η ταχύτητα των οχημάτων και η κυκλοφορία πάνω στον δρόμο. Η χημική σύνθεση της ανθρωπογενούς εκπεμπόμενης σκόνης εξαρτάται από τις πηγές της και μπορεί να περιέχει συστατικά του υλικού του δρόμου στον οποίο βρίσκεται, όπως είναι το αλουμίνιο και το πυρίτιο ή ουσίες που προέρχονται από τις εξατμίσεις των οχημάτων όπως είναι ο μόλυβδος. Τα σωματίδια της εκπεμπόμενης σκόνης που προέρχεται από ανθρωπογενείς πηγές είναι συνήθως μεγάλου μεγέθους και εναποθέτονται σε σύντομο χρονικό διάστημα και σε περιοχές κοντά στην πηγή εκπομπής. Παρ' όλα αυτά το αναπνεύσιμο κλάσμα στις συγκεντρώσεις της εκπεμπόμενης σκόνης στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις δεν είναι ασήμαντο.

Η εκπεμπόμενη σκόνη συμβάλει σε σημαντικό βαθμό στο ποσοστό των συγκεντρώσεων των TSP που μετρούνται στο περιβάλλον (αστικό και μη), παρ'όλα αυτά έχει μικρή συμβολή στην συνολική ποιότητα του αέρα.

#### 2.4.3 ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΑΠΟ ΤΙΣ ΜΕΤΑΦΟΡΕΣ

Στο αστικό περιβάλλον τα πρωτογενή σωματίδια εκπέμπονται από την διαδικασία της καύσης που λαμβάνει χώρα στους κινητήρες των οχημάτων και προκαλεί την παραγωγή σωματιδίων που αποτελούνται από στοιχειακό άνθρακα και διάφορα άλλα οργανικά και ανόργανα μείγματα. Επιπλέον, τα πρωτογενή σωματίδια δημιουργούνται από την διάβρωση του εδάφους, πάνω στο οποίο κινούνται τα οχήματα (road dust) και απο την τριβή των ελαστικών

και των φρένων των οχημάτων. Τα πρωτογενή σωματίδια που δημιουργούνται μηχανικά από την κυκλοφορία των δρομων είναι χονδρόκοκκα, ενώ τα πρωτογενή σωματίδια που εκπέμπονται από τις εξατμίσεις των οχημάτων είναι λεπτά.

PM<sub>1</sub> σωματίδια εκπέμπονται και από τους δύο τύπους κινητήρων που χρησιμοποιούν τα οχήματα, τον πετρελαιοκινητήρα και τον βενζινοκινητήρα. Τα σωματίδια που παράγονται από τον πετρελαιοκινητήρα είναι σε γενικές γραμμές περισσότερα σε αριθμό και σε μέγεθος από αυτά των βενζινοκινητήρων, γεγονός που έχει σαν αποτέλεσμα υψηλότερες εκπομπές αυτών. Οι διαφορές μεταξύ των εκπομπών των πετρελαιοκινητήρων και των βενζινοκινητήρων είναι μεγαλύτερες στις χαμηλές ταχύτητες παρ'όλα αυτά οι τελευταίας τεχνολογίας παγίδες σωματιδίων που χρησιμοποιούν οι πετρελαιοκινητήρες έχουν δείξει αποτελεσματικότητα ως και 99% [61].

#### **2.4.4 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΕΣ**

Βιομηχανικές δραστηριότητες όπως είναι η κατασκευή κτιρίων, η παρασκευή τσιμέντου, η κατασκευή κεραμικών και τούβλων, η χύτευση και η καύση γαιανθράκων είναι οι κύριες πηγές πρωτογενών σωματιδίων με την τελευταία να μην θεωρείται πλέον σημαντική λόγω των τεχνολογιών μείωσης των εκπομπών σωματιδίων που χρησιμοποιούνται και της σταδιακής αλλαγής του χρησιμοποιούμενου καυσίμου με άλλα. Τα πρωτογενή σωματίδια που σχετίζονται με την χύτευση είναι στην περιοχή των λεπτών σωματιδίων διότι τα περισσότερα από αυτά σχηματίζονται λόγω συμπύκνωσης θερμών αερίων. Η χημική σύνθεση εξαρτάται από τον τύπο του χυτευτή αλλά συνήθως, νικέλιο, μαγγάνιο και χαλκός είναι οι ουσίες που εκπέμπονται [73].

#### **2.4.5 ΓΕΩΡΓΙΑ**

Οι μεγάλες αγροτικές περιοχές και η καύση της βιομάζας και γαιανθράκων είναι σημαντικές πηγές οργανικών αερίων, τα οποία είναι πρόδρομοι των ανθρωπογενών δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων. Αρωματικοί και μη μεθανικοί υδρογονάνθρακες που προέρχονται από την χρήση βενζίνης είναι σημαντικοί πρόδρομοι οργανικού αερολύματος [70, 71, 72]. Αυτά τα αέρια εκπέμπονται κυρίως από της εξάτμιση της βενζίνης και την καύση της [91]. Το οργανικό αεροζόλ σχηματίζεται μετά από οξείδωση πρόδρομων αερίων, ύστερα από συμπύκνωση με προυπάρχον αεροζόλ με αποτέλεσμα την δημιουργία οργανικής ύλης σε σωματίδια με μέγεθος που κυμαίνεται στο εύρος <1 μm έως 10 μm με τη μέγιστο στην λεπτή περιοχή των σωματιδίων [27].

#### **2.4.6 ΒΙΟΑΕΡΟΖΟΛ**

Ως βιοαεροζόλ ή βιολογικά αεροζόλ χαρακτηρίζονται τα αέρια σωματίδια βιολογικής προέλευσης (φυτά, σπόροι, τρίχες), τα οποία μπορούν να ασκούν βιολογική δράση σε ανθρώπους, ζώα και φυτά προκαλώντας μερικές φορές παθογένειες ή αλλεργίες. Τα βιοαεροζόλ προέρχονται από πλήθος φυσικών και ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Φυσικές πηγές αυτής της κατηγορίας σωματιδίων είναι οι κήποι, τα πάρκα και τα δάση [400]. Ανθρώπινες δραστηριότητες που μπορούν επίσης να προκαλέσουν τον σχηματισμό του βιοαεροζόλ είναι οι γεωργικές πρακτικές, οι διαδικασίες μεταχείρισης βοθρολυμάτων και οι φαρμακευτικές βιομηχανίες κ.α [400].

#### **2.4.7 ΣΥΝΕΙΣΦΟΡΑ ΤΗΣ ΑΦΡΙΚΑΝΙΚΗΣ ΣΚΟΝΗΣ**

Μία από τις σημαντικότερες φυσικές πηγές εκπομπής σωματιδίων που τροφοδοτούν την Νότια Ευρώπη και συγκεκριμένα την Μεσογειακή λεκάνη είναι η σκόνη που μεταφέρεται από την Βόρεια Αφρική και συγκεκριμένα από τις ερήμους Σαχάρα και Σαχέλ.

Η σκόνη που προέρχεται από την Β.Αφρική εισάγεται στην ατμόσφαιρα μέσω των διαδικασιών επαναιώρησης και ταξιδεύουν σε διαφορετικά υψόμετρα (από το επίπεδο της θάλασσας μέχρι και 4,5 km) πάνω από την Μεσόγειο θάλασσα και την Ν.Ευρώπη [33, 34, 35, 36, 41, 45, 46, 49, 50, 58, 67, 69, 85, 87], την Β. Ευρώπη [89], τα Κανάρια Νησιά [44, 36, 82], το Πράσινο Ακρωτήριο [42], τα νησιά Barbados [80, 90], την Β. Αμερική [75, 81, 83] και την Ν.Αμερική [79, 91]. Το ξηρό κλίμα και η ελλειψη κατακρύμνισης στην Μεσογειακή λεκάνη ενθαρρύνουν την μεγάλη παραμονή των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα με μεταγενέστερο αντίκτυπο στην ποιότητα του αέρα.

Παρόλο που η έκρηξη Αφρικανικής σκόνης πάνω από την Ευρώπη εμφανίζεται καθ'όλη την διάρκεια του χρόνου, η συχνότητα εμφάνισης της μειώνεται κατά τους μήνες Νοέμβριο και Δεκέμβριο. Εκτεταμένα συμβάντα συνήθως καταγράφονται κατά τους μήνες Φεβρουάριο και Μάρτιο όταν η σκόνη από την Σαχέλ μεταφέρεται προς την Ευρώπη από τον Ατλαντικό Ωκεανό. Το καλοκαίρι υπάρχει μεγάλο ενδέχόμενο εμφάνισης αυτού του φαινομένου αλλά σε αυτήν την περίπτωση η σκόνη προέρχεται από την Σαχάρα, η οποία μεταφέρεται πάνω από την λεκάνη της Μεσογείου.

## 2.5 ΠΟΣΟΣΤΟ ΣΥΝΕΙΣΦΟΡΑΣ ΤΩΝ ΠΗΓΩΝ ΣΤΙΣ ΕΤΗΣΙΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

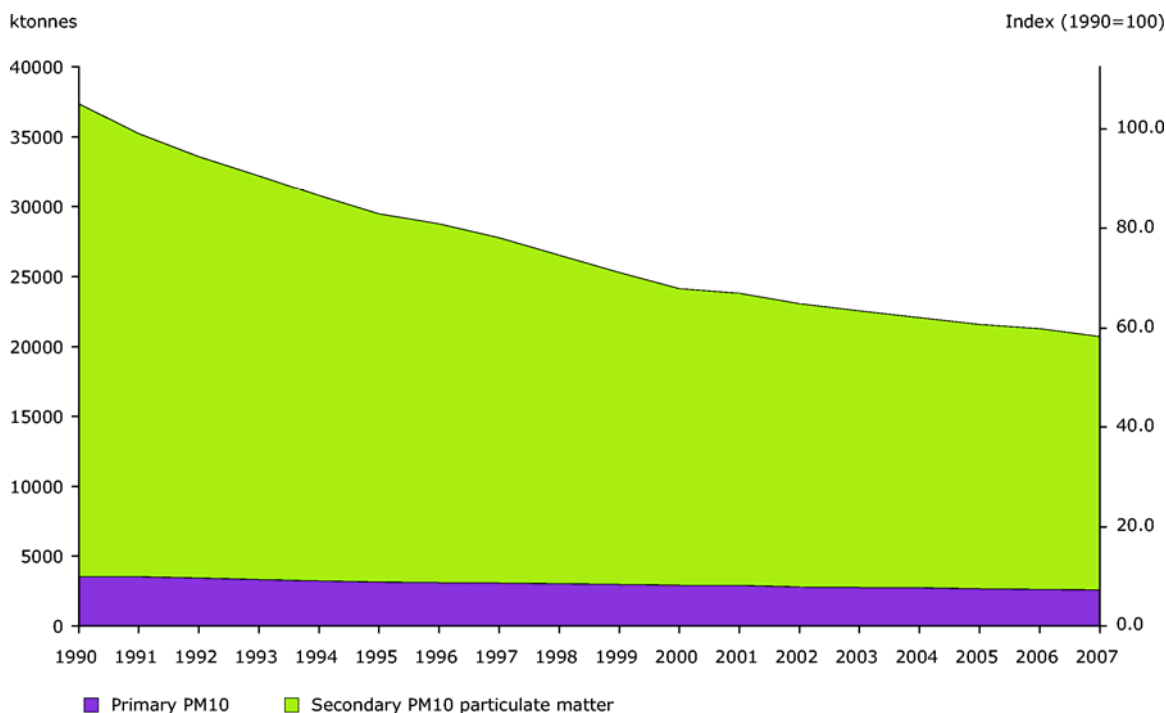
Η επιρροή των φυσικώς εκπεμπόμενων  $PM_{10}$  στην συνολική τους συγκέντρωση παίζει μεγάλο ρόλο ειδικά για την Νότια Ευρώπη. Συγκεκριμένα κλιματικά και γεωγραφικά μοντέλα της Νότιας Ευρώπης μπορούν να δημιουργήσουν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις των  $PM_{10}$  υποβάθρου. Αυτά τα υψηλά επίπεδα στις συγκεντρώσεις υποβάθρου παρατηρούνται λόγω της συχνής εισαγωγής υψηλής ανόργανης σκόνης από την Αφρική και της τοπικής επαναεισαγωγής εδάφους σε ξηρές περιοχές [27].

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση η συνεισφορά της ανόργανης σκόνης στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των  $PM_{10}$  μάλλον προέρχεται από τοπικής κλίμακας επαναιώρηση ξηρού εδάφους ή ύστερα από μεγάλης κλίμακας μεταφορά αυτής από άλλες περιοχές [87, 93]. Παρ'όλο που το μεγαλύτερο ποσοστό  $PM$  που προέρχεται από επαναιώρηση εδάφους έχει μέγεθος πάνω από 2,5  $\mu m$ , ένα σημαντικό ποσοστό  $PM_{2,5}$  παραμένει παρόν στον ατμοσφαιρικό αέρα κατά την διάρκεια περιόδων ατμοσφαιρικής μεταφοράς της αφρικανικής σκόνης προς την Ευρώπη.

Οι συγγραφείς Putaud et al., (2002) [84] και APEG (1999) [30] επισήμαναν ότι τα θειϊκα ιόντα και η οργανική ύλη συμμετέχουν κατά 20-30% το καθένα, στις ετήσιες συγκεντρώσεις μάζας των  $PM_{2,5}$  και  $PM_{10}$  που καταγράφονται στην Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Ε). Μακριά από περιοχές με έντονη κυκλοφορία αυτοκινήτων όταν οι συγκεντρώσεις των  $PM_{10}$  υπερβούν τα 50  $\mu g/m^3$ , θειϊκα και νιτρικά ιόντα και οργανική ύλη αποτελούν τα σημαντικότερα συστατικά των των  $PM_{10}$  και  $PM_{2,5}$ , κάτι που δείχνει την σημαντικότητα του δευτερογενή σχηματισμού και της μεγάλης κλίμακας μεταφορά. Ο μαύρος καπνός συνεισφέρει κατά 5-10% στην μάζα των  $PM_{2,5}$  και λίγο λιγότερο στην μάζα των  $PM_{10}$  ανεξαρτήτως περιβάλλοντος (αστικό ή μη). Παρατηρώντας τον λόγο  $PM_{2,5}/PM_{10}$ , την κατανομή μεγέθους των σωματιδίων και την χημική τους σύνθεση φαίνεται ότι η κίνηση των οχημάτων είναι υπεύθυνη για τις υψηλές συγκεντρώσεις των  $PM_{10}$  και  $PM_{2,5}$ , είτε λόγω της συνεισφοράς των σωματιδίων που περιέχουν άνθρακα είτε της επανεκπομπής της σκόνης στο χονδρόκοκκο κλάσμα.

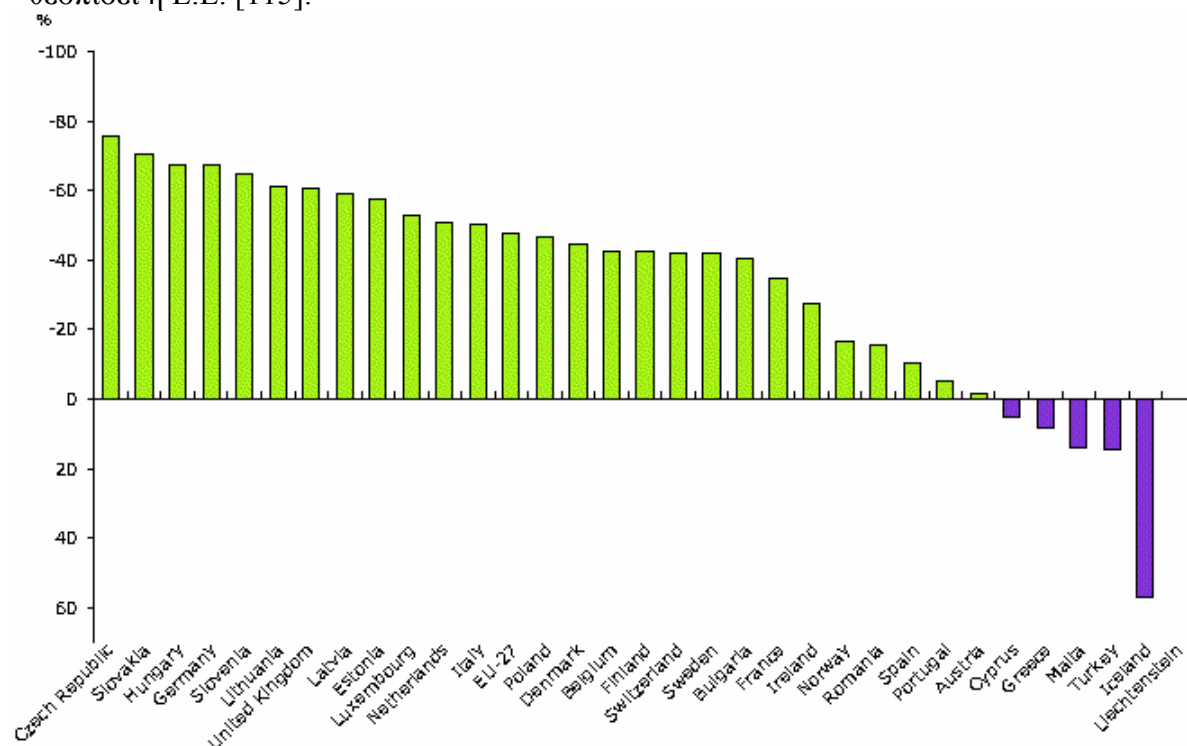
Στο παρακάτω Σχήμα 2.3 παρουσιάζεται η εξέλιξη των εκπομπών πρωτογενών και δευτερογενών αιωρούμενων σωματιδίων με διάμετρο 10 $\mu m$ .

Τα τελευταία 17 χρόνια όπως φαίνεται άλλωστε από το σχήμα, υπάρχει μια προοδευτική μείωση των εκπομπών των  $PM_{10}$  σωματιδίων στις χώρες της Ε.Ε. Η μείωση αυτή παρατηρείται κυρίως λόγω της εφαρμογής αντιρρυπαντικών τεχνολογιών στην βιομηχανία, στις μεταφορές και την παραγωγή και χρήση καθαρότερων καυσίμων [115]. Η καθοδική τάση των εκπεμπόμενων πρωτογενών και δευτερογενών  $PM_{10}$  αναμένεται να συνεχιστεί στο μέλλον λόγω του ότι οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται στους κινητήρες εσωτερικής



Σχήμα 2.3: Εκπομπές των πρωτογενών και δευτερογενών PM<sub>10</sub> στις χώρες της ΕΕΑ την περίοδο 1990-2007 (μη συμπεριλαμβανομένου του Λιχτενστάϊν) [115].

καύσης θα συνεχίσουν να εξελίσσονται [115]. Παρόλα αυτά οι συγκεντρώσεις των PM<sub>10</sub> στα αστικά περιβάλλοντα θα συνεχίσουν να βρίσκονται πάνω από τα όρια που έχει θεσπίσει η Ε.Ε. [115].



Σχήμα 2.4 : Μεταβολές των εκπομπών των πρωτογενών και δευτερογενών αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> ανά χώρα της Ε.Ε. την περίοδο 1990-2007 [116].

Σημαντική μείωση παρατηρείται στις εκπομπές των αιωρούμενων σωματιδίων της κάθε χώρας με ενδεικτικές χώρες την Τσεχία και την Σλοβακία που παρουσιάζουν μείωση 76% και 70% αντίστοιχα και ακολουθεί η Ουγγαρία με 67% όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.4. Στον



αντίποδα η Ισλανδία με αύξηση 57%, η Τουρκία με 14%, η Ελλάδα και η Μάλτα με 8% είναι εμφανές ότι δεν έχουν λάβει μέτρα υπέρ της μείωσης των εκπομπών από δραστηριότητες όπως είναι η βιομηχανία και οι μεταφορές [116].

## 2.6 ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΩΝ ΡΥΠΩΝ

Υπάρχουν πέντε μέθοδοι δειγματοληψίας αιωρούμενων σωματιδίων ανάλογα με το μέγεθος τους :

1. Διήθηση
2. Πρόσκρουση
3. Διάχυση
4. Φυγοκέντρωση
5. Κατακρήση λόγω βαρύτητας

Από τις παραπάνω, οι μέθοδοι της διήθησης, της πρόσκρουσης και φυγοκέντρωσης στηρίζονται στην εξαναγκασμένη κίνηση του αέρα μέσα από ένα φίλτρο, ένα ακροφύσιο ή έναν κυκλώνα ενώ η διάχυση εκμεταλλεύεται την διάχυση Brown των πολύ μικρών σωματιδίων και η κατακρήση την βαρύτητα. Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικότερα οι προαναφερθείσες μέθοδοι.

### 2.6.1 ΔΙΗΘΗΣΗ

Η δειγματοληψία αιωρούμενων σωματιδίων με διήθηση είναι μια απλή σχετικά διαδικασία που στηρίζεται στον εξαναγκασμό του ατμοσφαιρικού αέρα να περάσει μέσα από ένα φίλτρο. Η σύσταση των φίλτρων ποικίλει. Έτσι ένα φίλτρο μπορεί να αποτελείται από επικαλυπτόμενες ίνες (φίλτρα ινών υάλου ή κυτταρίνης), από οργανικές μεμβράνες με καθορισμένο μέγεθος πόρων (μεμβράνες οξικής/νιτρικής κυτταρίνης, πολυκαρβονικές μεμβράνες, μεμβράνες Teflon) ή από κόκκους ή πορώδες γυαλί [291].

Οι διαστάσεις των πόρων του φίλτρου παίζουν σημαντικό ρόλο διότι καθορίζουν τον μηχανισμό, βάσει του οποίου θα συγκρατηθούν τα σωματίδια στο φίλτρο. Έτσι τα σωματίδια με διαστάσεις μεγαλύτερες από το μέγεθος των πόρων συγκρατούνται με απ'ευθείας ανάσχεση, τα σωματίδια με ενδιάμεσες διαστάσεις συγκρατούνται εκλεκτικά με πρόσκρουση ενώ τα πολύ μικρά σωματίδια συγκρατούνται λόγω διάχυσης [291].

#### 2.6.1.1 ΦΙΛΤΡΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

##### Κριτήρια επιλογής

Η ορθή επιλογή του φίλτρου είναι μια σημαντική προϋπόθεση ώστε να ληφθούν σωστές μετρήσεις. Ο τύπος του φίλτρου που επιλέγεται για μία δειγματοληψία αεροζόλ εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως την ικανότητα συλλογής σωματιδίων ορισμένου μεγέθους, τη δυνατότητα περαιτέρω ανάλυσης της χημικής σύστασης των σωματιδίων, το κόστος, κ.α. [291]

##### Ικανότητα συλλογής σωματιδίων

Η ικανότητα ενός φίλτρου να συγκρατεί τα διαφόρων μεγεθών σωματίδια που υπάρχουν στο δειγματοληπτούμενο αέρα εξαρτάται από το μέγεθος των πόρων του, το μέγεθος των σωματιδίων, την ταχύτητα διήθησης και την ποσότητα των ήδη συλλεγμένων σωματιδίων. Χαμηλή ταχύτητα δειγματοληψίας ευνοεί τη συγκράτηση μικρών σωματιδίων λόγω διάχυσης. Αύξηση της ταχύτητας δειγματοληψίας ελαττώνει τη διάχυση, αλλά

αυξάνει την αδράνεια των σωματιδίων, επομένως τη συγκράτηση τους λόγω πρόσκρουσης. Όσο μικραίνει το μέγεθος των πόρων ενός φίλτρου, τόσο η ικανότητα συλλογής μεγαλώνει, αλλά ταυτόχρονα ελαττώνεται η ταχύτητα διήθησης [291].

Συνήθως, η ικανότητα συλλογής αναφέρεται σε καθαρά φίλτρα. Όμως, τα σωματίδια που συσσωρεύονται πάνω στο φίλτρο κατά τη δειγματοληψία αυξάνουν την ικανότητα συλλογής. Ταυτόχρονα, αλλά σε μικρότερο βαθμό, μεγαλώνει και η αντίσταση του φίλτρου. Στις περισσότερες περιπτώσεις δεν χρησιμοποιούνται φίλτρα με τη μέγιστη ικανότητα συλλογής, επειδή απαιτούν πολύ χαμηλές παροχές και ισχυρές αντλίες [291].

### **Χημική σύσταση φίλτρων**

Άλλη βασική παράμετρος για την λήψη σωστών μετρήσεων είναι η χημική σύσταση των φίλτρων. Τα φίλτρα πρέπει να είναι χημικώς αδρανή ως προς τους συλλεγόμενους σωματιδιακούς ρύπους διότι έχει διαπιστωθεί ότι το υλικό από το οποίο είναι φτιαγμένο το φίλτρο, μπορεί να οδηγήσει σε σφάλμα την δειγματοληψία ύστερα από τυχόν αντίδραση με τον συλλεγόμενο ρύπο π.χ. στην επιφάνεια των αλκαλικών φίλτρων (όπως είναι τα φίλτρα από υαλονήματα) σχηματίζονται κατά τη δειγματοληψία σωματίδια, σαν αποτέλεσμα της προσρόφησης και οξειδωσης των οξεογόνων αερίων, κυρίως SO<sub>2</sub> και NO<sub>2</sub>. Γι' αυτό και τα φίλτρα από υαλονήματα είναι ακατάλληλα για τον προσδιορισμό των θειικών και νιτρικών αεροζόλ [291].

Η χημική σύσταση των φίλτρων παίζει, επίσης, σημαντικό ρόλο στην επιλογή της μεθόδου, με την οποία θα γίνει η χημική ανάλυση των σωματιδίων. Έτσι, π.χ. για χημική ανάλυση των σωματιδίων με τη μέθοδο της νετρονικής ενεργοποίησης προτιμούνται τα φίλτρα κυτταρίνης (Whatman No 41) ή τα φίλτρα μεμβράνης εξαιτίας της χαμηλής περιεκτικότητας τους σε μεταλλικές προσμίξεις και της ομοιόμορφης κατανομής των προσμίξεων στην επιφάνεια τους. Αντίθετα τα φίλτρα από ίνες ύαλου είναι κατάλληλα για χημική ανάλυση των σωματιδίων με τη μέθοδο της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης [291].

Αφού εκπληρωθούν τα δύο παραπάνω βασικά κριτήρια τότε πρέπει να ελέγχεται η ευχρηστία και η ποιότητα κατασκευής των φίλτρων αφού κι αυτοί οι παράγοντες είναι ικανοί στο να οδηγήσουν σε σφάλματα κατά την δειγματοληψία. Η αρχική πτώση πίεσης και ο ρυθμός αύξησής της με την αύξηση του φορτίου, η ικανότητα συγκράτησης στατικών φορτίων πριν και μετά την δειγματοληψία, το μέγιστο δυνατό φορτίο σε σωματίδια (επιθυμητό είναι το φίλτρο που μπορεί να χρησιμοποιείται σε 24-ωρες μετρήσεις σωματιδίων με συγκέντρωση έως και 500 μg/m<sup>3</sup>, χωρίς να μεταβάλλεται η απόδοσή του), η χημική σταθερότητα του φίλτρου και το κόστος είναι μερικά επιπλέον κριτήρια [291].

### **Είδη φίλτρων δειγματοληψίας σωματιδίων**

Οι συνηθέστεροι τύποι φίλτρων που χρησιμοποιούνται στις δειγματοληψίες ρύπων είναι δύο τύπων :

- A) Ινών
- B) Μεμβρανών

Τα φίλτρα ινών είναι φθηνά σε κόστος, έχουν μεγάλη ικανότητα συλλογής σωματιδίων, μικρή υγροσκοπικότητα και αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες, στα οξέα και στους οργανικούς διαλύτες. Από την άλλη μεριά εμφανίζουν μια σχετική δυσκολία στον χειρισμό αφού είναι αρκετά εύθραστα αλλά το βασικό μειονέκτημα τους είναι ότι αντιδρούν ή προσροφούν αέριους ρύπους (π.χ SO<sub>2</sub>). Τα συνηθέστερα υλικά κατασκευής αυτών των φίλτρων είναι α) οι ίνες ύαλου, β) οι ίνες ύαλου με επικάλυψη από Teflon και γ) υλικά από χαλαζία [291].

Από την άλλη μεριά τα φίλτρα μεμβράνης μπορούν να έχουν συγκεκριμένο πορώδες και είναι κατάλληλα για επιφανειακές αναλύσεις ( αναλύσεις με ακτίνες X) ενώ είναι διαθέσιμα σε μια μεγάλη ποικιλία υλικών κατασκευής. Το μειονέκτημα τους όμως είναι το υψηλό κόστος τους [291].

### 2.6.1.2 ΘΕΣΕΙΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

Για να θεωρηθούν έγκυρα τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα μιας μέτρησης πρέπει οι θέσεις δειγματοληψίας να είναι όσο το δυνατόν πιο αντιπροσωπευτικές και να πληρούν κάποιους βασικούς κανόνες.

#### Κατηγορίες θέσεων δειγματοληψίας

οι θέσεις δειγματοληψίας μπορούν γενικά να ταξινομηθούν στις εξής δύο κατηγορίες :

- Θέσεις αντιπροσωπευτικές μεγάλης χωρικής κλίμακας
- Θέσεις σε κτήρια / κατασκευές – θέσεις μικρής χωρικής κλίμακας

Η πρώτη κατηγορία αναφέρεται σε δειγματοληψίες που αφορούν τον χαρακτηρισμό μεγάλων εκτάσεων στο περιβάλλον με σκοπό την προστασία των οικοσυστημάτων. Σε αυτήν την περίπτωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ένας μόνο δειγματολήπτης, ο οποίος είναι ικανός να παρέχει αντιπροσωπευτικές τιμές για μεγάλες εκτάσεις της τάξης εκατοντάδων τετραγωνικών χιλιομέτρων. Όταν όμως ο σκοπός των δειγματοληψιών είναι η προστασία της υγείας του ανθρώπου τότε επιλέγεται η δεύτερη κατηγορία. Σε αυτήν την περίπτωση επειδή απαιτείται ο χαρακτηρισμός δομημένων

(αστικών, ημιβιομηχανικών, βιομηχανικών) περιοχών χρησιμοποιούνται περισσότεροι δειγματολήπτες αφού η έκταση που καλύπτονται από αυτούς πρέπει να είναι πολύ μικρή (έως και 0,5 km<sup>2</sup>) [377].

#### Γενικά χαρακτηριστικά των θέσεων δειγματοληψίας

Στην πρώτη περίπτωση, δηλαδή, στον χαρακτηρισμό μεγάλων εκτάσεων τα σημεία δειγματοληψίας πρέπει να τοποθετούνται σε απόσταση άνω των 20 χιλιομέτρων από οικισμούς ή 5 χιλιόμετρα από άλλη οικοδομική ζώνη, βιομηχανική εγκατάσταση ή οδο μεγάλης κυκλοφορίας.

Στην δεύτερη περίπτωση τα σημεία δειγματοληψίας πρέπει να τοποθετούνται έτσι ώστε

:

- Να παρέχουν δεδομένα σχετικά με τις περιοχές εντός ζωνών και οικισμών, όπου σημειώνονται οι υψηλότερες συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων, στις οποίες είναι πιθανόν να εκτεθεί άμεσα ή έμμεσα ο πληθυσμός για μεγάλο χρονικό διάστημα, σε σχέση με την περίοδο αναφοράς που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ή των οριακών τιμών των αιωρούμενων σωματιδίων.
- Να παρέχουν δεδομένα σχετικά με τα επίπεδα που μετρούνται σε άλλες περιοχές εντός των ζωνών ή των οικισμών που να είναι αντιπροσωπευτικά της έκθεσης του γενικού πληθυσμού και να παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τη διαχείριση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα [377].

#### Επι μέρους χαρακτηριστικά των θέσεων δειγματοληψίας

Πέρα από τα γενικά χαρακτηριστικά υπάρχουν και κάποιες ειδικότερες προϋποθέσεις που πρέπει να τηρούνται όσο το δυνατόν περισσότερο ώστε να θεωρηθεί η δειγματοληψία αντικειμενικότερη και σωστότερη.

*α)* Η ροή γύρω από το στόμιο του σωλήνα δειγματοληψίας πρέπει να είναι ελεύθερη και να μην υπάρχει κανένα εμπόδιο που να επηρεάζει τη ροή αέρα κοντά στο δειγματολήπτη.

*β)* Κατά κανόνα, το στόμιο του σωλήνα δειγματοληψίας πρέπει να τοποθετείται σε απόσταση από 1,5 έως 4 μέτρα πάνω από το έδαφος σε ορισμένες όμως περιπτώσεις μπορεί να

πρέπει να τοποθετηθεί υψηλότερα (έως και 8 μέτρα). Η τοποθέτηση σε μεγάλο ύψος μπορεί επίσης να ενδείκνυται εάν ο σταθμός αντιπροσωπεύει εκτεταμένη περιοχή. Επίσης η απόσταση μεταξύ δύο δειγματοληπτών πρέπει να είναι μεγαλύτερη του ενός μέτρου.

γ) Ο σωλήνας δειγματοληψίας δεν πρέπει να γειτνιάζει άμεσα με πηγές εκπομπών, ώστε να αποφεύγεται η απευθείας πρόσληψη εκπομπών που δεν έχουν αναμειχθεί με τον ατμοσφαιρικό αέρα, ενώ το στόμιο εξαγωγής του δειγματολήπτη πρέπει να τοποθετείται έτσι ώστε να αποφεύγεται η ανακυκλοφορία του εξερχόμενου αέρα προς την είσοδο της συσκευής.

Πρέπει τέλος να λαμβάνονται υπόψη και οι παρακάτω παράγοντες [377] :

- Πηγές εκπομπής
- Ασφάλεια
- Πρόσβαση
- Ύπαρξη ηλεκτρικής και τηλεφωνικής παροχής.
- Ορατότητα του σημείου σε σχέση με το περιβάλλον του
- Ασφάλεια του κοινού και των χειριστών
- Χωροταξικές απαιτήσεις

### **Προβλήματα δειγματοληψίας σωματιδίων με διήθηση**

Κατά τη δειγματοληψία αεροζόλ από την ατμόσφαιρα με τη μέθοδο της διήθησης μπορεί να λάβουν χώρα διεργασίες, οι οποίες μπορεί να επιφέρουν θετικές ή αρνητικές αποκλίσεις, δηλαδή εσφαλμένα αποτελέσματα. Οι αποκλίσεις αυτές οφείλονται στα δύο παρακάτω φαινόμενα:

1. Προσρόφηση αερίων ενώσεων που οδηγεί σε δημιουργία δευτερογενών σωματιδίων και θετική απόκλιση.

2. Αεριοποίηση σωματιδίων που οδηγεί σε αρνητική απόκλιση.

Το φαινόμενο της προσρόφησης αερίων μπορεί να προξενήσει θετικές αποκλίσεις στην μάζα και τη χημική σύσταση του δείγματος λόγω της προσκόλλησης αερίων ενώσεων στην επιφάνεια του φίλτρου. Σε αυτό το φαινόμενο παίζει σημαντικό ρόλο το υλικό κατασκευής του φίλτρου. Οι συνηθέστερες ενώσεις που προσροφώνται πάνω στα φίλτρα είναι το διοξείδιο του θείου, τα νιτρικά οξείδια, οι υδρατμοί και οι οργανικές ενώσεις. Για να περιοριστεί αυτό το φαινόμενο επιβάλλεται η χρήση φίλτρων με μηδενική οξύτητα και αλκαλικότητα, δηλαδή φίλτρα που κατασκευάζονται από Teflon ή χαλαζία. Από την άλλη μεριά η αεριοποίηση των σωματιδίων συμβαίνει όταν η θερμοκρασία και η σχετική υγρασία αλλάζουν κατά την δειγματοληψία ή κατά την αποθήκευση άρα σε αυτό το φαινόμενο εξαρτάται από τις επικρατούσες μετεωρολογικές συνθήκες.

Τέλος μια άλλη παράμετρος που πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν είναι η τάση των πτητικών ενώσεων να διαφεύγουν από το φίλτρο μετά την δειγματοληψία ή πριν την χημική ανάλυση του δείγματος. Η αντιμετώπιση τέτοιων απωλειών είναι η αποθήκευση των φίλτρων σε αεροστεγείς συνθήκες και συνεχή ψύξη [377].

### **Σφάλματα δειγματοληψίας**

Τα σφάλματα σε μία δειγματοληψία μπορούν να προκύψουν ως αποτέλεσμα δράσης πολλών παραγόντων κατά την διάρκεια αυτής. Οι σημαντικότεροι παράγοντες είναι οι εξής :

1) κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας είναι πιθανόν να προσροφηθούν είτε από τα σωματίδια είτε από το υλικό πλήρωσης του φίλτρου ποσότητες αέριας φάσης με αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης της σωματιδιακής φάσης. Το σφάλμα αυτό κυμαίνεται γύρω στο 15 % [102] και τα φίλτρα που εμφανίζουν συχνότερα αυτό το

φαινόμενο είναι τα φίλτρα από ίνες υάλου τουλάχιστον οσον αφορά ημιπτητικές οργανικές ενώσεις [103].

2) Ένα άλλο φαινόμενο που μπορεί να οδηγήσει σε αρνητικό σφάλμα αυτήν την φορά είναι η εκρρόφηση μέρους του οργανικού κλάσματος του αεροζόλ απο την σωματιδιακή προς την αέρια φάση.

3) Τέλος, η τυχόν αύξηση της θερμοκρασίας στον περιβάλλοντα χώρο συνδέεται με την μείωση των επιπέδων ρύπανσης και έχει σαν αποτέλεσμα την μετατόπιση της ισορροπίας και την εξάτμιση των ενώσεων απο την σωματιδιακή προς την αέρια φάση [377].

### **Δειγματοληψία τυφλού**

Βασική αρχή όλων των δειγματοληψιών είναι η χρήση τυφλών δειγμάτων (μαρτύρων) ώστε να προσδιορίζεται η συμβολή του υποβάθρου στη μετρούμενη ποσότητα. Αυτή η βασική αρχή εκπληρώνεται με την λήψη δύο ειδών τυφλών δειγμάτων: των δειγμάτων τυφλού πεδίου και των δειγμάτων τυφλού υλικού.

Τα δείγματα τυφλού πεδίου χρησιμοποιούνται για τον ποιοτικό έλεγχο της εφαρμοζόμενης πειραματικής διαδικασίας. Για την δειγματοληψία του τυφλού πεδίου πρέπει όλες οι συνθήκες και διαδικασίες να είναι ίδιες με τις συνηθισμένες μόνο που στην προκειμένη περίπτωση δεν υπάρχει ρεύμα αέρα που να διαπερνά το φίλτρο. Το φίλτρο τοποθετείται κανονικά στον δειγματολήπτη για τον προβλεπόμενο χρόνο δειγματοληψίας αλλά χωρίς να λειτουργεί ο δειγματολήπτης. Εν συνεχεία θα περάσει όλα τα στάδια που θα πέρναγε αν είχε γίνει η δειγματοληψία κανονικά.

Η λήψη των δειγμάτων τυφλού πεδίου είναι απαραίτητη ώστε να προσδιοριστεί το συστηματικό σφάλμα που προέρχεται από το μέσο συλλογής και απ όλες τις διαδικασίες εκτός της ίδιας της δειγματοληψίας. Τα τυφλά πεδίου πρέπει να λαμβάνονται με μια συχνότητα ένα ανά δέκα δειγματοληψίες ή σε ένα ποσοστό που να προσεγγίζει τον προαναφερθέντα αριθμό για τη μερική εκτίμηση της ακρίβειας στις μετρήσεις.

Τα δείγματα τυφλού υλικού είναι φίλτρα που επιλέγονται τυχαία από την συσκευασία και είναι αχρησιμοποίητα και στόχος της ανάλυσης τους είναι η ποσοτικοποίηση των επιπέδων επιβάρυνσης των μετρήσεων λόγω του ίδιου του φίλτρου [377].

### **Ώρες δειγματοληψίας**

Οι 24ώρες δειγματοληψίες κατα κανόνα γίνονται από τα μεσάνυχτα της μίας μέρας στα μεσάνυχτα της επομένης (0.00 – 24.00). Προς διευκόλυνση των χειριστών, όμως, πολλές φορές οι μετρήσεις γίνονται από μεσημέρι σε μεσημέρι (12.00 – 12.00). Παρόλο που και οι δυο δειγματοληψίες είναι της ίδιας διάρκειας παρ όλα αυτά αυτές οι δύο χρονοσειρές δεν είναι άμεσα συγκρίσιμες μεταξύ τους. Πέρα από τις 24ώρες δειγματοληψίες υπάρχουν και δειγματοληψίες μικρότερης διάρκειας 12ώρες ή 8ωρες. Σε κάθε περίπτωση χρονικής διάρκειας της δειγματοληψίας η ώρα έναρξης της θα πρέπει να επανεξετάζεται διότι παράγοντες όπως τοποθεσίες δειγματοληψίας με υψηλή διαφοροποίηση μεταξύ πρωινών και βραδινών συγκεντρώσεων (π.χ λόγω έντονης κυκλοφορίας οχημάτων την ημέρα) ή τοποθεσίες με χαρακτηριστικές διαφοροποιήσεις στις μετρήσεις μεταξύ Σαββατοκύριακων και καθημερινών ωρών θα πρέπει να λαμβάνονται σοβαρά υπόψιν [377].

### 2.6.1.3 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

Τα συστήματα δειγματοληψίας αιωρούμενων σωματιδίων με τη μέθοδο της διήθησης περιλαμβάνουν:

#### 1) Δειγματολήπτες μεγάλου όγκου (High Volume Sampler)

Οι δειγματολήπτες μεγάλου όγκου χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων (TSP). Ένας τυπικός δειγματολήπτης μεγάλου όγκου αποτελείται από έναν υποδοχέα φίλτρου, ένα κάλυμμα οροφής και μια αντλία με ισχύ ικανή να αναρροφά μεγάλους όγκους αέρα ( $1,1 - 1,7 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ ). Το φίλτρο που χρησιμοποιείται είναι από υαλονήματα ή κυτταρίνη, έχει διαστάσεις  $20 \times 25 \text{ cm}$  και τοποθετείται οριζόντια στον υποδοχέα με όψη προς τα επάνω. Για την προστασία του φίλτρου από την βροχή και την κατακρήνη σωματιδίων με διάμετρο μεγαλύτερη των  $50 \mu\text{m}$  χρησιμοποιείται κάλυμμα οροφής τριγωνικού σχήματος [291].

#### 2) Δειγματολήπτες μικρού όγκου (Low Volume Samplers)

Οι συγκεκριμένοι δειγματολήπτες χρησιμοποιούνται για συλλογή σωματιδίων με διάμετρο μικρότερη των  $10 \mu\text{m}$  λόγω της χαμηλής παροχής που επιτυγχάνουν ( $2 \text{ m}^3/24\text{h}$ ). Τα φίλτρα που δέχονται σε αντίθεση με αυτά των δειγματοληπτών μεγάλων όγκων είναι κυκλικά ( $d < 47 \text{ mm}$ ) και το υλικό από το οποίο είναι φτιαγμένα εξαρτάται από τα σωματίδια που συλλέγουν και την μέθοδο ανάλυσης τους [291].

#### 3) Δειγματολήπτες εισπνεύσιμης σκόνης (Inhalable particle samplers)

Οι δειγματολήπτες εισπνεύσιμης σκόνης είναι παραλλαγή των δειγματοληπτών μικρού όγκου, δηλαδή δειγματολήπτες μικρού όγκου αλλά με ειδικό σύστημα εισαγωγής του αέρα (κεφαλή) ώστε να επιτρέπεται η συγκράτηση μόνο του εισπνεύσιμου κλάσματος των σωματιδίων ( $0-10 \mu\text{m}$  ή  $0-15 \mu\text{m}$ ) [291].

### 2.6.2 ΠΡΟΣΚΡΟΥΣΗ

Η μέθοδος της πρόσκρουσης στηρίζεται όπως και η διήθηση στον εξαναγκασμό του ατμοσφαιρικού αέρα αλλά σε αυτήν την περίπτωση, σε πρώτη φάση, ο αέρας περνάει μέσα από ένα ακροφύσιο και στη συνέχεια προσκρούει επάνω σ' ένα εμπόδιο. Η παραπάνω διαδικασία έχει ως αποτέλεσμα στην πρώτη φάση να αυξάνεται η ταχύτητα του δείγματος και η επιτάχυνση των σωματιδίων και στην δεύτερη φάση να συλλέγονται λόγω αδράνειας αφού έχει αλλάξει ξαφνικά η πορεία του. Οι συσκευές με τις οποίες γίνονται δειγματοληψίες, ονομάζονται προσκρουστήρες και είναι δύο ειδών: α) οι προσκρουστήρες αδράνειας και β) οι προσκρουστήρες αντίθετης ροής. Οι προσκρουστήρες αδράνειας αποτελούνται από ένα σύστημα ακροφύσιων και επιφανείων συλλογής. Με την συγκεκριμένη συσκευή επιτυγχάνεται διαχωρισμός των σωματιδίων σε κλάσματα, ανάλογα με το μέγεθος τους λόγω της σταδιακής ελάτωσης της διαμέτρου των ακροφυσίων ή της απόστασης ακροφυσίου – επιφάνειας συλλογής που έχει σαν αποτέλεσμα την συνεχή αύξηση της ταχύτητας του δείγματος από την είσοδο μέχρι την έξοδο της συσκευής. Σε αντίθεση με τον προσκρουστήρα αδράνειας ο προσκρουστήρας αντίθετης ροής διαχωρίζει έναν πληθυσμό σωματιδίων ποικίλου μεγέθους σε δύο κλάσματα με την τεχνική των αντίθετων ρευμάτων. Το αεροζόλ εισέρχεται στον προσκρουστήρα μέσα από ένα κωνικό ακροφύσιο όπου στο άκρο του οι ρευστοδυναμικές γραμμές αλλάζουν διεύθυνση, έτσι δημιουργούνται δύο ρεύματα όπου στο ένα κατευθύνονται τα μικρά σωματίδια ενώ στο άλλο τα μεγάλα σωματίδια [291].

### 2.6.3 ΔΙΑΧΥΣΗ

Η διαχυση ή διάχυση Brown είναι ο μηχανισμός, στον οποίο στηρίζεται ο διαχωρισμός και η συλλογή σωματιδίων μικρότερων από 0,3 μm. Τα μικρά σωματίδια που έχουν μικρή επιτάχυνση, επηρεάζονται ισχυρότερα από τις συγκρούσεις τους με τα μόρια των αερίων και γι' αυτό εμφανίζουν μεγαλύτερη ταχύτητα διάχυσης από ό,τι τα μεγαλύτερα σωματίδια. Ο διαχωρισμός σε κλάσματα των σωματιδίων με διάμετρο μικρότερη των 0,3μm επιτυγχάνεται με ειδικές συσκευές που ονομάζονται δειγματοληπτες διάχυσης που λόγω της κατασκευής τους μπορούν να φιλτράρουν προοδευτικά τα σωματίδια [291].

### 2.6.4. ΦΥΓΟΚΕΝΤΡΗΣΗ

Στην μέθοδο της φυγοκέντρωσης ο ατμοσφαιρικός αέρας εξαναγκάζεται να ακολουθήσει μια σπειροειδή διαδρομή μέσα σ'έναν κυκλώνα. Τα σωματίδια εναποθέτονται στην επιφάνεια συλλογής λόγω των φυγόκεντρων δυνάμεων που αναπτύσσονται πάνω σε αυτά και τα αναγκάζουν να κινηθούν προς τα τοιχώματα του κυκλώνα. Παρόλο που με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται ένας στοιχειώδης διαχωρισμός των σωματιδίων, δεν είναι τόσο ακριβής σε σύγκριση με τους προσκρουστήρες αδράνειας. Οι συσκευές δειγματοληψίας της συγκεκριμένης μεθόδου ονομάζονται κυκλώνες ή φυγοκεντρικοί δειγματολήπτες (cyclons, centrifugal impactors) και χρησιμοποιούνται κυρίως για τον διαχωρισμό και την συλλογή των μικρών σε μέγεθος σωματιδίων [291].

### 2.6.5. ΚΑΤΑΚΑΘΙΣΗ ΛΟΓΩ ΒΑΡΥΤΗΤΑΣ

Τα μεγαλύτερα σωματίδια (πίπτουσα σκόνη) της ατμόσφαιρας καθιζάνουν γρηγορότερα από τα μικρότερα σωματίδια λόγω του βάρους τους. Αυτό το γεγονός εκμεταλλεύεται η συγκεκριμένη μέθοδος. Οι δειγματολήπτες της πίπτουσας σκόνης ονομάζονται δειγματολήπτες ξηρής απόθεσης. Έχουν ακαθόριστο σχήμα και μέγεθος και έχουν μορφή, συνήθως, λεκάνης ή κυλίνδρου με οριζόντια επιφάνεια συλλογής. Το σχήμα τους παίζει σημαντικό ρόλο στο μέγεθος και στην ποσότητα των σωματιδίων που αποτίθενται λόγω του ότι τα σωματίδια ακολουθούν διαφορετικές διαδρομές ανάλογα με το μέγεθος τους [291].

## 2.7 ΑΝΤΙΠΡΥΠΑΝΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ

Η βιομηχανική επανάσταση εκτός από την εισαγωγή της έννοιας της μαζικότητας στην παραγωγική διαδικασία, δημιούργησε, και δημιουργεί ακόμη, ένα παγκόσμιο περιβαλλοντικό πρόβλημα: αυτό της συνεχούς αυξανόμενης αέριας και σωματιδιακής ρύπανσης. Παρόλο που η ατμόσφαιρα διαθέτει δικούς της μηχανισμούς αυτοπροστασίας και αυτοκαθαρισμού από την ατμοσφαιρική ρύπανση, οι δυνατότητες τους δεν είναι απεριόριστες. Γι' αυτό τον λόγο, λοιπόν, τίθεται το θέμα της μείωσης και του ελέγχου της ατμοσφαιρικής ρύπανσης από τις βιομηχανικές διεργασίες [295].

Στη συνέχεια αναφέρονται οι κυριότερες μηχανικές μέθοδοι ελέγχου της ρύπανσης από τα αιωρούμενα σωματίδια όπως αυτά προκύπτουν από διάφορες βιομηχανικές διεργασίες:

- Οι θάλαμοι βαρύτητας ή καθίζησης
- Οι κυκλώνες
- Τα σακκόφιλτρα
- Οι υγροί καθαριστήρες ή πύργοι έκπλυσης-ψεκασμού
- Τα ηλεκτρόφιλτρα ή ηλεκτροστατικοί κατακρημνιστές

ενώ οι κυριότεροι παράγοντες που λαμβάνονται υπόψη για την επιλογή της καταλληλότερης μεθόδου είναι [295] :

1. Η διάμετρος και το σχήμα των σωματιδίων
2. Οι φυσικοχημικές και ηλεκτροστατικές ιδιότητες των σωματιδίων
3. Η συγκέντρωση των σωματιδίων στις αέριες εκπομπές
4. Ο όγκος των αέριων λυμάτων
5. Η παρουσία τοξικών αερίων στα καυσαέρια [295].

### 2.7.1 ΘΑΛΑΜΟΙ ΒΑΡΥΤΗΤΑΣ Ή ΚΑΘΙΖΗΣΗΣ

Οι θάλαμοι καθίζησης είναι το παλαιότερο και πιο απλό μέσο απομάκρυνσης των εκπεμπόμενων σωματιδίων από ένα αέριο ρεύμα. Κατά κανόνα, οι ρυπαντές απομακρύνονται μειώνοντας την ταχύτητα του αέριου ρεύματος, στο οποίο βρίσκονται σε βαθμό που να επιτρέπεται στα σωματίδια να καθιζάνουν υπό την επήρεια της βαρύτητας [295].

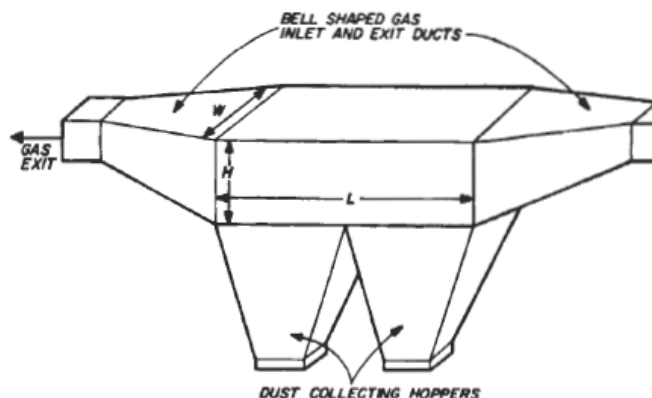
Οι θάλαμοι καθίζησης είναι, συνήθως, εκτεταμένοι, οριζόντιοι, ορθογώνιοι θάλαμοι που στην είσοδο της μιας τους πλευράς έχουν το στόμιο εισαγωγής και τη έξοδο τους στην άλλη πλευρά, ενώ κάτω από αυτούς βρίσκονται χωνιά συλλογής των σωματιδίων που κατακάθονται (Σχήμα 2.5). Το κύριο σώμα τους είναι σχεδιασμένο να είναι μεγαλύτερο από την είσοδο και την έξοδο του θαλάμου ώστε να επιτευχθεί η μείωση της γραμμικής ταχύτητας του αερίου ρεύματος. Το μήκος του θαλάμου καθορίζει την διάρκεια του χρόνου που τα αιωρούμενα σωματίδια θα παραμείνουν σε μειωμένη ταχύτητα, ενώ η στέρηση της ευθύγραμμης κίνησης του ρεύματος, λόγω του σχήματος του θαλάμου, επιτρέπει στα σωματίδια να καθιζάνουν μέσα στα χωνιά συλλογής. Η ροή μέσα στον θάλαμο είναι ομοιόμορφη και, συχνά, εξασφαλίζεται με ευθυγραμμιστές ροής (flow straighteners) στην είσοδο του θαλάμου. Τα χωνιά συλλογής πρέπει να είναι καλά σφραγισμένα ώστε να μην επιτρέπεται η επαναιώρηση των συλλεχθέντων σωματιδίων [157, 158, 159, 161, 162].

Οι βασικοί τύποι θαλάμων καθίζησης είναι δύο: οι απλοί βαρυτικοί συλλέκτες (Σχήμα 2.5) και οι βαρυτικοί συλλέκτες με πολλαπλούς θαλάμους. Οι απλοί βαρυτικοί συλλέκτες είναι ίδιοι με αυτόν που περιγράφηκε παραπάνω ενώ οι βαρυτικοί συλλέκτες με πολλαπλούς θαλάμους διαθέτουν πολλαπλούς λεπτούς δίσκους κάθετους στην ροή, πολύ κοντά τοποθετημένους ο ένας με τον άλλο μέσα στον θάλαμο, κάτι που αναγκάζει το αέριο να ρέει οριζόντια μεταξύ αυτών, να προσκρούει και να αλλάζει κατεύθυνση. Έτσι ενώ αυξάνεται ελαφρώς η ταχύτητα του αερίου, συγγόνως αυξάνεται και η αποδοτικότητα του θαλάμου διότι εκτός της δύναμης της βαρύτητας εκμεταλλεύεται και την δύναμη της αδράνειας. Έτσι τα σωματίδια διανύουν μικρότερη απόσταση μέχρι να καθιζάνουν και να συλλεχθούν [296].

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των θαλάμων καθίζησης είναι το χαμηλό κόστος εγκατάστασης, η πολλή χαμηλή κατανάλωση ενέργειας για την λειτουργία τους, η έλλειψη κινητών μερών άρα και η χαμηλή ανάγκη συντήρησης. Από την άλλη μεριά έχουν μεγάλο μέγεθος και παρουσιάζουν σχετικά χαμηλή απόδοση στην συλλογή των αιωρούμενων σωματιδίων, ειδικά στα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 50  $\mu\text{m}$  [295].

Οι θάλαμοι βαρύτητας αποδίδουν ικανοποιητικά για σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη των 50  $\mu\text{m}$  [288] και έχουν ταχύτητες καθίζησης που κυμαίνονται από 20-200  $\text{m}/\text{min}$  [289].





Σχήμα 2.5 : Απλή διάταξη θαλάμου καθίζησης [296].

### 2.7.2 ΚΥΚΛΩΝΕΣ

Οι κυκλώνες χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση αιωρούμενων σωματιδίων με αεροδυναμική διάμετρο μεγαλύτερη των 10  $\mu\text{m}$  [295].

Οι κυκλώνες αφαιρούν τα αιωρούμενα σωματίδια από ένα αέριο ρεύμα εξαναγκάζοντας το να αλλάξει κατεύθυνση με την βοήθεια της φυγόκεντρου δύναμης και της δύναμης της αδράνειας.

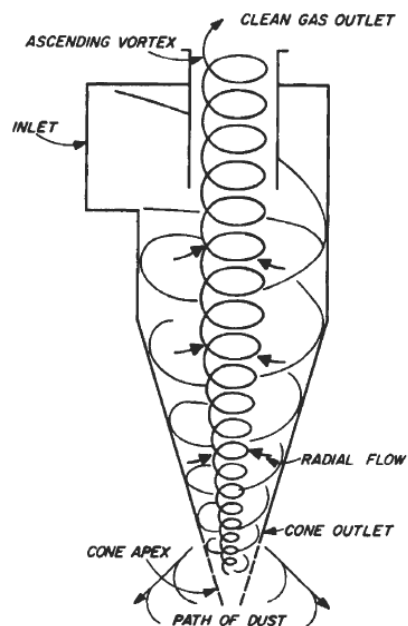
Το αέριο ρεύμα όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.6 περνάει μέσα από κωνικό θάλαμο. Πιο συγκεκριμένα, οι κυκλώνες λειτουργούν δημιουργώντας μια διπλή δίνη μέσα στο κύριο σώμα του κυκλώνα. Το εισερχόμενο από την κάτω πλευρά αέριο εξαναγκάζεται να κάνει μια κυκλική ανοδική κίνηση μέσα στον αγωγό του κυκλώνα και εξέρχεται από την πάνω του πλευρά. Τα σωματίδια του αερίου ρεύματος ακολουθούν μια εξαναγκασμένη κίνηση προς τα τοιχώματα του κυκλώνα λόγω της φυγόκεντρης δύναμης του στροβιλιζόμενου αερίου αλλά αντιστέκονται λόγω της οπισθέλκουσας δύναμης του μετακινούμενου αερίου. Στην περίπτωση των μεγάλων σωματιδίων, αυτά καταλήγουν στα τοιχώματα του κυκλώνα ύστερα από πρόσκρουση και λόγω της βαρύτητας συλλέγονται, ενώ τα μικρότερα σωματίδια βγαίνουν μαζί με το αέριο λόγω του ότι η οπισθέλκουσα δύναμη είναι ισχυρότερη από την αρχική ορμή [296].

Οι κυκλώνες κατατάσσονται σε τέσσερις τύπους βάσει του τρόπου εισαγωγής του αερίου ρεύματος μέσα σε αυτούς και του τρόπου συλλογής της σκόνης που εκρέεται και είναι οι εξής:

1. εφαπτομενικής εισαγωγής και αξονικής εκροής
2. αξονικής εισαγωγής και αξονικής εκροής
3. εφαπτομενικής εισαγωγής και περιφερειακής εκροής
4. αξονικής εισαγωγής και περιφερειακής εκροής

Η υψηλή απόδοση ενός κυκλώνα μπορεί να επιτευχθεί με αύξηση της ταχύτητας εισόδου αλλά συγχρόνως αυξάνει και την πτώση πίεσης, μια παράμετρος που επιδρά στην αποδοτικότητα του. Οι κυκλώνες μπορούν να εγκατασταθούν και πολλοί μαζί σε παραλληλία όταν το ζητούμενο είναι η υψηλή απόδοση [295].

Τα πλεονεκτήματα των κυκλώνων είναι ότι έχουν χαμηλό κόστος εγκατάστασης, δεν έχουν κινούμενα μέρη και καταλαμβάνουν μικρή έκταση χώρου [156, 161]. Στα μειονεκτήματα τους συγκαταλέγονται το γεγονός ότι έχουν χαμηλή απόδοση συλλογής σωματιδίων με αεροδυναμική διάμετρο κάτω των 10  $\mu\text{m}$  και το ότι είναι ανίκανα να χειριστούν πυκνότερα και κολλώδη υλικά [295].



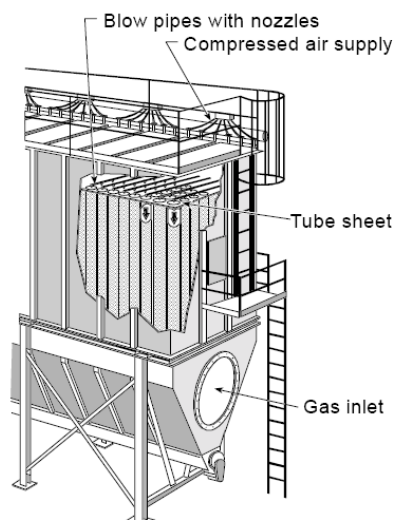
Σχήμα 2.6 : Τα βήματα που ακολουθεί ένας τυπικός κυκλώνας για τον διαχωρισμό των σωματιδίων [296].

### 2.7.3 ΣΑΚΚΟΦΙΛΤΡΑ

Τα σακκόφιλτρα είναι συσκευές που φιλτράρουν ένα αέριο ρεύμα από τα σωματίδια που περιέχονται σε αυτό χρησιμοποιώντας ένα είδος φίλτρου «σακκούλας» από ύφασμα, υαλονήματα ή άλλο υλικό. Πιο συγκεκριμένα, το αέριο ρεύμα εισέρχεται στο σακκόφιλτρο και τα αιωρούμενα σωματίδια του προσκρούουν και προσκολλούνται πάνω στην εσωτερική ή εξωτερική επιφάνεια του δημιουργώντας ένα στρώμα σωματιδίων, *την λεγόμενη πλάκα ή κρούστα του φίλτρου*. Αυτό το στρώμα, στη συνέχεια, συμπεριφέρεται ως φίλτρο για την περαιτέρω συλλογή σωματιδίων μικρότερης διαμέτρου. Ένα ολοκληρωμένο σύστημα περιλαμβάνει μια ειδική διάταξη στην κορυφή του σάκου, η οποία προκαλεί κραδασμούς (*shaker mechanism*) με σκοπό τον καθαρισμό του φίλτρου και ένα χωνί συλλογής των σωματιδίων που κατακάθονται (Σχήμα 2.7) [295].

Το υλικό για την κατασκευή των φίλτρων επιλέγεται συναρτήσει διαφόρων χαρακτηριστικών του ρεύματος των αερίων εκπομπών που θα το διαπεράσει όπως είναι ο όγκος τους, η οξύτητα τους και η θερμοκρασία τους [295].

Τα πλεονεκτήματα των σακκόφιλτρων είναι η εξαιρετικά υψηλή απόδοση τους, ακόμα και για πολύ μικρά σωματίδια, είναι μια μέθοδος κατάλληλη για πολλά διαφορετικά είδη σκόνης και η σχεδιαστική τους διαρρύθμιση επιτρέπει την επεξεργασία αερίων ρευμάτων ευρείας κλίμακας παροχής. Τα μειονεκτήματά τους είναι το υψηλό τους κόστος, οι μεγάλες απαιτήσεις χώρου και η ευαισθησία των υφασμάτων έναντι υψηλών θερμοκρασιών και παρουσίας διαβρωτικών χημικών ουσιών [295].



Σχήμα 2.7 : Τυπικό δείγμα σακκόφιλτρου [150].

#### 2.7.4 ΥΓΡΟΙ ΣΥΛΛΕΚΤΕΣ ( ΠΥΡΓΟΙ ΕΚΠΛΥΣΗΣ – ΨΕΚΑΣΜΟΥ - ΠΛΗΜΜΥΡΙΔΕΣ)

Οι υγροί συλλέκτες χρησιμοποιούν ένα υγρό, συνήθως νερό, ώστε να εγκλωβίσουν τα αιωρούμενα σωματίδια ή να αυξήσουν το μέγεθος τους. Η αύξηση του μεγέθους τους βοηθά στον διαχωρισμό της σωματιδιακής ύλης από το φέρον αέριο. Οι υγροί συλλέκτες μπορούν να απομακρύνουν, αποτελεσματικά, σωματίδια με διάμετρο μεταξύ 0,1 και 20  $\mu\text{m}$ . Οι μηχανισμοί συλλογής των αιωρούμενων σωματιδίων από το αέριο ρεύμα στην υγρή φάση είναι η πρόσκρουση, η ανάσχεση, η διάχυση Brown και η βαρύτητα, οι δύο πρώτοι εξ' αυτών χρησιμοποιούνται συχνότερα στους περισσότερους καθαριστές. Επιπλέον στους υγρούς καθαριστές συμμετέχουν και άλλοι μηχανισμοί όπως είναι η συμπύκνωση, κατά την οποία τα στερεά σωματίδια γίνονται πυρήνες συμπύκνωσης των ατμών του υγρού που ιονίζεται, με αποτέλεσμα να αυξηθεί ο όγκος των σωματιδίων που προσκρούουν λόγω αδράνειας στα σταγονίδια και τελικά να κατακρατούνται [295]. Στην περίπτωση που απαιτείται η συλλογή λεπτότερων σωματιδίων, απαιτείται και μεγαλύτερη ενέργεια. Αυτή η ενέργεια αναλίσκεται αρχικά στην πτώση πίεσης του αερίου ή στην ατομοποίηση μεγάλων ποσοτήτων νερού [295].

Οι υγροί καθαριστήρες είναι μια αποτελεσματική μέθοδος ελέγχου των αιωρούμενων σωματιδίων με σχετικά χαμηλό κόστος. Έχει όμως προβλήματα λόγω των μεταβλητών πτώσεων πίεσης που παρατηρούνται ορισμένες φορές, καθώς και λόγω του αυξημένου κόστους συντήρησης όταν υπάρχει παρουσία διαβρωτικών ουσιών. Τέλος δημιουργούν ρεύμα υγρών αποβλήτων, το οποίο πρέπει και να διαχειριστεί ή να καθαριστεί. Το καθαρισμένο ρεύμα των αερολυμάτων συχνά περιέχει κατά την έξοδο του από τον καθαριστήρα και υγρά σταγονίδια. Τα σταγονίδια αυτά μπορούν να επαναδεσμευτούν και να ανακυκλοφορήσουν. Αυτό επιτυγχάνεται με διάφορους μηχανισμούς όπως είναι οι αεροκυκλώνες και τα ειδικά πλέγματα από μεταλλικές ή συνθετικές ίνες [295].

Οι κυριότεροι τύποι υγρών καθαριστήρων είναι :

**I. Πύργοι ψεκασμού.** Οι πύργοι αυτοί έχουν πολλές ομοιότητες με τους πύργους ψεκασμού για απορρόφηση αερίων.

**II. Πύργοι με δίσκους.** Οι πύργοι αυτοί χρησιμοποιούνται τόσο για την κατακράτηση αιωρούμενων σωματιδίων όσο και για την απορρόφηση αερίων ρύπων

**III. Πύργοι πληρωτικού υλικού.** Είναι παρόμοιοι με τους πύργους που χρησιμοποιούνται για την απορρόφηση αερίων, αλλά στην περίπτωση αυτή δίνεται

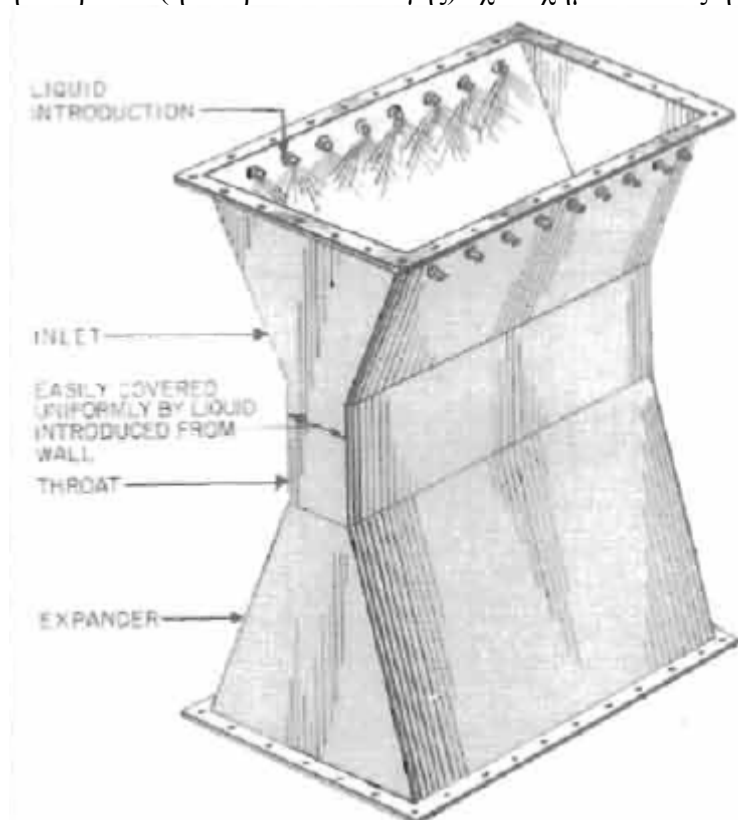
ιδιαίτερη σημασία στο πληρωτικό υλικό, ώστε να αποφευχθεί απόφραξη του πύργου από τα σωματίδια.

**IV. Κυκλώνες έκπλυσης ( ή υγροκυκλώνες).** Τα αερολύματα εισάγονται όπως και στους αεροκυκλώνες, αλλά σε αυτή την περίπτωση υγρό ραντίζεται υπό υψηλή πίεση μέσα στον κυκλώνα. Τα αιωρούμενα σωματίδια που ωθούνται στα τοιχώματα από τις φυγόκεντρες δυνάμεις καταλήγουν σε ειδικές δεξαμενές συλλογής. Οι κυκλώνες αυτοί έχουν εν γένει καλύτερη απόδοση από τους πύργους ψεκασμού

**Υγροί ψεκαστήρες Venturi.** Οι καθαριστήρες αυτοί (Σχήμα 2.8) είναι πολύ καλοί για την κατακράτηση μικρών σωματιδίων (0,5- 5  $\mu\text{m}$ ). Τα σωματίδια επιταχύνονται στη στένωση και στη συνέχεια επιβραδύνονται απότομα κατά την εκτόνωση του αερίου. Το χρησιμοποιούμενο υγρό ψεκάζεται στο λαιμό του Venturi κάθετα στη ροή του αερίου ρεύματος. Τα σωματίδια συγκρούονται με τα σταγονίδια και απορροφούνται από αυτά. Οι καθαριστήρες Venturi μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον έλεγχο τόσο των αιωρούμενων σωματιδίων όσο και των αερίων ρύπων, αλλά έχουν το μειονέκτημα του υψηλού ενεργειακού κόστους λόγω της μεγάλης αρκτικής ταχύτητας των αερολυμάτων [295].

### 2.7.5 ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΑ ΦΙΛΤΡΑ

Τα ηλεκτροφίλτρα ή ηλεκτροστατικά φίλτρα είναι μια από τις αποτελεσματικότερες συσκευές συλλογής σωματιδίων από ένα αέριο ρεύμα χρησιμοποιώντας την ισχύ ενός παραγόμενου ηλεκτρικού φορτίου. Συνήθως αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια, ένα αρνητικό κι ένα θετικό, ένα σύστημα ανατάραξης και χωνιά συλλογής (Σχήμα 2.9). Το αρνητικό ηλεκτρόδιο είναι συνήθως ένα λεπτό σύρμα και ονομάζεται ηλεκτρόδιο εκκένωσης, ενώ το θετικό ηλεκτρόδιο (ηλεκτρόδιο συλλογής) έχει σχήμα πλάκας ή κυλίνδρου [295].



Σχήμα 2.8 : Τυπικός υγρός καθαριστής Venturi [296].

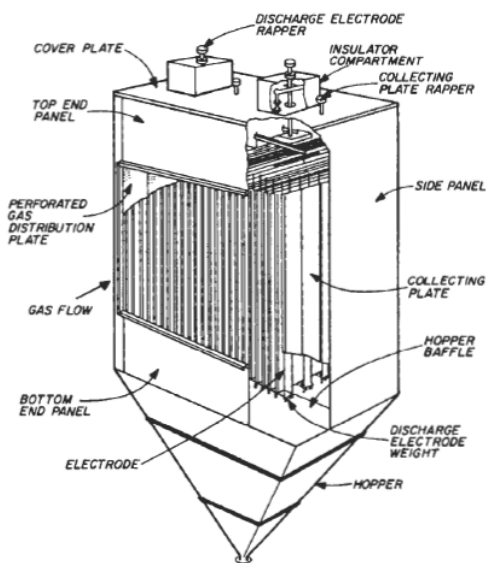
Η διαδικασία αφαίρεσης των αιωρούμενων σωματιδίων από ένα αέριο ρεύμα χωρίζεται σε τέσσερα στάδια. Στο πρώτο στάδιο, το αέριο ρεύμα εισέρχεται στο ηλεκτροστατικό φίλτρο όπου μεταξύ των ηλεκτροδίων αναπτύσσεται ένα ισχυρό ηλεκτρικό

πεδίο (20.000 – 90.000 V). Μόλις τα αερολύματα βρεθούν μέσα στο πεδίο αυτό, τα αέρια μόρια φορτίζονται αρνητικά (μέσω σπινθήρα κορώνας) και κατευθύνονται προς το ηλεκτρόδιο συλλογής, συμπαρασύροντας και αιωρούμενα σωματίδια, πάνω στα οποία προσκολλώνται φορτίζοντας τα αρνητικά. Κατόπιν τα φορτισμένα σωματίδια υπό την επίδραση του πεδίου προσκολλώνται στο ηλεκτρόδιο συλλογής. Στη συνέχεια τα σωματίδια αποφορτίζονται και αποσπώνται από την επιφάνεια συλλογής με την βοήθεια συστημάτων που προκαλούν δόνηση ή περιοδικό κτύπημα του ηλεκτροδίου συλλογής από ειδικό σφυρί είτε με έκπλυση του ηλεκτροδίου με νερό, και κατευθύνονται προς τα ειδικά χωνιά συλλογής [295].

Τα ηλεκτρόφιλτρα διακρίνονται σε ενός σταδίου και δύο σταδίων. Στα ηλεκτρόφιλτρα ενός σταδίου, που είναι και τα πιο κοινά στις βιομηχανικές εφαρμογές, οι διαδικασίες ιονισμού και συλλογής των σωματιδίων συνδυάζονται σε ένα στάδιο. Στα ηλεκτρόφιλτρα δύο σταδίων υπάρχει ένα στάδιο ιονισμού, το οποίο ακολουθείται από ένα στάδιο συλλογής σωματιδίων σε διαφορετικά τμήματα της συσκευής και χρησιμοποιείται ευρύτατα στα συστήματα κλιματισμού των κτιρίων [295].

Τα πλεονεκτήματα τους είναι ότι εμφανίζουν πολύ υψηλές αποδόσεις ακόμα και για πολύ μικρά σωματίδια, έχουν την δυνατότητα της ξηρής συλλογής αιθάλης και ομίχλης και μπορούν να επεξεργαστούν μεγάλους όγκους αερίων με μικρή πτώση πίεσης [295].

Τα ηλεκτροστατικά φίλτρα έχουν υψηλό κόστος κεφαλαίου, απαιτούν μεγάλη έκταση χώρου, είναι σχετικά άκαμπτα σε αλλαγές των συνθηκών λειτουργίας τους και υπάρχει πιθανότητα αποτυχίας στην περίπτωση σωματιδίων με πολύ υψηλή ηλεκτρική αντίσταση [295].



Σχήμα 2.9 : Μέρη του εξωτερικού και του εσωτερικού χώρου ενός συμβατικού ηλεκτροστατικού φίλτρου [296].

## 2.8 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ

Η έκθεση στα αιωρούμενα σωματίδια μπορεί να οδηγήσει σε μια ευρεία γκάμα επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία. Τα συνηθέστερα συμπτώματα είναι ο ερεθισμός των ματιών, της μύτης και του λάρυγγα, βήχας και η δυσκολία στην αναπνοή ενώ η παρατεταμένη έκθεση οδηγεί σε χρόνια νοσήματα. Οι επιπτώσεις κατηγοριοποιούνται αναλόγως της περιόδου έκθεσης. Έτσι, η πρώτη κατηγορία είναι οι μακροχρόνια έκθεση που αφορούν ανθρώπους που ζουν σε περιοχές με υψηλά επίπεδα αιωρούμενων σωματιδίων, οι οποίοι εμφανίζουν μειωμένη πνευμονική λειτουργία και ανάπτυξη χρόνιας βρογχίτιδας και σε ορισμένες περιπτώσεις πρόωρο θάνατο. Η δεύτερη κατηγορία είναι η βραχυπρόθεσμη έκθεση (λίγες ώρες μέχρι ημέρες) που περιλαμβάνει νόσους των πνευμόνων όπως το άσθμα και η οξεία βρογχίτιδα και μπορεί να οδηγήσει σε ευαισθησία σε αναπνευστικές λοιμώξεις [307].

Από την στιγμή που τα σωματίδια εναποθεθούν στην αναπνευστική οδό μπορούν να εμφανιστούν πολλές διαφορετικές επιπτώσεις στην υγεία. Οι δυσμενείς επιπτώσεις που προκαλούνται εξαρτώνται όχι μόνο από την συγκεκριμένη χημική σύνθεση των σωματιδίων αλλά και από τις αλληλεπιδράσεις με άλλα αέρια όπως είναι το NO<sub>2</sub> καθώς και με άλλα σωματίδια που βρίσκονται στο ίδιο αερόλυμα. Η τοξικότητα τους και οι μηχανισμοί δράσης εξαρτώνται από τις χημικές ιδιότητες των αερίων και σωματιδιακών ρύπων που μπορούν να οδηγήσουν μια συγκεκριμένη αντίδραση με το αναπνευστικό σύστημα. Σε μερικές περιπτώσεις λαμβάνει χώρα συστηματική τοξικότητα επηρεάζοντας άλλα όργανα και τις συνδεδεμένες με αυτά λειτουργίες. Αν οι χημικές ενώσεις είναι διαβρωτικές ή ερεθιστικές μπορεί να δημιουργηθεί οξύς τραυματισμός των ιστών ανεξαρτήτως του σημείου της απόθεσης των σωματιδίων. Στην τραχειοβρογχική (TB) περιοχή της αναπνευστικής οδού εναποθέτονται σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη των 10 μm, ενώ η εναπόθεση λεπτών και σχετικά μικρών σωματιδίων (2 μm) είναι σχεδόν απίθανη [396]. Η ερεθιστική επίδραση αυτών των σωματιδίων στους υποδοχείς της τραχειοβρογχικής περιοχής μπορεί να είναι παρόμοια με τα αποτελέσματα που παρατηρούνται σε πολλές επιδημιολογικές μελέτες π.χ επιδείνωση παθήσεων του αναπνευστικού όπως βρογχίτιδα, άσθμα, εμφύσημα και αυξημένη ευαισθησία σε οξείες λοιμώξεις [163].

Τα αναπνεύσιμα σωματίδια προκαλούν αλλαγές στην κατανομή και στις δραστηριότητες διαφόρων τύπων κυττάρων στην αναπνευστική οδό. Οξεία έκθεση σε υψηλά επίπεδα αρχικά προκαλεί εκκαθάριση μέσω της έκκρισης βλεννών. Ωστόσο, ύστερα από επαναλαμβανόμενη έκθεση εμφανίζεται αύξηση στα εκκριτικά κύτταρα και το βλεννογόνο στρώμα γίνεται παχύτερο με αποτέλεσμα την μείωση της ικανότητας των υποδοχέων να καθαρίζουν τα σωματίδια από το ανώτερο αναπνευστικό σύστημα [308].

Αν τα σωματίδια φτάσουν τις κυψελιδικές περιοχές του πνεύμονα, η εκκαθάριση επιβραδύνεται και τα σωματίδια που έχουν εναποθεθεί να παρεμποδίσουν την μεταφορά του οξυγόνου στο αίμα. Αυτό μπορεί να παράγει μη αναστρέψιμη βλάβη ειδικά σε ευαίσθητα άτομα [308].

Με την αναπνοή μέσω του στόματος, η TB περιοχή και η πνευμονική εναπόθεση αυξάνεται. Άτομα που ασκούνται σε μέτριο έως μεγάλο βαθμό και αναπνέουν από την μύτη και το στόμα ταυτόχρονα, μεταβάλλουν το σημείο και την ποσότητα των σωματιδίων που αποτίθενται στους πνεύμονες με αποτέλεσμα να παρατηρείται βαθύτερη διείσδυση των σωματιδίων στην αναπνευστική οδό [395].

## **2.9 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ**

### **2.9.1 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΟΡΑΤΟΤΗΤΑ**

Τα αιωρούμενα σωματίδια λόγω της ικανότητας τους να σκεδάζουν και να απορροφούν το φως ελέγχουν την μετάδοση του φωτός διαμέσου της ατμόσφαιρας. Έτσι όσο αυξάνεται ο αριθμός των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα ανάλογα μειώνεται η ορατότητα. Η μείωση της ορατότητας μπορεί να θεωρηθεί δείκτης για την ύπαρξη αέριας ρύπανσης [388] ενώ έχει αποδειχθεί ότι οι ανθρώπινες δραστηριότητες (ανθρωπογενείς πηγές εκπομπές αιωρούμενων σωματιδίων) κατά μεγάλο ποσοστό συντελούν στην μείωση της ορατότητας στις αστικές περιοχές [392].

### **2.9.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΝΕΡΑ ΚΑΙ ΤΟ ΕΔΑΦΟΣ**

Η σωματιδιακή ρύπανση συσχετίζεται επίσης με την όξινη βροχή. Η αύξηση των  $\text{NO}_3^-$  και  $\text{SO}_4^{2-}$  ιόντων στα αιωρούμενα σωματίδια έχουν συσχετιστεί με την όξινη βροχή, διότι μειώνουν το pH της βροχής, των νεφών και της ομίχλης [391]. Έτσι, με την πτώση της όξινης βροχής τα νερά των λιμνών και των ποταμών γίνονται πιο όξινα και αλλάζει η χημική ισορροπία σε αυτά και στο έδαφος, γεγονός που επιφέρει αλλαγές στην βιοποικιλότητα του οικοσυστήματος [261].

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3** **ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ**

### 3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι «πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες» είναι μια μεγάλη κατηγορία οργανικών ενώσεων που περιέχουν δύο ή περισσότερους συμπυκνωμένους αρωματικούς δακτυλίους σε γραμμική ή γωνιακή διάταξη ή σαν σύμπλεγμα οι οποίοι περιέχουν μόνο άτομα άνθρακα και υδρογόνου [8]. Τα «παράγωγα των ΠΑΥ» περιλαμβάνουν ΠΑΥ που έχουν ένα αλκύλιο ή κάποια άλλη ρίζα συνδεδεμένη σε έναν δακτύλιο, ενώ ο όρος «ετεροκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες» (HAC's) αναφέρεται σε ΠΑΥ που ένα άτομο άνθρακα στον δακτύλιο τους έχει αντικατασταθεί από ένα άτομο αζώτου, υδρογόνου, οξυγόνου ή θείου [261].

Οι ΠΑΥ είναι χωρισμένοι σε δύο μεγάλες κατηγορίες. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι ενώσεις με μικρό μοριακό βάρος (Low Molecular Weight, LMW) που έχουν λιγότερους από τέσσερις δακτυλίους όπως είναι το ναφθαλένιο (2 δακτυλίους), ενώ στην δεύτερη κατατάσσονται οι ΠΑΥ με υψηλό μοριακό βάρος (High Molecular Weight, HMW) που έχουν τέσσερις ή περισσότερους δακτυλίους, όπως είναι το βενζο(α)πυρένιο που έχει πέντε δακτυλίους [261].

Οι ΠΑΥ θεωρούνται επίμονοι οργανικοί ρυπαντές (POPs) στο περιβάλλον, δηλαδή ενώσεις που είναι πολύ σταθερές στο περιβάλλον. Αυτή η σταθερότητα αυξάνεται με τον αριθμό των δακτυλίων και το βαθμό συμπύκνωσης αυτών [13]. Περισσότεροι από 100 ΠΑΥ έχουν ταυτοποιηθεί σε ατμοσφαιρικά δείγματα [398] και σε εκπομπές από οικιακούς φούρνους που χρησιμοποιούν ως καύσιμη ύλη το κάρβουνο [14], ενώ περίπου 200 έχουν βρεθεί στο καπνό του τσιγάρου [309, 310].

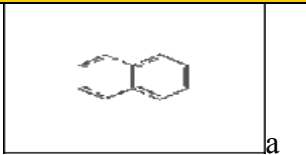
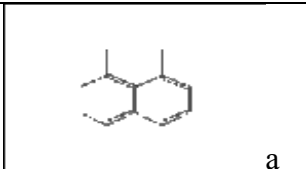
Η Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (US EPA) υπέδειξε μια λίστα με τους 16 πιο σημαντικούς ΠΑΥ και τις μεθόδους προσδιορισμού τους [311].

### 3.2 ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

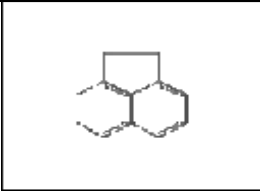
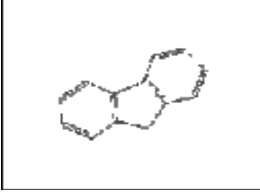
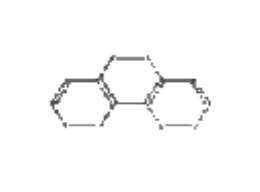
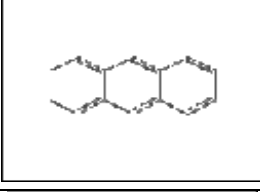
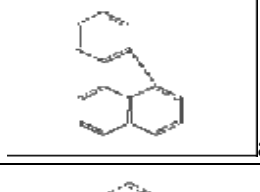
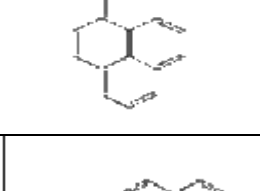
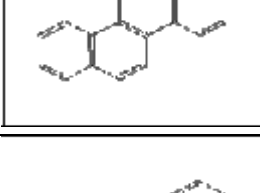
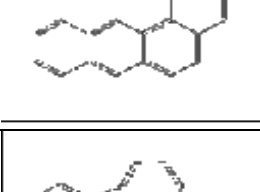
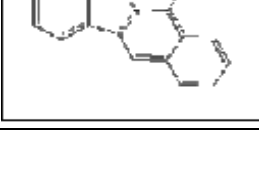
#### 3.2.1 ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ

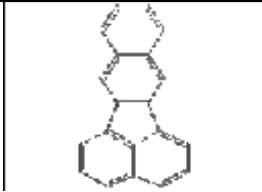
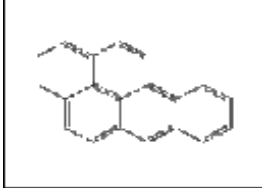
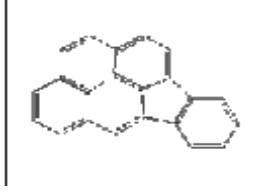
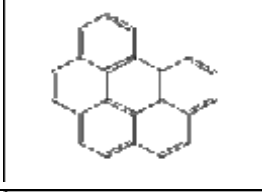
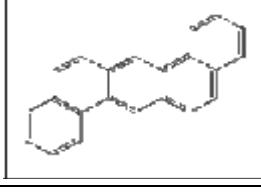
Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι 16 ΠΑΥ, η ονομασία τους, η μοριακή τους δομή καθώς κι ο αριθμός CAS που έχει ο κάθε ένας.

**Πίνακας 3.1:** Ονοματολογία, δομή και αριθμός CAS των ΠΑΥ (<sup>a</sup> 152 <sup>b</sup>151 <sup>c</sup> 153, <sup>d</sup>154)

Ονομασία (Συντομογραφία)	Δομή	CAS Number
Ναφθαλένιο (NPTH)		91-20-3a
Ακεναφθυλένιο (ACY)		208-96-8a



Ακεναφθένιο (ACE)	 a	83-32-9a
Φλουορένιο (FLU)	 a	86-73-7c
Φαινανθρένιο (PHE)	 a	85-01-8c
Ανθρακένιο (ANT)	 a	120-12-7c
Φλουορανθένιο (FLA)	 a	206-44-0a
Πυρένιο (PYR)	 a	129-00-0c
Χρυσένιο (CHR)	 a	218-01-9c
Βενζο(a) ανθρακένιο (BaA)	 a	56-55-3a
Βένζο(b)φλουοραν θένιο (BbF)	 a	205-99-2c

Βενζο(k)φλουορανθένιο (BkF)		a	207-08-09c
Βενζο(a)πυρένιο (BaP)		a	50-32-8a
Ινδένο(1,2,3-cd)πυρένιο (IcdP)		a	193-39-5c
Βένζο(g,h,i)περυλένιο (BghiP)		a	191-24-2d
Διβενζο(a,h)ανθρακένιο (DBahA)		a	53-70-3c

### 3.2.2 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες είναι ιδιαίτερες για κάθε ουσία και περιγράφουν την φυσική τους μορφή και την συμπεριφορά τους σε διαφορετικά μέσα. Γι' αυτόν τον λόγο, χρησιμοποιούνται για να προβλεφθεί το μέλλον και η μεταφορά της κάθε ουσίας στο περιβάλλον.

Για κάποιες ιδιότητες των ΠΑΥ, όπως είναι το μοριακό βάρος, σημειώνεται μικρή απόκλιση στις μετρήσεις που αναφέρονται στην βιβλιογραφία. Παρ' όλα αυτά, δεν συμβαίνει το ίδιο με άλλες παραμέτρους, όπως στην περίπτωση του  $\log K_{ow}$ , όπου σημειώνονται σημαντικές διακυμάνσεις στην τιμή του λόγω διαφορών των πειραματικών τεχνικών, συνθηκών ή λόγω αβεβαιοτήτων που η εκτίμηση τους περιλαμβάνει μαθηματικούς υπολογισμούς. Αυτές οι διακυμάνσεις μπορεί να έχουν σημαντική επίδραση στις μεθόδους μοντελοποίησης που αφορούν τον υπολογισμό της ανθρώπινης έκθεσης.

Η παρούσα παράγραφος αναφέρεται στις σημαντικότερες φυσικοχημικές ιδιότητες των κυριότερων ΠΑΥ όπως παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Οι ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά για τα οποία παρουσιάζονται πληροφορίες είναι :

- Μοριακό Βάρος ( $\text{g mol}^{-1}$ )
- Σημείο Τήξεως ( $^{\circ}\text{C}$ )
- Σημείο Ζέσεως ( $^{\circ}\text{C}$ )
- Διαλυτότητα στο νερό ( $\text{mg l}^{-1}$ )
- Τάση Ατμών (Pa)

- Σταθερά Henry (  $\text{atm}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$  )
- Log Kow

**Πίνακας 3.2** : Οι φυσικές ιδιότητες των επιλεγμένων ΠΑΥ, [<sup>a</sup>300, <sup>b</sup>145, <sup>c</sup>301].

Ουσία	Μοριακό Βάρος <sup>a</sup>	Σημείο Τήξεως (°C) <sup>a</sup>	Σημείο Ζέσεως (°C) <sup>a</sup>	Διαλυτότητα (mg/l) <sup>b</sup>	Τάση ατμών (Pa) <sup>b</sup>	Σταθερά Henry (atm·m <sup>3</sup> /mol) <sup>a</sup>	Log Kow <sup>a</sup>
Ναφθαλένιο	128,17	80,5 <sup>c</sup>	218 <sup>c</sup>	31	1,0 x 10 <sup>2</sup>	4,6x10 <sup>-4c</sup>	3,29 <sup>c</sup>
Ασenaφθολένιο	152,20	92-93	265-275	16	9,0x 10 <sup>-1</sup>	1,45x10 <sup>-3</sup>	4,07
Ασenaφθένιο	154,21	95	96,2	3,8	3,0x 10 <sup>-1</sup>	7,91x10 <sup>-5</sup>	3,98
Φλουορένιο	166,22	116-117	295	1,9	9,0 x 10 <sup>-2</sup>	1,0x10 <sup>-4</sup>	4,18
Φαινανθρένιο	178,23	100	340	1,1	2 x 10 <sup>-2</sup>	2,56x10 <sup>-4</sup>	4,45
Ανθρακένιο	178,23	218	340,342	0,045	1 x 10 <sup>-3</sup>	1,77x10 <sup>-5</sup>	4,45
Φλουορανθένιο	202,26	110,8	~375	0,26	1,2 x 10 <sup>-3</sup>	6,5x10 <sup>-6</sup>	4,90
Πυρένιο	202,26	156	393,404	0,13	6 x 10 <sup>-4</sup>	1,14x10 <sup>-5</sup>	4,88
Χρυσένιο	228,3	255-256	448	0,006	5,7 x 10 <sup>-7</sup>	1,05x10 <sup>-6</sup>	6,12
Βενζο(a) ανθρακένιο	228,3	158-159	400	0,011	2,8 x 10 <sup>-5</sup>	1x10 <sup>-6</sup>	5,61
Βένζο(b)φλουορανθένιο	252,32	168,3	-	0,0015	-	1,22x10 <sup>-5</sup>	6,04
Βενζο(k)φλουορανθένιο	252,32	215,7	480	0,0008	5,2 x 10 <sup>-8</sup>	3,87x10 <sup>-5</sup>	6,06
Βενζο(a)πυρένιο	252,32	179-179,3	495	0,0038	7,0 x 10 <sup>-7</sup>	4,9x10 <sup>-7</sup>	6,06
Ινδένο(1,2,3-cd)πυρένιο	276,34	163,6	530	0,00019	-	6,95x10 <sup>-8</sup>	658
Βένζο(g,h,i)περιλένιο	276,34	273	550	0,00026	1,4 x 10 <sup>-8</sup>	1,44x10 <sup>-7</sup>	6,50
Διβενζο(a,h)ανθρακένιο	278,36	262	-	0,0006	3,7 x 10 <sup>-10</sup>	7,3x10 <sup>-8</sup>	6,84

..Σε θερμοκρασία δωματίου όλοι οι ΠΑΥ είναι στερεοί. Το χρώμα τους είναι άλλοτε ελαφρύ κίτρινο ή λευκό κι άλλοτε είναι άχρωμοι, ενώ μπορεί να έχουν μια αδύναμη, ευχάριστη οσμή [313]. Τα γενικά χαρακτηριστικά της κατηγορίας είναι τα υψηλά σημεία τήξης και βρασμού και το μεγάλο εύρος τιμών της τάσης των ατμών τους και της διαλυτότητας τους στο νερό [312, 313].

Πιο συγκεκριμένα, τα σημεία τήξης των περισσοτέρων ΠΑΥ βρίσκονται αρκετά πάνω από τους 100 °C, με εξαιρέσεις τους χαμηλού μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες, ενώ τα σημεία βρασμού των ΠΑΥ βρίσκονται πάνω από τους 200 °C και αυξάνονται όσο αυξάνεται η μοριακή μάζα.

Η τάση ατμών τείνει να μειώνεται καθώς αυξάνεται η μοριακή μάζα, χαρακτηριστικό που επηρεάζει την προσρόφηση κάθε μεμονωμένου ΠΑΥ πάνω στην σωματιδιακή ύλη της ατμόσφαιρας και στην συγκράτηση τους πάνω σε αυτήν κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας σε φίλτρα [314]. Η τάση ατμών αυξάνεται έντονα με την αύξηση της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος [10], γεγονός που επηρεάζει τους συντελεστές κατανομής μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης [316].

---Η διαλυτότητα των ΠΑΥ στο νερό μειώνεται καθώς αυξάνει το μοριακό τους βάρος, ενώ είναι εξαιρετικά λιποφιλικό όπως έχει μετρηθεί από την σταθερά οκτανόλης νερού (Kow). Λόγω της υδροφοβικής τους φύσης, οι συγκεντρώσεις των διαλυμένων ΠΑΥ στο νερό είναι πολύ μικρές ενώ είναι διαλυτοί σε αρκετούς οργανικούς διαλύτες [153, 315].

...Έτσι, οι χαμηλού μοριακού βάρους ΠΑΥ είναι περισσότερο διαλυτοί στο νερό και πτητικοί απ ότι οι υψηλού μοριακού βάρους ΠΑΥ, ενώ οι τελευταίοι παρουσιάζουν μεγαλύτερη υδροφοβικότητα [145]. Η διαφορά που παρουσιάζουν οι ενώσεις στην υδροφοβικότητα τους φαίνεται και από την σταθερά διαλυτότητας οκτανόλης-νερού (Kow). Αυτές οι φυσικοχημικές ιδιότητες προσδιορίζουν την συμπεριφορά των ΠΑΥ στο περιβάλλον και υποδεικνύουν ότι η μεταφορά και ο κύκλος τους θα είναι πιο σύντομη για τους χαμηλού μοριακού βάρους ΠΑΥ σε σχέση με αυτούς που έχουν υψηλότερο μοριακό βάρος [146]. Η

ημιπτητικότητα που παρουσιάζουν οι χαμηλού μοριακού βάρους ΠΑΥ δείχνει ότι βρίσκονται στην ατμόσφαιρα εν μέρει σε αέρια φάση και γι' αυτό το λόγο απομακρύνονται σε μεγάλο βαθμό από φωτοχημικές κυρίως αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα. Οι υψηλού μοριακού βάρους ΠΑΥ από την άλλη μεριά, σχετίζονται κατά κύριο λόγο με τα σωματίδια της ατμόσφαιρας και γι' αυτό το λόγο μεταφέρονται σε μακρινές αποστάσεις διαμέσου της ατμόσφαιρας και βρίσκονται παντού στο περιβάλλον [144, 147].

### 3.3 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΤΩΝ ΠΑΥ

Η προέλευση των ΠΑΥ μπορεί να κατηγοριοποιηθεί ως εξής:

#### I. Πετρογενούς προέλευσης

Αυτή η προέλευση έχει σχέση με τους ΠΑΥ που βρίσκονται στο πετρέλαιο (περιλαμβανομένου του αργού) και στα προϊόντα που προκύπτουν από την διυλισή του.

#### II. Πυρογενούς προέλευσης

Ο ΠΑΥ αυτής της προέλευσης παράγονται από την ατελή καύση στερεών και υγρών καυσίμων και οργανικής ύλης (ξύλο).

#### III. Βιογενούς προέλευσης

Η φυσική προέλευση των ΠΑΥ, που παράγονται από βιολογικές διεργασίες ή κατά τα πρώτα στάδια γένεσης θαλάσσιων ιζημάτων [298].

### 3.4 ΠΗΓΕΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ

Οι ΠΑΥ απελευθερώνονται στο περιβάλλον μέσω ανθρωπογενών και φυσικών πηγών εκπομπής οι οποίες σχετίζονται με την ατελή καύση του άνθρακα. Οι φυσικές πηγές βασίζονται σε φυσικά φαινόμενα όπως η καύση δασών και οι εκρήξεις ηφαιστειών [138], ενώ οι ανθρωπογενείς που είναι και οι σημαντικότερες, κατανέμονται στις εξής κατηγορίες [317]:

1. Βιομηχανικές εκπομπές
2. Κινητές εκπομπές
3. Αγροτικές εκπομπές
4. Οικιακές εκπομπές

Παρακάτω γίνεται μια λεπτομερέστερη περιγραφή των προαναφερομένων ανθρωπογενών πηγών εκπομπής.

#### 3.4.1 Βιομηχανικές εκπομπές

Οι κυριότερες βιομηχανικές εκπομπές περιλαμβάνουν:

- ❖ την αεριοποίηση άνθρακα,
- ❖ την παραγωγή κόκ,
- ❖ την καύση αποβλήτων,
- ❖ την διύλιση του πετρελαίου και την παραγωγή πετροχημικών,
- ❖ την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας για εμπορικούς σκοπούς,
- ❖ την παραγωγή τσιμέντου,
- ❖ την παραγωγή ασφάλτου και πίσσας,

- ❖ την παραγωγή ελαστικών
- ❖ την παραγωγή αλουμινίου,
- ❖ τη χύτευση μετάλλου και χάλυβα,
- ❖ την παραγωγή καρβιδίων του ασβεστίου
- ❖ την παρασκευή ηλεκτροδίων άνθρακα

Στις βιομηχανικές εκπομπές μπορούμε να εντάξουμε και εργασίες, στις οποίες χρησιμοποιούνται τα προϊόντα των παραπάνω βιομηχανιών, όπως π.χ είναι η κατασκευή πεζοδρομίων και μόνωση ταρατσών με πίσσα [317].

### 3.4.2 Κινητές εκπομπές

Λέγοντας κινητές εκπομπές αναφερόμαστε σε μέσα μεταφοράς, τα οποία χρησιμοποιούν για την κίνηση τους έναν κινητήρα εσωτερικής καύσης. Δηλαδή αναφερόμαστε στα αεροσκάφη, στα πλοία, στα τρένα και στα αυτοκίνητα καθώς και σε άλλα οχήματα συμπεριλαμβανομένων των εκτός δρόμου οχημάτων και μηχανημάτων [317].

#### Αυτοκίνητα (Αμάξια, φορτηγά, μοτοσικλέτες)

Όλες οι μηχανές εσωτερικής καύσης διαφέρουν στις εκπομπές τους όσον αφορά τους ΠΑΥ, διότι αυτές οι εκπομπές εξαρτώνται από χαρακτηριστικά όπως η ποιότητα καυσίμου, η θερμοκρασία μηχανής (συγκεκριμένα κρύο-εκκίνηση), το φορτίο και η ταχύτητα. Οι μηχανές εσωτερικής καύσης κατηγοριοποιούνται σε δίχρονες και τετράχρονες και συνήθως τροφοδοτούνται με βενζίνη ή πετρέλαιο. Στις εκπομπές αυτών των κινητήρων οι ΠΑΥ κατανέμονται ανάμεσα στην σωματιδιακή και την αέρια φάση. Ένας παράγοντας που παίζει σημαντικό ρόλο στην παραγωγή των ΠΑΥ από βενζινοκίνητα αυτοκίνητα είναι η σχέση αέρα-καύσιμο. Έτσι η ποσότητα των ΠΑΥ που εξέρχεται από την εξάτμιση ενός βενζινοκινητήρα μειώνεται με ένα μίγμα φτωχότερο σε καύσιμο, ενώ αυξάνεται με ένα μείγμα πλουσιότερο σε καύσιμο. Μια πρόσθετη πηγή ΠΑΥ στις εξατμίσεις των βενζινοκινητήρων είναι οι ΠΑΥ στο καύσιμο, συνεπώς πρόσθετη μείωση των εκπεμπομένων ΠΑΥ στα καυσαέρια μπορεί να επιτευχθεί με μείωση των ΠΑΥ στο καύσιμο [164].

Οι πετρελαιοκινητήρες έχουν υψηλότερες εκπομπές σε σωματίδια και ΠΑΥ απ' ότι οι βενζινοκινητήρες. Η χρήση υπερσυμπιεστών και συστημάτων ψύξης σε βαρέου τύπου πετρελαιοκινητήρες μειώνει τις σωματιδιακές εκπομπές και οι καταλυτικοί μετατροπείς είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικοί στο να μειώνουν εκπομπές οργανικών ουσιών που προσκολλώνται σε σωματίδια [317].

Η χρήση καταλυτικών μετατροπέων έχει επίσης δείξει ότι επιφέρει σημαντική επίδραση στην μείωση της συγκέντρωσης των ΠΑΥ στα καυσαέρια [317].

Οι καταλυτικοί μετατροπείς των βενζινοκινητήρων έχουν αποδεδειγμένο αποτέλεσμα πάνω στην μείωση των ΠΑΥ. Μελέτες έχουν δείξει ότι για όλα τα μελετημένα μίγματα ΠΑΥ η μείωση που επιτυγχάνθηκε λόγω των καταλυτικών μετατροπέων, ήταν της τάξης των 80 με 90 % (για το BaP ήταν 94%). Οι καταλυτικοί μετατροπείς στους πετρελαιοκινητήρες, επίσης, μειώνουν τις συνολικές εκπομπές των ΠΑΥ, εν τούτοις, αυτές οι μειώσεις δεν είναι τόσο υψηλές όσο αυτές που επιτυγχάνονται στους βενζινοκινητήρες [318].

Όσον αφορά τους δίχρονους κινητήρες είναι κινητήρες που σχετίζονται με τις μοτοσικλέτες χαμηλού κυβισμού και γενικότερα με δίτροχα μέσα μεταφοράς. Οι κινητήρες αυτοί χρησιμοποιούν σαν καύσιμο ένα μείγμα βενζίνης και λαδιού και λόγω του ότι δεν διαθέτουν πρόσθετα συστήματα ελέγχου εκπομπών καυσαερίων μπορούν να θεωρηθούν σημαντική πηγή εκπομπών των ΠΑΥ [317].

Επιπλέον, όσον αφορά τις πηγές που προκαλούν εκπομπές λόγω καύσης και συνδέονται με τις μεταφορές πρέπει να αναφερθούν και κάποιες συμπληρωματικές, όπως η τριβή των

ελαστικών των οχημάτων, οι επιφάνειες που είναι επικαλυμμένες με άσφαλτο και εσωτερικές επιστρώσεις των φρένων [317].

### Σιδηρόδρομοι

Η κύρια πηγή εκπομπών ΠΑΥ σε αυτό το μέσο μεταφοράς είναι οι πετρελαιοκινητήρες που χρησιμοποιούνται. Οι κινητήρες που χρησιμοποιούν για καύσιμο το κάρβουνο δεν καταλαμβάνουν μεγάλο ποσοστό στο σύνολο των κινητήρων που χρησιμοποιούνται, όμως λόγω του ότι κάποιοι κινητήρες είναι μεγάλοι σε ηλικία και παράγουν μεγάλες ποσότητες μαύρου καπνού πιθανολογείται ότι ίσως είναι μια σημαντική πηγή εκπομπής ΠΑΥ αλλά χωρίς να υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα [317].

### Αεροπλοΐα

Έχουν πραγματοποιηθεί πολύ λίγες μελέτες όσον αφορά τις εκπομπές σε ΠΑΥ από αεροσκάφη και οι περισσότερες εξ αυτών αφορούν στρατιωτικά αεροσκάφη. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι εκπομπές των ΠΑΥ εξαρτώνται από την σύσταση του καυσίμου (πητικότητα). Επίσης, οι εκπομπές των ΠΑΥ εξαρτώνται από την ρύθμιση της ισχύς του κινητήρα (power setting) και τείνουν να μειώνονται όσο η ρύθμιση της αυξάνεται. Παρόλο, που οι αεροπορικές μεταφορές αυξάνονται στην Ευρώπη το μέγεθος των ΤΡΑΗ θα μπορούσε κι αυτό να αυξηθεί, ωστόσο είναι δύσκολο να συντελέσουν σε σημαντική αύξηση των εκπομπών των ΠΑΥ [319].

### Ναυτιλία

Επί του παρόντος δεν υπάρχει κανονισμός όσον αφορά τις σωματιδιακές εκπομπές των πλοίων [317]. Όπως και στην περίπτωση των αυτοκινήτων ένας παράγοντας που παίζει σημαντικό ρόλο στις εκπομπές των ΠΑΥ είναι η συγκέντρωση τους στο καύσιμο [317].

Δεδομένου ότι τα μεγαλύτερα πλοία έχουν μεγαλύτερες μηχανές άρα και μεγαλύτερες εκπομπές και το χρησιμοποιούμενο καύσιμο είναι συνήθως μαζούτ, πιστεύεται, ότι συνεισφέρουν σημαντικά στην αύξηση της συγκέντρωσης των ΠΑΥ στο αέρα αναλόγως της γεωγραφίας του λιμανιού/πόλης, όλα αυτά βέβαια σε θεωρητικό επίπεδο [317].

#### **3.4.3 Αγροτικές εκπομπές**

Οι αγροτικές εκπομπές περιλαμβάνουν τις ακόλουθες δραστηριότητες:

- Καύση κλαδιών, θάμνων κτλ.
- Καύση καλαμιών
- Καύση αγρών με σκοπό την αλλαγή της χρήσης γής

Όλες αυτές οι δραστηριότητες περιλαμβάνουν την καύση οργανικής ύλης σε συνθήκες που απέχουν κατά πολύ από τις βέλτιστες (ατελής καύση), γι' αυτό το λόγο αναμένεται ότι μια σημαντική ποσότητα ΠΑΥ παράγεται [317].

#### **3.4.4 Οικιακές εκπομπές**

Παρόλο που οι οικιακές πηγές δεν θεωρούνται σημαντικές πηγές εκπομπής σε σχέση με τις υπόλοιπες εκπομπές, συμβάλλουν στην απελευθέρωση μεγάλων ποσοτήτων ΠΑΥ μέσω διαδικασιών όπως είναι το μαγείρεμα (τηγάνισμα, ψήσιμο κ.α), την θέρμανση κατά τους χειμερινούς μήνες και την αποτέφρωση των απορριμμάτων. Συγκεκριμένα, όσον αφορά το μαγείρεμα οι Chu-The Li et al., το 2003 [137] στην μελέτη που έκαναν σε πόλη της νότιας Ταϊβάν απεφάνθησαν ότι οι ενώ οι εκπομπές του συνόλου των ΠΑΥ ανα έτος στην

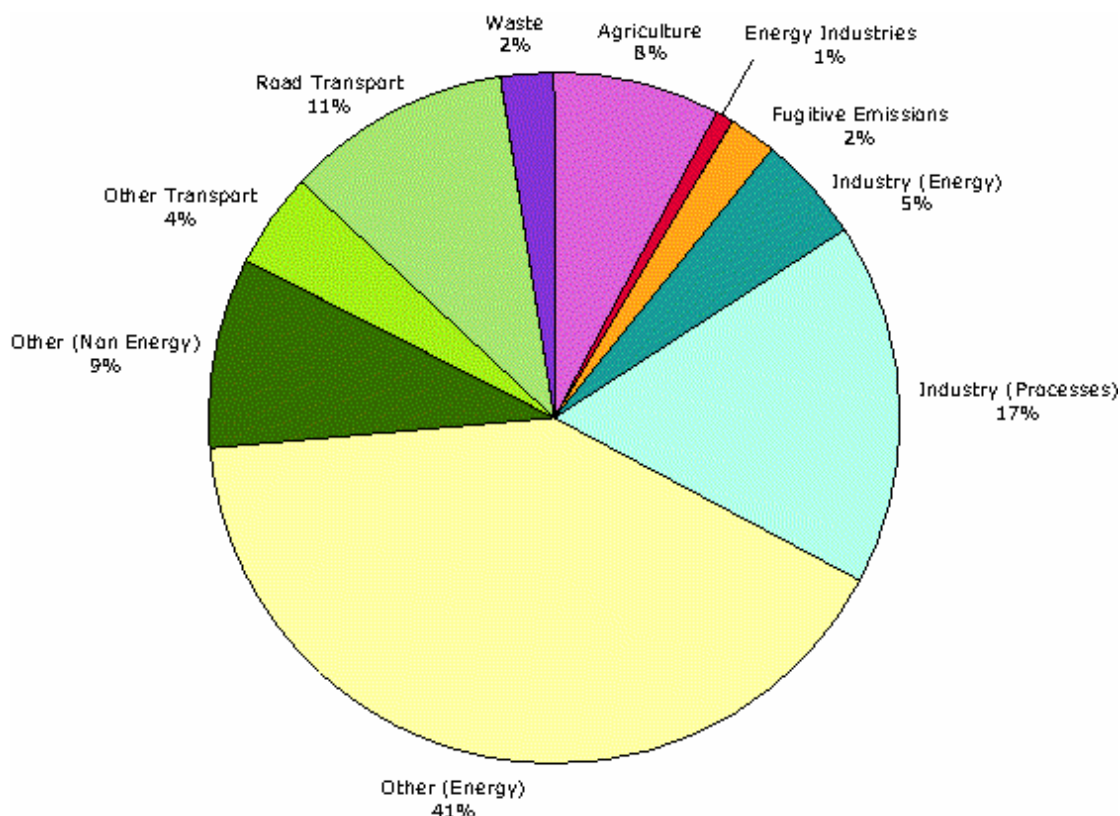
συγκεκριμένη πόλη ήταν κατά πολύ λιγότερες από αυτές των οχημάτων, οι εκπομπές του βενζο(α)πυρενίου ήταν πάνω από 10 φορές υψηλότερες από τις αντίστοιχες των οχημάτων. Από την άλλη μεριά, η χρήση εστιών θέρμανσης (τζάκι) λόγω της χαμηλής θερμοκρασιακής απόδοσης τους (η οποία συνεπάγεται ατελή καύση) εκπέμπουν μεγάλες ποσότητες ΠΑΥ [317].

### 3.4.5 Φυσικές πηγές

Οι φυσικές πηγές των ΠΑΥ περιλαμβάνουν τυχαίες πυρκαγιές δασών και εκρήξεις ηφαιστειών [138]. Αυτές οι πηγές όμως συνεισφέρουν σε πολύ μικρό ποσοστό στις συνολικές εκπομπές των ΠΑΥ [138].

## 3.5 ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΑΝΑ ΤΟΜΕΑ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΩΝ ΣΤΗΝ ΕΥΡΩΠΗ

Στα σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζονται α) το ποσοστό της συμβολής των πηγών εκπομπής των ΠΑΥ (Σχήμα 3.1) β) η συνεισφορά των πηγών από το 1990 μέχρι το 2007 στην μεταβολή των εκπομπών των ΠΑΥ (Σχήμα 3.2) γ) η μεταβολή των εκπομπών ΠΑΥ για κάθε πηγή εκπομπών από το 1990 έως το 2007 (Σχήμα 3.3) δ) η μεταβολή επι τοις εκατό των εκπομπών των ΠΑΥ από το 1990 έως το 2007 (Σχήμα 3.4) και ε) την τάση των εκπομπών των ΠΑΥ (Σχήμα 3.5).

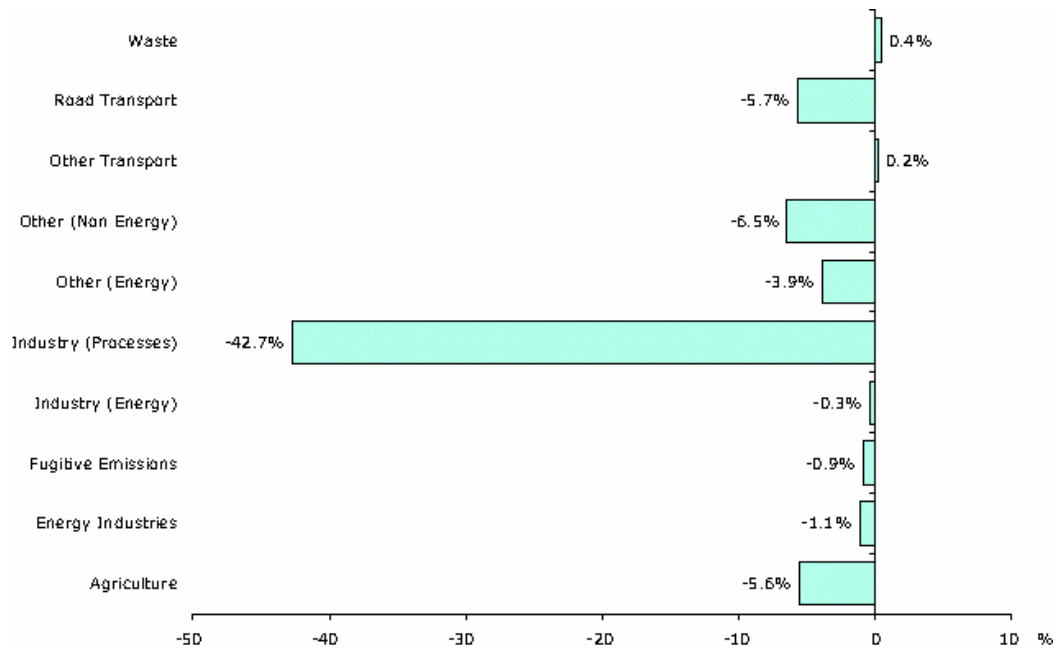


Σχήμα 3.1: Ποσοστό της συμβολής των πηγών εκπομπής των ΠΑΥ (μη συμπεριλαμβανομένων των δεδομένων από Ελλάδα, Τουρκία, Ιρλανδία, Μάλτα, Λιχτενστάιν) [111].

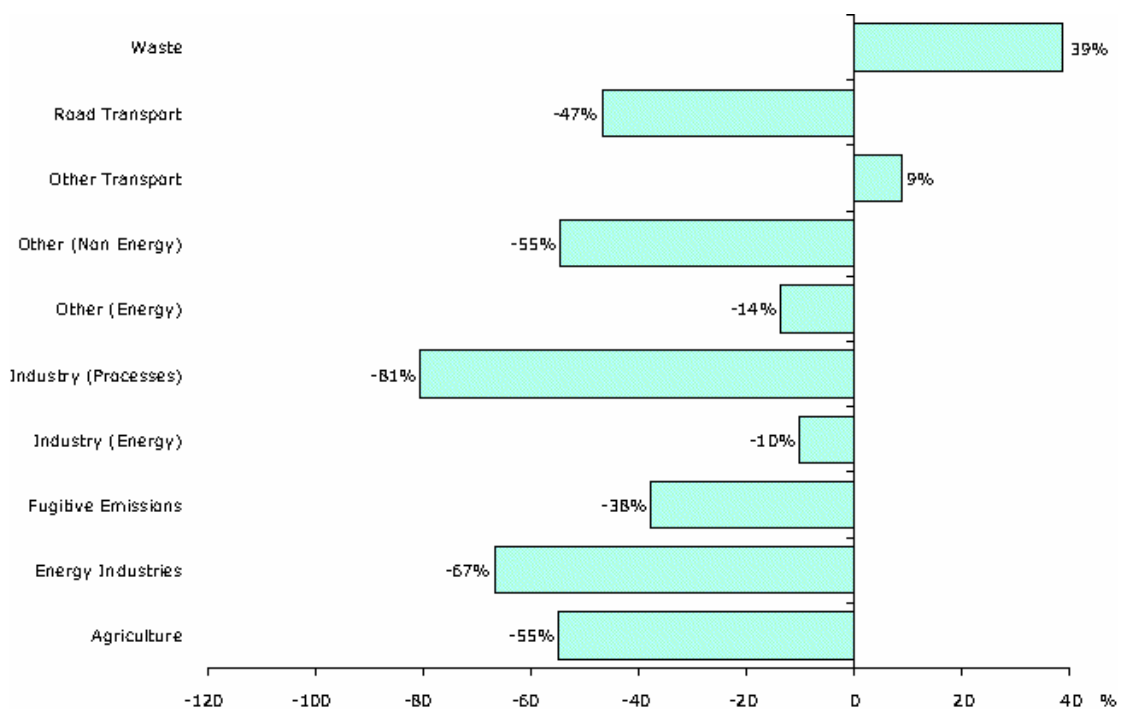
Όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.1 η σημαντικότερη πηγή εκπομπής ΠΑΥ είναι ο τομέας της ενέργειας με συνολικό ποσοστό 42 % και ακολουθούν ο τομέας της βιομηχανίας με 22 %,

των μεταφορών με 15% ενώ η γεωργία καταλαμβάνει μόνο το 8%. Το υπόλοιπο 13 % προκύπτει από την επεξεργασία των αποβλήτων και άλλες μη κατηγοροποιημένες εκπομπές.

Σε όλους τους τομείς των δραστηριοτήτων που είναι συνυφασμένες με την εκπομπή των ΠΑΥ βλέπουμε αρνητική μεταβολή, δηλαδή, μείωση των εκπομπών των ΠΑΥ εκτός από τους τομείς επεξεργασίας των αποβλήτων και των μεταφορών μη συμπεριλαμβανομένης της κίνησης των οχημάτων που παρουσιάζουν μια πολύ μικρή αύξηση των εκπομπών τους (Σχήμα 3.2).



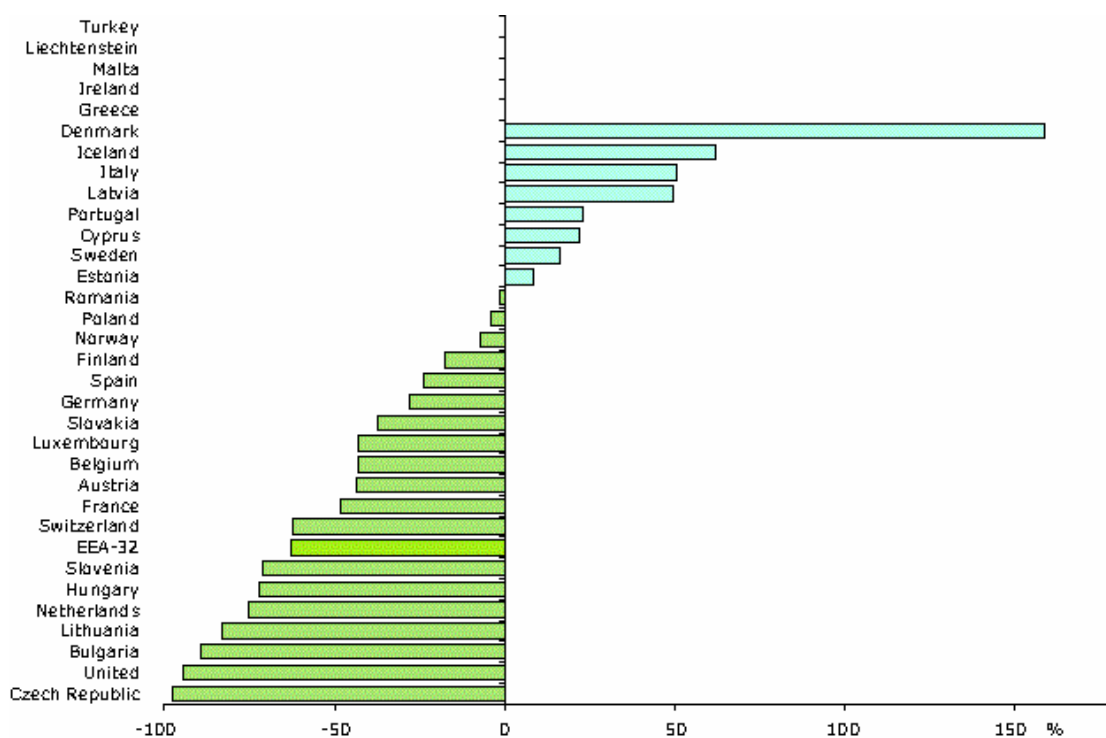
Σχήμα 3.2: Συνεισφορά των πηγών στην μεταβολή των εκπομπών των ΠΑΥ απο το 1990 μέχρι το 2007 (μη συμπεριλαμβανομένων των δεδομένων από Ελλάδα, Τουρκία, Ιρλανδία, Μάλτα, Λιχτενσταιν) [110].





Σχήμα 3.3 : Μεταβολή των εκπομπών ΠΑΥ για κάθε πηγή εκπομπών από το 1990 έως το 2007 (μη συμπεριλαμβανομένων των δεδομένων από Ελλάδα, Τουρκία, Ιρλανδία, Μάλτα, Λιχτενσταιν) [114].

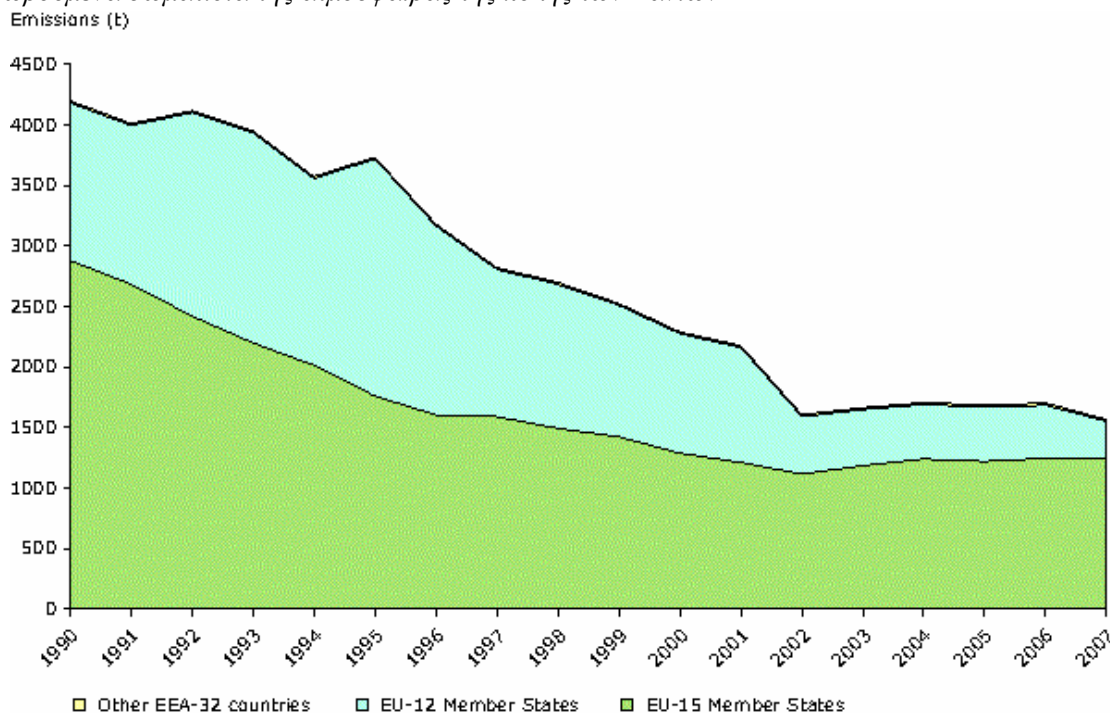
Όπως φαίνεται στα σχήματα 3.3 και 3.4 βλέπουμε μείωση των εκπομπών από της πηγές τα τελευταία 17 χρόνια, κάτι που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι έχουν ληφθεί αντιρρυπαντικά μέτρα από τους περισσότερους τομείς δραστηριοτήτων που εκπεμπουν ΠΑΥ περαν της επεξεργασίας αποβλήτων και των μεταφορών (μη συμπεριλαμβανομενης της κίνησης των οχημάτων).



Σχήμα 3.4: Μεταβολή επι τοις εκατό (%) των εκπομπών των ΠΑΥ από το 1990 έως το 2007 των χωρών της ΕΕΑ (μη συμπεριλαμβανομένων των δεδομένων από Ελλάδα, Τουρκία, Ιρλανδία, Μάλτα, Λιχτενσταιν) [112].

Σε γενικές γραμμές οι περισσότερες χώρες εμφανίζουν μείωση των εκπομπών τους σε ΠΑΥ κοντά στο 60% τα τελευταία 17 χρόνια. Το ποσοστό αυτό θα μπορούσε να είναι μεγαλύτερο αν δεν υπήρχε η κατακόρυφη αύξηση των εκπομπών στην Δανία και οι αυξήσεις σε Εσθονία, Σουηδία, Κύπρο, Πορτογαλία, Λετονία, Ιταλία και Ισλανδία που επιδρουν κατα ένα μεγάλο βαθμό στο ισοζύγιο.

Τέλος, η τάση που εμφανίζουν οι εκπομπές των ΠΑΥ στις χώρες της ΕΕ (Σχήμα 3.5), όπως φάνηκε και στα προηγούμενα σχήματα 3.1 -3.4, είναι καθοδικές με την μεγαλύτερη μείωση να εμφανίζεται από τις 12 αρχικές χώρες-μέλη της Ε.Ε.



Σχήμα 3.5 : Τάση των εκπομπών των ΠΑΥ(μη συμπεριλαμβανομένων των δεδομένων από Ελλάδα, Τουρκία, Ιρλανδία, Μάλτα, Λιχτενστάιν) [113]

### 3.6 ΟΙ ΠΑΥ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Η μεταφορά των ΠΑΥ γίνεται μέσω της ατμόσφαιρας [6]. Οι ΠΑΥ εκλύονται στην ατμόσφαιρα είτε προσκολλημένοι σε πρωτογενή αιωρούμενα σωματίδια [ 320, 328] είτε σαν αέρια [320, 321]. Γενικά, οι ΠΑΥ που έχουν δύο ή τρεις δακτυλίους (ναφθαλένιο, ασεναφθένιο, ασεναφθυλένιο, ανθρακένιο, φλουορένιο) δεσπόζουν στην αέρια φάση [16], υποβάλλονται σε παγκόσμια διασπορά και συνήθως συγκεντρώνονται σε πολικά γεωγραφικά πλάτη [16, 17]. Οι ΠΑΥ που έχουν τέσσερις δακτυλίους (φαινανθρένιο, πυρένιο, κρυσένιο, βενζο(a)ανθρακένιο) υπάρχουν και στις δύο φάσεις και η συγκέντρωση και η εναπόθεση τους γίνεται σε μεσαία γεωγραφικά πλάτη [16], ενώ αυτοί που έχουν πέντε ή περισσότερους δακτυλίους ( βενζο(a) πυρένιο, βενζο(g,h,i) περυλένιο) βρίσκονται στην σωματιδιακή φάση [5] απομακρύνονται σε σύντομο χρονικό διάστημα από την ατμόσφαιρα και συγκρατούνται κοντά στην πηγή που τα εξέπεμψε [16].

Όταν βρεθούν στην ατμόσφαιρα οι ΠΑΥ, ο χρόνος παραμονής τους και το μέλλον τους, εξαρτώνται από την κατανομή τους στην αέρια και σωματιδιακή φάση. Αυτή η κατανομή ρυθμίζεται, κατά κύριο λόγο, από την τάση ατμών. Ο Junge το 1977 θέλοντας να κάνει μια πρώτη προσέγγιση για την αστική σωματιδιακή αιωρούμενη ύλη έδειξε ότι οι ενώσεις με τάση ατμών πάνω από  $10^{-5}$  kPa βρίσκονται σχεδόν εξ'ολοκλήρου στην αέρια φάση, ενώ ενώσεις με τιμή τάσης ατμών μικρότερη των  $10^{-9}$  kPa βρίσκονται, κυρίως, στην σωματιδιακή φάση. Οποιαδήποτε ένωση με τιμή τάσης ατμών μεταξύ των δύο αυτών κατά προσέγγιση ορίων αναμένεται να υπάρχει τόσο στην σωματιδιακή φάση όσο και στην αέρια φάση [377, 397]

Ο ατμοσφαιρικός χρόνος παραμονής και η απόσταση μεταφοράς των ΠΑΥ που βρίσκονται στην σωματιδιακή φάση εξαρτώνται από το μέγεθος των σωματιδίων πάνω στα οποία έχουν επικολληθεί οι ΠΑΥ και από τις κλιματολογικές συνθήκες, οι οποίες θα καθορίσουν την αναλογία υγρής και ξηρής εναπόθεσης. Οι ΠΑΥ που βρίσκονται στην σωματιδιακή φάση συνδέονται κυρίως με σωματίδια που έχουν διάμετρο μεταξύ 0,1 και 3,0  $\mu\text{m}$ . Η συχνότερη εμφάνιση είναι όμως αυτή μεταξύ 0,4 και 1,1  $\mu\text{m}$  [5]. Αυτή η κατηγορία σωματιδίων έχει το χαρακτηριστικό ότι τα σωματίδια παραμένουν για περισσότερο χρόνο στην ατμόσφαιρα συγκριτικά με τα «χονδρά» ή τα σωματίδια που βρίσκονται στην υποκατηγορία

πυρηνοποίησης ή άλλες κατηγορίες σωματιδίων που σχετίζονται έμμεσα μ' αυτήν. Αυτό συμβαίνει λόγω βραδύτερης ξηρής εναπόθεσης και λιγότερο αποτελεσματικής υγρής εναπόθεσης [5]. Τα σωματίδια, στα οποία κυρίως προσκολλώνται οι ΠΑΥ παραμένουν στην ατμόσφαιρα για λίγες ημέρες ή και περισσότερο, επομένως μετακινούνται σε μεγάλες αποστάσεις [6]. Ωστόσο, οι ΠΑΥ που βρίσκονται στον αστικό αέρα συνδέονται με σωματίδια καπνού (αιθάλης) με διάμετρο μικρότερο του 1 μm τα οποία μπορούν να παραμείνουν μέχρι και βδομάδες στην ατμόσφαιρα και υπόκεινται σε μεγάλης απόστασης μετακίνηση [7].

### 3.7 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΠΑΥ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Οι ΠΑΥ κατά την διάρκεια της παραμονής τους στην ατμόσφαιρα και πριν απομακρυνθούν από αυτήν υπόκεινται σε χημικούς και φωτοχημικούς μετασχηματισμούς. Αυτοί οι μετασχηματισμοί έχουν σαν αποτέλεσμα είτε την απομάκρυνση των σωματιδιακών ΠΑΥ από την ατμόσφαιρα είτε την παραγωγή προϊόντων αποσύνθεσης που μπορεί να βλάπτουν σε μεγαλύτερο βαθμό την ανθρώπινη υγεία από ότι οι ΠΑΥ από τους οποίους έχουν προκύψει [22].

Πειραματικές μελέτες έχουν αποδείξει ότι πολλοί ΠΑΥ είναι ευαίσθητοι στην φωτοχημική και στην χημική οξειδωση κάτω από συνθήκες παρόμοιες με αυτές της ατμόσφαιρας [322, 323].

Οι ΠΑΥ που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα λαμβάνουν μέρος σε περίπλοκες αντιδράσεις, που αργότερα θα καθορίσουν το μέλλον τους, όπως είναι οι φωτοχημικοί μετασχηματισμοί και οι αντιδράσεις με άλλους ρυπαντές [21, 22, 23]. Υπολογίζεται ότι ένα 40 με 75% των ΠΑΥ που βρίσκονται στον αέρα απομακρύνεται λόγω αυτών με τους φωτοχημικούς μετασχηματισμούς να παίζουν ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο [146,324].

Αρκετοί ΠΑΥ απορροφούν το ηλιακό φως στο ορατό φάσμα του ( $\lambda > 400$  nm) αλλά απορροφούν πολύ περισσότερο την υπεριώδη ακτινοβολία (280 - 400 nm) του φωτός [326]. Η υπεριώδης ακτινοβολία τροποποιεί τις δομές των ΠΑΥ ουσιαστικά με δύο τρόπους: είτε μέσω φωτοευαίσθητων αντιδράσεων είτε μέσω φωτοχημικών μετατροπών [325].

Η φωτοοξειδωση που προκαλείται μέσω του όζοντος και η υδροξυλίωση είναι οι δύο σημαντικότεροι μηχανισμοί μετασχηματισμού των ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα ενώ και οι δύο αυτοί μηχανισμοί ενεργοποιούνται με το ηλιακό φως [327, 328]. Ο χρόνος ημιζωής των ΠΑΥ στον αέρα ύστερα από την φωτοοξειδωση ποικίλει από 0,4 έως 68,1 ώρες ενώ ύστερα από την φωτόλυση κυμαίνεται από 0,37 έως 35 ώρες [328, 329]. Οι παραπάνω χημικοί μετασχηματισμοί επηρεάζονται από διάφορους παράγοντες, περιλαμβανομένης της φύσης των σωματιδίων πάνω στα οποία απορροφούνται οι ΠΑΥ [330] και της ποσότητας των ΠΑΥ που προσκολλώνται πάνω στα αιωρούμενα σωματίδια [21,328].

Όσον αφορά τις αντιδράσεις με άλλους ρυπαντές οι ΠΑΥ αντιδρούν αρκετά καλά με το όζον, τα οξειδία του αζώτου (NO<sub>x</sub>), τα οξειδία του θείου (SO<sub>x</sub>), και τις OH ρίζες [22,24, 25, 146, 331]. Οι αντιδράσεις με τα οξειδία του αζώτου φαίνεται να είναι οι πιο σημαντικές αφού παράγονται νίτρο-ΠΑΥ [24, 22, 23, 26], προϊόντα δυνητικά περισσότερο μεταλλαξιογόνα και καρκινογόνα από τους πρωτεύοντες ΠΑΥ [25]. Η σημαντικότητα των προϊόντων των υπολοίπων αντιδράσεων είναι δύσκολο να εκτιμηθεί διότι δεν έχουν επιβεβαιωθεί σε ατμοσφαιρικά δείγματα και τα βιβλιογραφικά στοιχεία στηρίζονται μόνο σε εργαστηριακά πειράματα κάτω από προσομοιωμένες συνθήκες που μπορεί να μην ανταποκρίνονται στην πραγματικότητα [331].

### 3.8 ΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΠΑΥ ΣΤΗΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΦΑΣΗ

Ο λόγος κατανομής των ΠΑΥ στην σωματιδιακή προς την αέρια φάση μεταβάλλεται αναλόγως της εποχής. Έτσι, κατά τους χειμερινούς μήνες (ή στις Αρκτικές περιοχές) υπερισχύει από άποψη συγκέντρωσης στην ατμόσφαιρα η σωματιδιακή φάση, ενώ κατά τους καλοκαιρινούς μήνες (ή σε τροπικές περιοχές) η αέρια φάση [18, 19, 16, 20]. Οι υψηλές

συγκεντρώσεις των σωματιδιακών ΠΑΥ κατά τους χειμερινούς μήνες παρατηρούνται λόγω των υψηλότερων εκπομπών ΠΑΥ που εκλύονται στην ατμόσφαιρα από εστίες θέρμανσης [146].

Η απορρόφηση των ΠΑΥ πάνω στα αιωρούμενα σωματίδια επηρεάζεται από την θερμοκρασία, την υγρασία, την ποσότητα και τη φύση των σωματιδίων (π.χ αιθάλη, σκόνη) [17,18,20]. Ειδικά για την περίπτωση της σκόνης οι μελέτες των Valerio et al. και Wild et al., το 1984 [331] και το 1995 [146] αντίστοιχα, έδειξαν ότι υπάρχει μεγάλη συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης αυτής στον αέρα και της συγκέντρωσης των ΠΑΥ στην σωματιδιακή φάση.

### 3.9 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΩΝ ΠΑΥ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Οι σωματιδιακοί ΠΑΥ απομακρύνονται μέσω της ξηρής ή υγρής εναπόθεσης [20, 22, 146]. Η διαδικασία της υγρής εναπόθεσης για την απομάκρυνση των ρυπαντών χωρίζεται, αν και πρόκειται για μια συνεχή διεργασία, σε δύο επιμέρους διεργασίες. Στις διεργασίες που συντελούνται εντός των συννέφων (rain out) και στις διεργασίες που συντελούνται εκτός των συννέφων (wash out). Σημαντικό ρόλο στις διεργασίες αυτές φαίνεται να παίζουν οι μετεωρολογικές συνθήκες, η διαλυτότητα, ο αριθμός και το μέγεθος των σωματιδίων. Τα μικρά σωματίδια συλλέγονται από τη βροχή ενώ τα μεγαλύτερα παρασύρονται από τα μεγαλύτερα σταγονίδια λόγω ασθενών ηλεκτρικών ή θερμικών αλληλεπιδράσεων ή λόγω πρόσκρουσης [377, 397].

Όσον αφορά την διαδικασία της ξηρής εναπόθεσης, αυτή περιλαμβάνει τα ακόλουθα τρία στάδια : διάχυση, πρόσκρουση, ιζηματοποίηση. Ο μηχανισμός της ξηρής εναπόθεσης εξαρτάται από το σχήμα και το μέγεθος των σωματιδίων πάνω στα οποία οι ΠΑΥ έχουν απορροφηθεί, την ταχύτητα του ανέμου και την ένταση της ατμοσφαιρικής τριβής [332]. Αντίστοιχα στους αέριους ΠΑΥ ο ίδιος μηχανισμός εξαρτάται από το μοριακό βάρος και την πολικότητα του μορίου τους [332].

Ένας άλλος παράγοντας που επιδρά στην αποτελεσματικότητα των παραπάνω μηχανισμών είναι ο τύπος της επιφάνειας στην οποία επικάθονται. Στην έρευνα τους οι Van Jaarsveld et al. [17] όσον αφορά την ξηρή εναπόθεση του BaP, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το ποσοστό της ξηρής εναπόθεσης του ρύπου στο έδαφος ήταν δύο φορές υψηλότερο απ' ότι στην επιφάνεια της θάλασσας. Οι διαφορές στην ταχύτητα εναπόθεσης που προέκυψαν αποδόθηκαν από την μία στην διαφορά ταχύτητας των δύο μέσων και από την άλλη στις διαφορετικές ατμοσφαιρικές συνθήκες. Το ποσοστό απομάκρυνσης των σωματιδιακών ΠΑΥ προκύπτει συναρτήσει των φυσικών ιδιοτήτων των σωματιδίων που τα μεταφέρουν εκ των οποίων το φυσικό τους μέγεθος παίζει το μεγαλύτερο ρόλο [17, 20, 332]. Επί παραδείγματι, οι Van Jaarsveld et al., [17] στην ίδια εργασία υπολόγισαν ότι η μέση ταχύτητας ξηρής εναπόθεσης για σωματίδια με μέση αεροδυναμική διάμετρο 0,2 μm είναι της τάξης του 0,000065 μm/sec ενώ για σωματίδια με διάμετρο 40 μm ήταν 0,067 m/sec.

Η ατμοσφαιρική εναπόθεση εκτιμάται ότι είναι η κύρια πηγή ΠΑΥ στο έδαφος και τα ιζήματα [328]. Οι Gschwend and Rites [333] μέσω της μελέτης τους που αφορούσε τις εδαφικές και υδάτινες επιφάνειες των Βορειοανατολικών περιοχών των ΗΠΑ εκτίμησαν ότι οι ρυθμοί εναπόθεσης των ΠΑΥ σε μη αστικές περιοχές κυμαίνονται από 0,8 έως 3 ng/cm<sup>2</sup> ανα έτος, ενώ στις τοποθεσίες κοντά στις αστικές έως και 35 ng/ cm<sup>2</sup> ανα έτος. Σε μια άλλη μελέτη των Eisenreich et al. εκτιμάται ότι ένα σύνολο 484 t/yr ΠΑΥ εισέρχονται στις Great Lakes μέσω της ξηρής εναπόθεσης από πηγές που βρίσκονται στον Καναδά και τις ΗΠΑ [334].

### 3.10 ΟΙ ΠΑΥ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

Η ύπαρξη των ΠΑΥ στο έδαφος είναι αποτέλεσμα της ατμοσφαιρικής απόθεσης τους, της διασποράς λασπωδών υπολλειμάτων πετρελαίου από υπονόμους και άλλες μικρότερης σημασίας δραστηριότητες καύσης [303]. Ο βαθμός της μεταφοράς των ΠΑΥ στο εδαφικό περιβάλλον εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του περιβάλλοντος (π.χ βροχοπτώσεις) και τις φυσικοχημικές ιδιότητες των ενώσεων, συγκεκριμένα το μοριακό βάρος, την διαλυτότητα στο

νερό, την τάση ατμών, την σταθερά διαλυτότητας οκτανόλης – νερού (Kow), την σταθερά διαλυτότητας οκτανόλης – αέρα (Koa) και τον νόμο του Henry [335].

Μετά την είσοδο τους στο έδαφος οι ΠΑΥ απορροφούνται από τις εδαφικές μήτρες, επαναεξατμίζονται στον αέρα, αποικοδομούνται μέσω βιοτικών και αβιοτικών διεργασιών ή απελευθερώνονται στα υπόγεια ή επιφανειακά νερά [336]. Η συμπεριφορά των ΠΑΥ στο περιβάλλον και η μοίρα τους σε αυτό καθορίζονται κατά ένα μέρος από τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες και συγκεκριμένα από το μοριακό τους βάρος. Επίσης, σημαντικό ρόλο παίζουν τα εδαφικά χαρακτηριστικά, συγκεκριμένα το ποσοστό της οργανικής ύλης του εδάφους (soil organic matter, SOM) και η ικανότητα των εδαφικών μικροβίων να αποικοδομήσουν αυτές τις χημικές ουσίες. Ο υψηλός Κοc έχει ως επακόλουθο την μεγάλη απορρόφηση από την εδαφική οργανική ύλη έτσι οι υψηλότερου μοριακού βάρους ΠΑΥ είναι σχετικά αμετακίνητοι σε σχέση με άλλους ΠΑΥ που έχουν μικρότερο Κοc και συνδέοντας αυτό το γεγονός με τις μικρές διαλυτότητες που εμφανίζουν τα συγκεκριμένα μείγματα προκύπτει το ότι η μετακίνηση τους από το έδαφος στο νερό είναι απίθανη.

Από την στιγμή που οι ΠΑΥ βρεθούν στο έδαφος θα παραμείνουν εκεί μεγαλύτερο χρονικό διάστημα σε σχέση με άλλους ρυπαντές και η επιμονή στην παραμονή τους στο έδαφος θα αυξάνεται όσο θα αυξάνεται και το μοριακό βάρος της ένωσης. Ο παρατεταμένος χρόνος παραμονής αυτών των ενώσεων στο έδαφος συμβαίνει λόγω α) της έμφυτης αντίστασης τους στην βιοαποικοδόμηση αφού μόνο οι μικροοργανισμοί είναι ικανοί για την ολοκληρωτική βιοαποικοδόμηση διατάξεων αρωματικών δακτυλίων [337] με ρυθμούς σχετικά μικρούς και β) της ασθενούς βιοδιαθεσιμότητας τους (προσδιορισμένη ως ο βαθμός στον οποίο μια ένωση είναι ελεύθερη να μετακινείται στο περιβάλλον) αφού η απορρόφηση τους από το έδαφος τις μετατρέπει σε λιγότερο βιοδιαθεσιμες στους μικροοργανισμούς, οι οποίοι αποκλείονται μεταξύ άλλων δεν έχουν πρόσβαση μεγέθους από τους μικροπόρους που περιέχουν την απορροφημένη ένωση [338].

Όσο λοιπόν αυξάνεται ο χρόνος επαφής εδάφους και χημικής ουσίας τα χαμηλότερου μοριακού βάρους μόρια (όπως είναι το ναφθαλένιο) είναι λιγότερο ευαίσθητα στην βιοαποικοδόμηση [335, 339, 340], ενώ τα υψηλότερου μοριακού βάρους μείγματα (όπως είναι το βενζο(a)πυρένιο) εμφανίζουν ολοκληρωτική αντίσταση στις βιοαποικοδομητικές διεργασίες [341].

Οι ΠΑΥ απομακρύνονται από τα στερεά του εδάφους κυρίως μέσω της εξάτμισης και μικροβιακής δράσης, ο βαθμός των οποίων ποικίλει αναλόγως της θερμοκρασίας, της παρουσίας άλλων ρυπαντών και προηγούμενης υπάρχουσας ρύπανσης [8, 147, 342, 343]. Η εξάτμιση έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία ότι εμφανίζεται σε κάποιους από τους ελαφρύτερους ΠΑΥ, όπως είναι το ναφθαλένιο, το ασεναφθένιο, ασεναφθυλένιο, ανθρακένιο, φλουορένιο και φαινανθρένιο [344,345]. Παρόλ'αυτά η εξάτμιση θεωρείται σημαντική διεργασία απώλειας ΠΑΥ από το έδαφος μόνο για το ναφθαλένιο, όπου έχει αναφερθεί ότι το 30% αυτού του ΠΑΥ έχει απωλεστεί από το έδαφος μέσω αυτής της διόδου [346]. Από την άλλη μεριά, η εξάτμιση, δεν φαίνεται να έχει μεγάλη επίδραση στους βαρύτερους ΠΑΥ, όπως είναι το φλουαρανθένιο, πυρένιο, χρυσένιο, βενζο(a)ανθρακένιο, βενζο(b)φλουαρανθένιο, διβενζο(a,h)ανθρακένιο, βενζο(a)πυρένιο και ινδενο(1,2,3-c,d)πυρένιο [346].

Η απελευθέρωση των ΠΑΥ κατά την διάρκεια της παραγωγής φυσικού αερίου σημαίνει ότι αυτές οι ενώσεις είναι παρούσες σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα εδάφη όπου βρίσκονταν εργοστάσια φωταερίου [347]. Η παρουσία πετρελαίου σε αυτά τα σημεία αυξάνει την κινητικότητα των ΠΑΥ στο έδαφος μειώνοντας συγχρόνως την απορρόφηση τους από το έδαφος. Λόγω του ότι οι υψηλότερου μοριακού βάρους ΠΑΥ εμφανίζουν μεγαλύτερη κινητικότητα στο πετρέλαιο απ' ό τι στο νερό (μικρή διαλυτότητα στο νερό) τότε σε μικρές συγκεντρώσεις πετρελαίου ( 0,01 %) μόνο οι λιγότερο πτητικοί ΠΑΥ επηρεάζονται ενώ όταν αυξάνεται η συγκέντρωση σε πετρέλαιο επηρεάζεται η κινητικότητα όλων των ΠΑΥ. Αυξημένη κινητικότητα των ΠΑΥ στο έδαφος μπορεί να οδηγήσει σε απώλεια της ένωσης από το εδαφικό περιβάλλον μέσω απελευθέρωσης στα υπόγεια ή επιφανειακά νερά. Μειωμένη

απορρόφηση στο έδαφος, επίσης, αυξάνει την βιοδιαθεσιμότητα της ένωσης και κατα συνέπεια την πιθανή βιοαποικοδόμηση από μικροοργανισμούς και ή λήψη από τα φυτά.

Οι χρόνοι βιοαποικοδόμησης της μισής ποσότητας στο έδαφος έχουν εκτιμηθεί για αρκετούς ΠΑΥ, περιλαμβανομένου του ναφθαλενίου (0,3 έως 129 ημέρες [349], του ανθρακενίου (170 ημέρες [349] έως 8 χρόνια [348] του φαινανθρενίου (από 2.5 έως 210 ημέρες [264]) έως 5.7 χρόνια [348]) και του βενζο[a]πυρενίου (8.2 έτη [348] και 0.3 έως 58 years [349]). Σε landfarms στα οποία πετρελαϊκά απόβλητα και βοθρολύματα επιθέτονται στο έδαφος, οι χαμηλού μοριακού βάρους ΠΑΥ (δύο ή τριών δακτυλίων) εξατμίζονται ή βιοδιασπώνται μέσα σε τρεις ή τέσσερις μήνες, ενώ οι υψηλού μοριακού βάρους ΠΑΥ ουσιαστικά βιοδιασπώνται σε μια περίοδο τεσσάρων μηνών. Η επαναλαμβανόμενη, όμως, εφαρμογή ελαιώδους λάσπης που περιέχει ΠΑΥ μπορεί να έχει ως επακόλουθο την συσσώρευση αυτών των μειγμάτων στο έδαφος [350].

Τέλος, οι ΠΑΥ έχουν την ικανότητα να συσσωρεύονται σε μια διάφορους οργανισμούς με τους συντελεστές βιοσυγκέντρωσης (bioconcentration factors, BCFs) που έχουν αναφερθεί γι' αυτούς να κυμαίνονται μεταξύ 4 και 7.800 σε ενδοκυτταρικά άλγη [351, 352, 353, 354]. Αυτοί οι οργανισμοί μπορούν να οξειδώσουν τους ΠΑΥ, παρ'όλο που μόνο 10 έως 37% του συσσωρευμένου B[a]P οξειδώνονται από τα πράσινα άλγη του είδους *Selenastrum capricornutum* [355].

### 3.11 ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ ΚΑΙ ΑΠΩΛΕΙΑ ΣΤΟ ΕΔΑΦΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

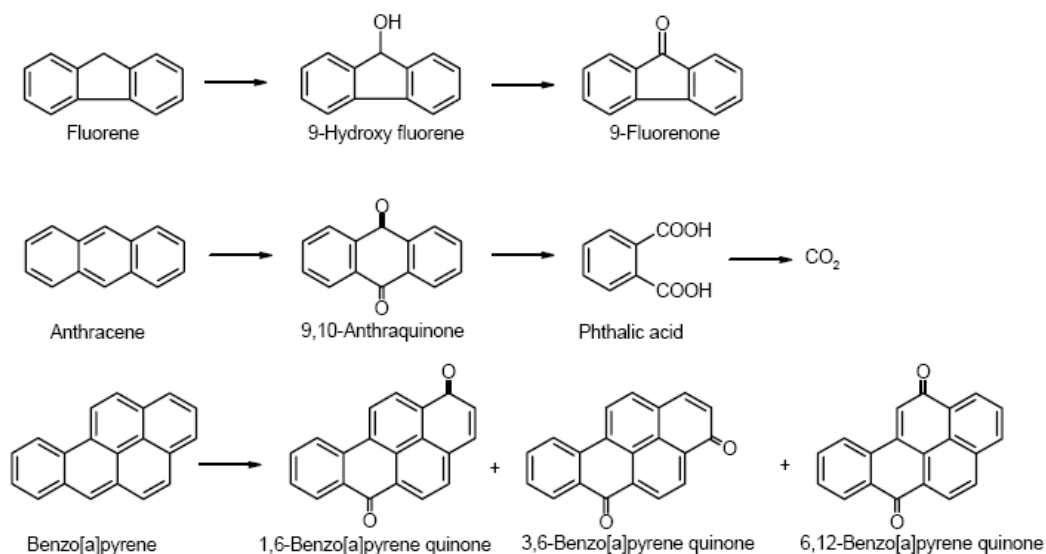
Η βιολογική αποικοδόμηση είναι η κύρια διεργασία μέσω της οποίας απομακρύνονται οι ΠΑΥ από το έδαφος [147, 264]. Μικροοργανισμοί όπως βακτήρια, και μύκητες μπορούν να μετασχηματίσουν τους ΠΑΥ σε άλλες οργανικές ενώσεις ή ανοργανα προϊόντα όπως είναι το διοξείδιο του άνθρακα και νερό [269,271]. Ορισμένοι αποικοδομητικοί μικροοργανισμοί των ΠΑΥ, πρωτίστως βακτήρια, τους χρησιμοποιούν ώστε να αντλήσουν από αυτούς άνθρακα και ενέργεια κι έτσι μετασχηματίζουν αυτούς τους ρυπαντές σε μόρια που μπορούν να εισέλθουν στο κεντρικό μεταβολικό μονοπάτι των οργανισμών [269, 270]. Αυτός ο συνμεταβολισμός δεν έχει πάντοτε σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη του μικροοργανισμού αλλά κάποιες φορές οι ΠΑΥ απλά μετασχηματίζονται σε άλλες ενώσεις χωρίς φαινομενικό όφελος για τον οργανισμό. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε τμηματική βιοαποικοδόμηση αν δεν υπάρχει κανένα ένζυμο διαθέσιμο ώστε να μετασχηματίσει τον μεταβολίτη [271]. Η αποικοδόμηση με συνμεταβολισμό για τους ΠΑΥ αυξάνει όσο αυξάνει ο αριθμός των δακτυλίων του μορίου του ΠΑΥ, αφού πολλοί λίγοι μικροοργανισμοί είναι ικανοί να χρησιμοποιήσουν του υψηλού μοριακού βάρους ΠΑΥ για να αντλήσουν από αυτούς άνθρακα και ενέργεια [270, 272, 273].

Οι μύκητες αποικοδομούν τους ΠΑΥ σε κινόνες ενώ μια ειδική κατηγορία μυκήτων, γνωστών ως αποσαθρωτές ξύλου, έχουν την ικανότητα να αποικοδομούν ΠΑΥ μέσω εναλλακτικών μονοπατιών [ 270]. Έτσι διασπών τους δακτυλίους τους και συνεχίζουν την αποικοδόμηση σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό [275,276]. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται τα οξειδωτικά μονοπάτια για επιλεγμένους ΠΑΥ από τους μύκητες που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Οι ΠΑΥ στο έδαφος μπορούν επίσης να αποικοδομηθούν μέσω αβιοτικών διεργασιών. Οι αντιδράσεις οξειδωσης είναι οι σημαντικότερες αν και οι φωτοχημικές αντιδράσεις μπορούν επίσης να συμβάλουν σημαντικά στην αποικοδόμηση στην επιφάνεια του εδάφους [277,278].

Οι χημικές αντιδράσεις οξειδωσης που εμπεριέχουν υδροξυλικές ρίζες που έχουν παραχθεί από υπεροξειδία του υδρογόνου και όζον είναι αυτές που έχουν μελετηθεί περισσότερο. Οι υδροξυλικές ρίζες είναι ισχυρά οξειδωτικές που αντιδρούν με αρωματικές ενώσεις, όπως είναι οι ΠΑΥ αποσπώντας άτομα υδρογόνου και προσθέτοντας άτομα οξυγόνου στους διπλούς δεσμούς. Το μόριο του όζοντος μπορεί να αντιδράσει απευθείας με τους διπλούς δεσμούς αλλά μπορεί και να σχηματίσει ενεργές υδροξύ ρίζες μέσω της διάσπασης μορίων του νερού [279, 280,281]. Οι αντιδράσεις που ακολουθούν είναι πολύ περίπλοκες και αναρίθμητα ενδιάμεσα προϊόντα σχηματίζονται. Τα τελικά προϊόντα των αντιδράσεων περιλαμβάνουν, και

για τα δύο οξειδωτικά (όζον και υπεροξειδικές ρίζες), ένα μείγμα από κετόνες, κινόνες, αλδεύδες, φαινόλες και καρβοξυλικά οξέα [277, 280, 281, 282, 283, 284].



Σχήμα 3.6 : Οξείδωση των ΠΑΥ από μύκητες-αποσαθρωτές ξύλου [274].

Η φωτοχημική αποικοδόμηση των ΠΑΥ συχνά εμπλέκει το ίδιο οξειδωτικό μέσο που παράγεται κατά την διάρκεια της καθαρά χημικής οξείδωσης των ΠΑΥ π.χ οξυγόνο, υδροξυ ρίζες και άλλες ρίζες. Συμπερασματικά, τα ενδιαμέσα προϊόντα μεταβολισμού περιλαμβάνουν προϊόντα οξείδωσης όπως είναι οι κετόνες, οι κινόνες, οι αλδεύδες, οι φαινόλες και τα καρβοξυλικά οξέα [277, 282, 285, 286].

Στο έδαφος και τα ιζήματα ο μικροβιακός μεταβολισμός είναι η κυριότερη διεργασία όσον αφορά της αποικοδόμηση των ΠΑΥ [347] αν και δρά μόνο στο βιοδιαθέσιμο κλάσμα που βρίσκεται στο νερό, στους πόρους του εδάφους ή στην επιφάνεια των σωματιδίων του εδάφους [356, 357]. Στις πιο σημαντικές αποικοδομητικές διεργασίες περιλαμβάνεται και η υδρόλυση λόγω της έλλειψης χημικά ενεργών ομάδων σε αυτές τις ενώσεις [347]. Οι ΠΑΥ με λιγότερους από τέσσερις δακτυλίους αποικοδομούνται επίσης αβιοτικά στα εδάφη μέσω της φωτόλυσης και της οξείδωσης [300, 303].

Η αποικοδόμηση των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων στη σωματιδιακή φάση λαμβάνει χώρα πιο εύκολα, όταν οι ΠΑΥ είναι σε καθαρή μορφή (σε διάλυμα ή προσροφημένοι πάνω σε επιφάνειες υάλου ή αλουμίνιας). Αντίθετα, όταν είναι προσροφημένοι πάνω σε φυσικής προέλευσης σωματίδια, εμφανίζονται χημικά σταθερότεροι [8, 358]. Έτσι ο χρόνος ημιζωής των ΠΑΥ που είναι προσροφημένοι σε στοιχειακό άνθρακα (μαύρος άνθρακας) υπολογίζεται σε μερικές ημέρες, ενώ αντίθετα όταν είναι προσροφημένοι σε σωματίδια οξειδίου του πυριτίου, σε λίγες ώρες [359]. Τέλος, η υγρασία και η θερμοκρασία του περιβάλλοντος φαίνεται να επηρεάζουν αισθητά τη διάσπαση των ΠΑΥ [21].

Ο ρυθμός και η έκταση της βιοαποικοδόμησης των ΠΑΥ μειώνεται όσο αυξάνεται το μοριακό τους βάρος και η βιοαποικοδόμηση εκδηλώνεται με μεγαλύτερους ρυθμούς (για όλους τους ΠΑΥ) κάτω από αερόβιες συνθήκες [341]. Οι ΠΑΥ με δύο ή τρεις δακτυλίους έχει βρεθεί ότι υπόκεινται σε εκτεταμένη βιοαποικοδόμηση στο έδαφος κάτω από αερόβιες συνθήκες, ενώ αντίθετως οι ΠΑΥ με τέσσερις ή πέντε δακτυλίους αντιστέκονται πολύ περισσότερο και εμφανίζουν μειωμένη βιοαποικοδόμηση στο έδαφος [347]. Η βιοαποικοδόμηση των ΠΑΥ κάτω από αναερόβιες συνθήκες έχει αναφερθεί ως ιδιαίτερα αργή [347].

Η παρουσία άλλων ενώσεων στο εδαφικό περιβάλλον, περιλαμβανομένων των ΠΑΥ, έχει αναφερθεί ότι έχει επίδραση στον ρυθμό και την έκταση της βιοαποικοδόμησης ενός

συγκεκριμένου ΠΑΥ [272]. Αυτό συμβαίνει, μάλλον, λόγω της αρνητικής επίδρασης που έχουν αυτοί οι ρυπαντές πάνω στους μικροοργανισμούς που εμπλέκονται στην βιοαποικοδόμηση αυτών των ΠΑΥ ή λόγω διαφόρων χημικών ενώσεων που μεταβάλλουν την βιοδιαθεσιμότητα των ΠΑΥ π.χ τα έλαια.

### **3.12 ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ ΤΩΝ ΠΑΥ**

Το τελικό αποτέλεσμα της διαδικασίας της αποικοδόμησης είναι η συνολική ανοργανοποίηση (mineralization) των οργανικών ρυπαντών μέσω της οποίας προκύπτουν διοξείδιο του άνθρακα, νερό και άλλες ανόργανες ενώσεις. Ωστόσο, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω και οι δύο διαδικασίες αποικοδόμησης (βιολογική και χημική) μπορούν να παράγουν μια ποικιλία άλλων ενώσεων που μπορεί να περιλαμβάνουν προσωρινά ενδιάμεσα προϊόντα και ενώσεις που εμφανίζουν αντίσταση σε περαιτέρω αποικοδόμηση. Τέτοιου είδους τελικά προϊόντα μπορούν δυνητικά να συγκεντρωθούν κατά την διάρκεια μιας επεξεργασίας αν δεν υπάρχει κανένας μηχανισμός διαθέσιμος για περαιτέρω αποικοδόμηση. Αυτό μπορεί να συμβεί αν για παράδειγμα, ο αρχικός ρυπαντής έχει μετασχηματιστεί με συνμεταβολισμό και δεν υπάρχουν παρόντες μικροοργανισμοί που να μπορούν να μεταβολίσουν το προϊόν μετασχηματισμού ή αν ένας παράγοντας χημικής οξείδωσης έχει προστεθεί σε ανεπαρκή ποσότητα [287].

Από την βιβλιογραφία τα τελικά προϊόντα φαίνεται να είναι ως επι των πλείστον καρβονυλικές ενώσεις, όπως είναι οι κετόνες, οι κινόνες, οι δυκαρβοξυλικοί όξινοι ανυδρίτες και κουμαρίνες, ενώ τα καρβοξυλικά οξέα και οι φαινόλες φαίνεται να είναι πιο εύκολο να αποικοδομηθούν ή να μετασχηματιστούν.



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4**

### **ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΩΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΟ**

#### **4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Η εκτίμηση των επιπτώσεων που έχουν στον άνθρωπο οι ΠΑΥ ξεκινάει από το 1775, έτος στο οποίο ο Pott παρατήρησε μια σχέση μεταξύ αιθάλης και καρκίνου [240] και μέχρι τις αρχές του εικοστού αιώνα ήταν πλέον βέβαιο ότι η αιθάλη, η λιθαναθρακόπισσα και η πισσάσφαλτος μπορούν να προκαλέσουν καρκίνο στον άνθρωπο [360]. Την δεκαετία του 1930 οι μελέτες των Kennaway & Hieger και Cook et al. [361] επικύρωσαν το γεγονός, ότι οι ΠΑΥ είναι καρκινογόνα συστατικά της πισσάσφαλτου. Παρόλο που τα επόμενα πενήντα χρόνια έφεραν μεγάλες αλλαγές στην κατανόηση των μηχανισμών, μέσω των οποίων οι ΠΑΥ μπορούν να προκαλέσουν καρκίνο, η ικανότητα να εκτιμηθούν οι επιπτώσεις στην υγεία, και συγκεκριμένα τα ενδεχόμενα αποτελέσματα του καρκίνου από τους ΠΑΥ στον άνθρωπο παρέμεινε ελλιπής. Ένα άλλο παράδοξο όσον αφορά τους ΠΑΥ είναι ότι ενώ έχουν, πολλές δεκαετίες πριν, καταδειχθεί για την καρκινογόνο δράση τους μόλις τα τελευταία χρόνια τα παράγωγα τους, οι νιτρο-ΠΑΥ έχουν αναγνωρισθεί ως περιβαλλοντικά καρκινογόνα, των οποίων η παρουσία στις εξατμίσεις των πετρελαιοκίνητων οχημάτων έχει αναγνωρισθεί [165].

Οι άνθρωποι εκτίθενται σε ΠΑΥ που πάντοτε βρίσκονται σε μείγματα πολλών διαφορετικών συστατικών, με μεγαλύτερη ή μικρότερη καρκινογόνο δράση. Έτσι, είναι δύσκολο να εκτιμηθεί αν συγκεκριμένοι ΠΑΥ είναι καρκινογόνες ουσίες για τον άνθρωπο μέσω επιδημιολογικών μελετών [300].

#### **4.2 ΟΛΟΙ ΕΚΘΕΣΕΙΣ ΣΕ ΠΑΥ**

Οι ΠΑΥ όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω βρίσκονται παντού στο αστικό περιβάλλον. Γι' αυτό τον λόγο οι άνθρωποι μπορούν να εκτεθούν σε ΠΑΥ μέσω [300]

- **της διαδικασίας της αναπνοής,**  
αναπνέοντας : α) αέρα κοντά σε βιομηχανίες που παράγουν πίσσα ή κάρβουνο, ή σε περιοχές που εφαρμόζεται πισσόστρωση ή καύση κάρβουνου,  
β) τον καπνό του τσιγάρου,  
γ) τον καπνό από καύση ξυλείας,  
δ) τις εξατμίσεις των οχημάτων, ή  
ε) αναθυμιάσεις από ασφαλτοστρωμένους δρόμους όπως και αλλού.

- **της κατανάλωσης τροφών**  
καταναλώνοντας τρόφιμα (κυρίως κρέατα) που είναι ψημένα στη σχάρα, στον φούρνο ή τηγανισμένα σε υψηλές θερμοκρασίες και γενικά οποιαδήποτε τροφή στην οποία έχει γίνει εναπόθεση ΠΑΥ κατά την διάρκεια της παρασκευής ή της επεξεργασίας της (π.χ καπνιστά τρόφιμα) [300].

- **με την δερματική επαφή.**

Υψηλά επίπεδα έκθεσης σε ΠΑΥ παρατηρούνται σε εργαζόμενους σε βιομηχανίες, μεταξύ άλλων, που ασχολούνται με την παραγωγή αλουμινίου, την παραγωγή κωκ, την παραγωγή καρβιδίων του ασβεστίου, σε θερμοηλεκτρικά εργοστάσια αλλά και σε εργαζόμενους που ασχολούνται με την κατασκευή πεζοδρομίων και μόνωση ταρατσών με πίσσα και σε εργαζόμενους που έχουν άμεση επαφή με αιθάλη όπως καπνοδοχοκαθαριστές. Η έκθεση σε βενζο(α)πυρένιο σε αυτές τις βιομηχανίες μπορεί να φτάσει και τα  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$  σε

αντίθεση με την έκθεση στον ατμοσφαιρικό αέρα, όπου η τυπική συγκέντρωση είναι λίγα νανογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο αέρα. Τα υψηλότερα επίπεδα έκθεσης, μέσω την αναπνοής, σε βενζο(α)πυρένιο, που έχουν αναφερθεί, έχουν μετρηθεί στην βιομηχανία παραγωγής αλουμινίου κατά την χρησιμοποίηση της διαδικασίας Soderberg. Να σημειωθεί ότι τα επίπεδα έκθεσης σε ΠΑΥ, σε μεγάλο βαθμό, εξαρτώνται από την βιομηχανία, τα εργασιακά καθήκοντα που εκτελούνται μέσα στην βιομηχανία από τον εργαζόμενο και την περίοδο έκθεσης [300].

Όσον αφορά τις επιπτώσεις των ΠΑΥ στον ανθρώπινο οργανισμό έχουν διεξαχθεί πολύ λίγες έρευνες. Παρ'όλα αυτά μπορούν από αυτές να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα [300].

Στην συνέχεια του κεφαλαίου γίνεται σύνοψη των επιπτώσεων συγκεκριμένων ΠΑΥ στον ανθρώπινο οργανισμό ανάλογα κάθε φορά με τον τρόπο έκθεσης σε αυτούς και την καρκινογόνο δράση των ΠΑΥ και μια αναφορά στον μεταβολισμό των ΠΑΥ από το ανθρώπινο σώμα.

### 4.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΑΝΑΛΟΓΩΣ ΤΗΣ ΟΔΟΥ ΕΚΘΕΣΗΣ

#### 4.3.1 ΕΚΘΕΣΗ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΑΝΑΠΝΟΗΣ

Τα συμπεράσματα μελετών που έχουν ως αντικείμενο τις επιπτώσεις που προκαλούνται στον ανθρώπινο οργανισμό ύστερα από εισπνοή ΠΑΥ δεν είναι σαφή διότι έχουν διεξαχθεί σε χώρους που είναι γνωστό ότι μεταξύ άλλων ρύπων παράγονται και ΠΑΥ. Έτσι μπορούν να βγούν συμπεράσματα μόνο για την συμβολή των ΠΑΥ στις επιπτώσεις αυτές.

Στα συμπεράσματα μελέτης που έχει διεξαχθεί σε εργοστάσιο παραγωγής ελαστικών αναφέρεται ότι οι εργαζόμενοι στο τμήμα παραγωγής υλικών παρουσίασαν έντονα βρογχοαγγειακά προσρήματα, σκιάσεις στους πνεύμονες, διάχυση του υγρού των πνευμόνων, πόνους στο στήθος, ερεθισμό στον λαιμό και βήχα [15].

Όσον αφορά τις επιπτώσεις στο ανοσοποιητικό και λεμφοαγγειακό σύστημα των ΠΑΥ στον ανθρώπινο οργανισμό μελέτη που διεξήχθη σε άρρενες εργάτες που εργάζονταν σε χυτήριο σιδήρου της Πολωνίας έδειξε ότι εκτίθεντο σε υψηλές συγκεντρώσεις φλουορανθενίου, πυρενίου, περυλενίου, βενζο(α)πυρενίου, χρυσενίου, βενζο(α)ανθρακενίου, διβενζο[a,h]ανθρακενίου και βενζο[g,h,i]περυλενίου και εμφάνισαν μειωμένα επίπεδα σε ανοσοαιμοσφαιρίνη στον ορό. Ως σημείο αναφοράς θεωρήθηκε η έκθεση σε βενζο(α)πυρένιο και έδειξε ότι οι εργάτες που δούλευαν σε φούρνους κωκ εκτίθεντο σε 0,0002-0,50 mg/m<sup>3</sup> βενζο(α)πυρενίου. Σε αυτούς τους εργάτες παρουσιάστηκε μείωση στους ορούς ανοσοαιμοσφαιρίνης IgG και IgA, τάση να μειωθεί η IgM και τάση να αυξηθεί η IgE. Να σημειωθεί ότι οι εργάτες μεταξύ άλλων είχαν εκτεθεί σε διοξείδιο του θείου και μονοξείδιο του άνθρακα και πιστεύεται ότι αυτοί οι ρύποι επηρέασαν προσθετικά [219].

Οι γενotoξικές επιπτώσεις που μπορούν να προκληθούν ύστερα από έκθεση μέσω της αναπνοής σε ΠΑΥ είναι πολύ σημαντικές για την υγεία του ανθρώπου. Ο υψηλός ρυθμός εμφάνισης καρκίνου σε γυναίκες στην πόλη Xuan Wei της Κίνας έχει συσχετιστεί με την χρήση κάρβουνου σε σπίτια χωρίς εξαερισμό αλλά όχι με την χρήση ξύλου ή άκαπνου κάρβουνου. Αυτή η μελέτη αποτίμησε τη δημιουργία τμημάτων DNA, στα οποία έχουν προσδεθεί ΠΑΥ (ΠΑΥ-DNA-προϊόντων) (PAH-DNA adducts) στον πλακούντα και στα λευκά αιμοσφαίρια (WBC) των γυναικών που χρησιμοποιούσαν κάρβουνο ή ξύλο και των γυναικών που κατοικούσαν στο Πεκίνο και χρησιμοποιούσαν φυσικό αέριο. Η ανθρώπινη έκθεση βασίστηκε στις συγκεντρώσεις του βενζο(α)πυρενίου. Οι γυναίκες στην πόλη Xuan Wei που χρησιμοποιούσαν κάρβουνο χωρίς καπνοδόχους εκτίθεντο σε μέσες συγκεντρώσεις 0,383 mg/m<sup>3</sup> βενζο(α)πυρενίου, οι γυναίκες που χρησιμοποιούσαν κάρβουνο αλλά διέθεταν καπνοδόχους εκτίθεντο σε μέσες συγκεντρώσεις 0,184 mg/m<sup>3</sup>, ενώ στις γυναίκες που χρησιμοποιούσαν φυσικό αέριο δεν ανιχνεύτηκε έκθεση στο βενζο(α)πυρένιο. Ανίχνευση PAH-DNA προϊόντων βρέθηκαν στο 58% των πλακούντων των γυναικών της πόλης Xuan Wei που χρησιμοποιούσαν κάρβουνο χωρίς να διαθέτουν καπνοδόχο, στο 47% των γυναικών που διέθεταν καπνοδόχο και στο 5 % των γυναικών του Πεκίνου που χρησιμοποιούσαν φυσικό

αέριο. Τα δείγματα των WBC ήταν θετικά σε 7 από 9 γυναίκες με σπίτια χωρίς καπνοδόχους, σε 8 από 9 γυναίκες σε σπίτια με καπνοδόχους και σε 3 από 9 γυναίκες που κατοικούσαν στο Πεκίνο. Καμία σχέση δόσης αντίδρασης δεν παρατηρήθηκε μεταξύ των συγκεντρώσεων βενζο(a)πυρενίου του αέρα και των επιπέδων των ΠΑΥ- DNA προϊόντων. Παρ' όλα αυτά κάνοντας χρήση μίας φλορίζουσας χρωματικής εργαστηριακής ανάλυσης των δειγμάτων φάνηκε η σχέση μεταξύ της ανίχνευσης των ΠΑΥ προϊόντων στον πλακούντα και των πρακτικών μαγειρικής [220].

Ούτε και στην περίπτωση της εμφάνισης καρκίνου έχει βρεθεί κάποια μελέτη που να δείχνει την εμφάνιση καρκίνου στον άνθρωπο μετά από έκθεση μέσω της αναπνοής σε κάποιον από τους 17 ΠΑΥ. Εν τούτοις υπάρχουν επιδημιολογικές μελέτες που δείχνουν αυξημένη θνησιμότητα λόγω του καρκίνου του πνεύμονα στους ανθρώπους που εκτίθενται σε εκπομπές από φούρνους που χρησιμοποιείται για καύσιμο το κώκ [221, 222, 223], σε εκπομπές προερχόμενες από επίστρωση ταρατσών με πίσσα [402]. και στο κάπνισμα [224, 225]. Καθένα από τα παραπάνω μείγματα περιέχουν βενζο(a)πυρένιο, χρυσένιο, βενζο(a)ανθρακένιο, βενζο(b) φλουορανθένιο και διβενζο[a,h]ανθρακένιο καθώς και άλλους δυνητικά καρκινογόνους ΠΑΥ και άλλες δυνητικές καρκινογόνες ενώσεις (παράγωγα των ΠΑΥ). Λόγω της ύπαρξης κι άλλων δυνητικά καρκινογόνων ενώσεων δεν μπορεί να υπολογιστεί η συνεισφορά του κάθε μεμονομένου ΠΑΥ στην συνολική καρκινογενετικότητα αυτών των μειγμάτων στους ανθρώπους, όπως προαναφέρθηκε.

Τέλος όσον αφορά την πρόκληση θανάτου σε ανθρώπους ύστερα από έκθεση σε ΠΑΥ δεν έχει βρεθεί κάποια μελέτη που να καταλήγει σε αυτό το συμπέρασμα. Παρόλα αυτά έχει παρατηρηθεί μείωση στην διάρκεια ζωής ποντικών ύστερα από έκθεση μέσω της αναπνοής σε 46,5 mg/m<sup>3</sup> βενζο(a)πυρενίου μετά από 109 εβδομάδες [226].

#### 4.3.2 ΕΚΘΕΣΗ ΜΕΣΩ ΤΟΥ ΣΤΟΜΑΤΟΣ

Όπως και στην προαναφερόμενη περίπτωση έτσι και σε αυτήν υπάρχουν πολύ λίγα δεδομένα από μελέτες που έχουν διεξαχθεί όσον αφορά τις επιπτώσεις που μπορεί να έχουν οι ΠΑΥ στον άνθρωπο. Δεν έχουν βρεθεί μελέτες που να αναφέρουν κάποιου είδους συστημικών επιπτώσεων στον άνθρωπο εκτός των γαστρεντερικών. Όσον αφορά τις γαστρεντερικές επιπτώσεις που προκαλούνται από τους ΠΑΥ στον άνθρωπο μόνο μια μελέτη αναφέρει, ότι άνθρωποι που καταναλώναν καθαρτικά που περιείχαν ανθρακένιο για μεγάλα χρονικά διαστήματα παρατηρήθηκε αύξηση συμβάντων εμφάνισης μελανωμάτων του τελικού τμήματος του παχέως εντέρου (κόλον) και του ορθού εντέρου σε σχέση με άλλους ασθενείς που δεν καταναλώναν τέτοιο είδους καθαρτικά. Παρ' όλα αυτά δεν υπήρξαν ξεκάθαρα συμπεράσματα λόγω περιορισμών της μελέτης [227]. Καμία μελέτη δεν έχει βρεθεί που να αναφέρει γενοτοξικές επιπτώσεις ύστερα από έκθεση μέσω του στόματος σε κάποιον από τους 17 ΠΑΥ. Πειράματα που έγιναν σε αρσενικούς ποντικούς και αφορούσαν την πρόσδεση συστατικών της ανθρακόπισσας στο DNA τους [403] έδειξαν υψηλά ποσοστά ΠΑΥ-προϊόντων στο DNA του πνεύμονα, ενώ σε άλλο πείραμα με παρόμοια πειραματόζωα ύστερα από χορήγηση μέσω του στόματος 10 mg/kg βενζο(a)πυρενίου παρήχθησαν γενετικές μεταλλάξεις που προσδιορίστηκαν με συγκεκριμένη χρωματική εργαστηριακή ανάλυση [228, 229]. Σε άλλο πείραμα ύστερα από χορήγηση βενζο(a)πυρενίου παρατηρήθηκαν γενετικές βλάβες στα περισσότερα από τα έμβρυα που κυοφορούνταν από ποντικούς [230].

Όσον αφορά τον καρκίνο καμία μελέτη δεν έχει βρεθεί που να αναφέρει την εμφάνιση καρκίνου στον άνθρωπο ύστερα από έκθεση σε κάποιον από τους 17 ΠΑΥ.

Σε μελέτες που έγιναν σε πειραματόζωα τα αποτελέσματα έδειξαν, ότι μετά από υψηλή μικρής διάρκειας έκθεση σε βενζο(a)ανθρακένιο παρουσιάστηκαν ηπατώματα και πνευμονικά αδενώματα χωρίς όμως να παρουσιαστούν κακοήθεις όγκοι [231]. Το 77% των ποντικών που έλαβαν μια και μόνο δόση 50 mg βενζο(a)πυρενίου εμφάνισαν ενενήντα εβδομάδες μετά την χορήγηση όγκους στους μαστούς τους [232]. Μετά από μέσης διάρκειας έκθεση ποντίκια που τους χορηγήθηκαν διαφορετικές δόσεις ακεναφθένιου σε διάρκεια 13 εβδομάδων δεν έδειξαν

ογκογένεση [233]. Σε μια άλλη μελέτη που χορηγήθηκαν διαφορετικές ποσότητες ανθρακενίου για επίσης 13 εβδομάδες, δεν παρατηρήθηκε επίσης ογκογένεση [234]. Σε μελέτη που αφορούσε την καρκινογόνο δράση του βενζο(a)ανθρακενίου, ποντίκια που τους χορηγήθηκε 1,5 mg/kg/ημέρα για 5 ημέρες μετά την θανάτωσή τους σε μέση ηλικία έδειξε, ότι το 95% παρουσίασε πνευμονικά αδενώματα, το 46% επεισόδια ηπατώματος και το 5% θηλώματα στομάχου [231]. Ύστερα από ενδογαστρικές δόσεις βενζο(a)πυρενίου σε ποντικούς φάνηκαν πνευμονικά αδενώματα και θηλώματα στομάχου [235, 236].

Τέλος η χορήγηση 0,15 mg/kg βενζο(a)πυρενίου για 5 μέρες την εβδομάδα σε ποντίκια από τους Brune et al. 1981[237] είχε σαν αποτέλεσμα να επέλθει θάνατος στα πειραματόζωα τους να νεκρωθούν ή να βρίσκονται σε κατάσταση κοντινή σε αυτήν.

### 4.3.3 ΕΚΘΕΣΗ ΜΕΣΩ ΤΟΥ ΔΕΡΜΑΤΟΣ

Μελέτες που αφορούν τις δερματικές επιπτώσεις των ΠΑΥ έχουν δείξει, ότι μείγματα καρκινογόνων ΠΑΥ δημιουργούν διαταραχές στο δέρμα ανθρώπων και ζώων, παρόλο που συγκεκριμένες επιπτώσεις έχουν αναφερθεί μόνο για το βενζο(a)πυρένιο. Αδενώδη ογκώματα έχουν αναφερθεί ύστερα από 120 δερματικές χορηγήσεις 1% βενζο(a)πυρενίου σε βενζόλιο σε ανθρώπους για πάνω από 4 μήνες [238]. Επίσης, δυσμενείς δερματικές επιπτώσεις έχουν παρατηρηθεί σε ανθρώπους που ακολουθούσαν μέσης διάρκειας δερματική έκθεση σε βενζο(a)πυρένιο και σε ασθενείς με προϋπαρχουσες δερματικές παθήσεις pemphigus vulgaris και xeroderma pigmentosum [238].

Όσον αφορά την γενετοξικότητα δεν υπάρχει καμία μελέτη όσον αφορά ανθρώπους. Σε μελέτη που έχει γίνει σε ποντίκια βρέθηκαν σημαντικά αυξημένες συχνότητες εμφάνισης κερατινοκυττάρων με μικροπυρήνες ύστερα από μια τοπική δόση βενζο(a)πυρενίου (0,5 – 500 μg/ποντίκι) ή χρυσενίου (50-1.000 μg/ποντίκι) σε αυτά [239]. Σε άλλη μελέτη χορηγήθηκαν 62,5 ή 500 μg βενζο(a)πυρενίου σε ποντίκια ([206]), τα οποία θανατώθηκαν σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα μετά την αγωγή και το DNA του δέρματος τους καθαρίστηκε και αναλύθηκε για ανίχνευση benzo[a]pyrene-7,8-diol-9,10-epoxide-DNA προϊόντων. Σε αυτήν την μελέτη διαπιστώθηκε ότι αυτά τα ΠΑΥ-DNA προϊόντα έφτασαν την μέγιστη συγκέντρωση τους 24 ώρες μετά από την αγωγή και μειώθηκαν απότομα μετά από 1 εβδομάδα.

Τέλος όσον αφορά την καρκινογόνο δράση, καμία μελέτη δεν εντοπίζει άμεση σχέση μεταξύ της δερματικής έκθεσης ανθρώπων σε κάποιον ΠΑΥ και της πρόκλησης καρκίνου. Παρόλα αυτά υπάρχουν αναφορές εμφάνισης όγκων στο δέρμα σε ανθρώπους που εκτίθεντο σε μείγματα που περιείχαν ΠΑΥ και που οδήγησαν στην υποστήριξη της δυνατότητας εμφάνισης καρκίνου στους ανθρώπους με την παλαιότερη να είναι αυτή του Pott (1775) [240] όπου ανέφερε καρκίνο του οσχέου σε εργάτες που δούλευαν ως καπνοδοκαθαριστές. Πιο πρόσφατα οι Purde και Etlin [241] ανέφεραν καρκίνο του δέρματος σε ανθρώπους που είχαν εκτεθεί μέσω του δέρματος σε κλάσματα πετρελαίου. Όμως αυτές οι αναφορές παρέχουν μόνο ενδείξεις σε σχέση με το ενδεχόμενο εμφάνισης καρκίνου στους ανθρώπους ύστερα από έκθεση σε κάποιους από τους 17 ΠΑΥ που συζητούνται στην παρούσα εργασία.

Το ανθρακένιο, το βενζο(a)πυρένιο, το χρυσένιο, το φλουορανθένιο, το φλουορένιο και το πυρένιο εξετάστηκαν ως προς την ικανότητα τους να προκαλούν την ενεργοποίηση μελανοκυττάρων μέσω τοπικής εφαρμογής σε ποντίκια για 1 ή 2 συνεχή ημέρες. Η επίδραση του βενζο(a)πυρενίου επαλήθεύθηκε ύστερα από δόσεις 20-100 μg/ποντίκι. Το χρυσένιο, το οποίο είναι ασθενές καρκινογόνο (στα ζώα), αύξησε τον αριθμό των κυττάρων που αντιδρούν θετικά στην ιστολογική εξέταση Dora (ένδειξη δημιουργίας επιθηλιακών όγκων) ύστερα από χορήγηση 50 μg ανά ποντίκι. Άλλοι ΠΑΥ όπως είναι το ανθρακένιο, το φλουορανθένιο, το φλουορένιο και το πυρένιο ΠΑΥ δηλαδή που δεν θεωρούνται καρκινογόνοι, δεν παρήγαγαν κάποια αύξηση στον αριθμό των ενεργών μελανοκυττάρων όταν χορηγήθηκε 200 μg / ποντίκι [242].

Ολοκληρωμένες μελέτες καρκινογένεσης πάνω σε πειραματόζωα έδειξαν, ότι τα μεγαλομοριακά βενζο(a)ανθρακένιο, βενζο(b)φλουορανθένιο, βενζο(k)φλουορανθένιο,

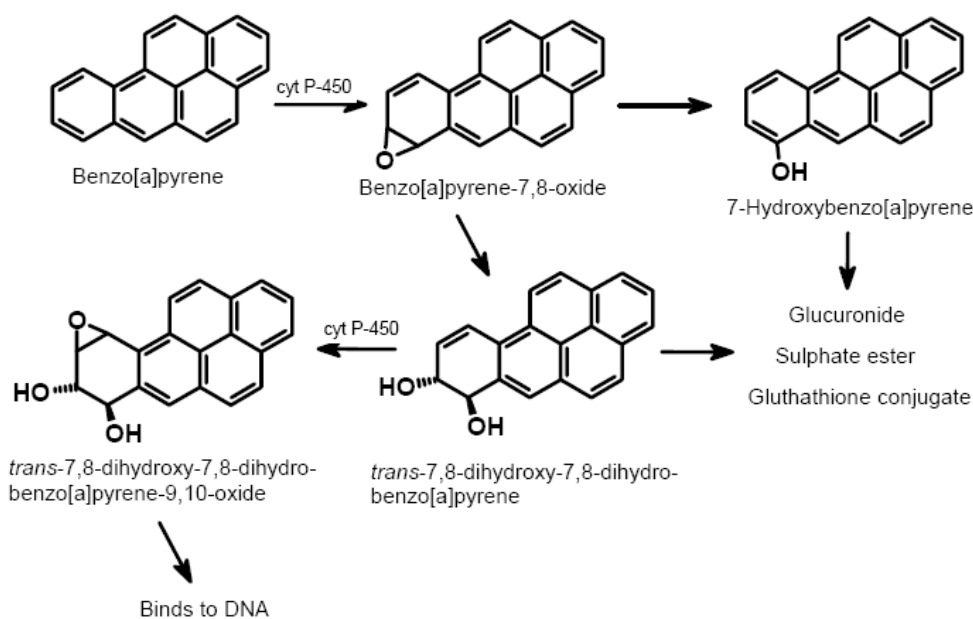
βενζο[*j*]φλουορανθένιο, βενζο(*a*)πυρένιο, χρυσένιο, διβενζο[*a,h*]ανθρακένιο και ινδένιο[1,2,3-*c,d*]πυρένιο προκαλούν όγκους στο δέρμα, δηλαδή είναι πλήρως καρκινογόνα ύστερα από μέσης διάρκειας έκθεση σε αυτά. [244, 245, 246, 247, 248, 249, 251, 252]. Τα χαμηλού μοριακού βάρους ανθρακένιο, φλουορανθένιο, φλουορένιο, φαινανθρένιο, και πυρένιο δεν δρουν σαν καρκινογόνα [243, 248, 253, 254].

#### 4.4 ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ

Το γεγονός ότι οι ΠΑΥ είναι λιπόφιλοι τους καθιστά ικανούς να διεισδύουν στις κυτταρικές μεμβράνες και να παραμένουν επ' αόριστων στο ανθρώπινο σώμα.

Οι ΠΑΥ είναι ενώσεις που δεν αντιδρούν κατευθείαν με το DNA [312]. Για να εμφανιστούν οι γενετοξικές και καρκινογενείς ιδιότητες τους απαιτείται πρώτα μεταβολική ενεργοποίηση και μετατροπή [266]. Το πρώτο βήμα για τον μεταβολισμό των ΠΑΥ εμπεριέχει την κυτταρική οξυγενάση P-450 (mixed function oxidase system and epoxide hydrolase, MFO) που σχηματίζει διάφορα εποξειδία μέσω της πρόσθεσης ενός ατόμου οξυγόνου δια μέσου ενός διπλού δεσμού [153, 290]. Τα διολ-εποξειδία του βενζολικού δακτυλίου είναι οι μεταβολίτες αυτοί που θεωρούνται υπεύθυνοι για τις αντιδράσεις με τα κυτταρικά μακρομόρια νεοπλασμάτων. Τα εποξειδία αυτά ευνοούν τις χημικές αντιδράσεις με πυρηνόφιλες ομάδες των κυττάρων (DNA, RNA, πρωτεΐνες) με αποτέλεσμα να προκαλούνται μεταλλάξεις που μπορούν να οδηγήσουν σε ογκογένεση. Το Σχήμα 4.1 απεικονίζει τα πρώτα στάδια του μεταβολισμού του βενζο(*a*)πυρενίου στο συκώτι ποντικού. Το βενζο(*a*)πυρένιο οξειδώνεται και σχηματίζει τελικά ένα βενζο(*a*)πυρένιο-διολ-εποξειδίο, το οποίο αντιδρά με το DNA. Τα εποξειδία αυτά στην συνέχεια υδρολύονται δημιουργώντας υδροξυ παράγωγα, τα οποία αποβάλλονται μέσω του γαστρεντερικού συστήματος με την μορφή θεικών και γλυκουρονικών εστέρων [290].

Οι μη καρκινογόνοι ΠΑΥ (ναφθαλένιο, ανθρακένιο, φαινανθρένιο) αποβάλλονται επίσης με τα ούρα [290]. Αξίζει να σημειωθεί ότι η υδροξυλίωση δεν καθιστά όλους τους καρκινογόνους ΠΑΥ ανενεργούς. Η παραμονή των ΠΑΥ στους διάφορους οργανισμούς ποικίλει σημαντικά. Για παράδειγμα στην περίπτωση των ποντικών βρέθηκε ότι το διβενζο(*a,h*)ανθρακένιο έχει περίοδο ημιζωής 12 εβδομάδων, ενώ το βενζο(*a*)πυρένιο 12 ημέρες [290].



Σχήμα 4.1 : Μεταβολική ενεργοποίηση του βενζο(*a*)πυρενίου, [153].

#### 4.5 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΠΑΥ

Οι ΠΑΥ μπορούν να προκαλέσουν πλήθος οικοτοξικολογικών επιπτώσεων σε όλο το φάσμα της χλωρίδας και της πανίδας ενός συστήματος, όπως είναι οι μικροοργανισμοί, τα φυτά, οι υδατινοί οργανισμοί, τα αμφίβια, τα ερπετά, τα πτηνά και τα χερσαία θηλαστικά [265]. Οι επιπτώσεις αφορούν την επιβίωση, την ανάπτυξη, τον μεταβολισμό και τον σχηματισμό όγκων στους οργανισμούς, δηλαδή, την πρόκληση οξείας τοξικότητας, αναπτυξιακής και αναπαραγωγικής τοξικότητας, κυτοτοξικότητας, γενετοξικότητας και καρκινογένεση. Παρ' όλα αυτά το βάρος της τοξικολογικής έρευνας που αφορά τους ΠΑΥ έχει δοθεί στην γενετοξικότητα και την καρκινογένεση.

Στις μελέτες που έχουν γίνει έχει καταδειχθεί η ικανότητα των ΠΑΥ να προκαλούν βλάβη στο DNA και μεταλλάξεις, οι οποίες σε κάποιες περιπτώσεις μπορεί να οδηγήσουν σε καρκινογένεση.

Οι ΠΑΥ μπορούν να αλληλεπιδράσουν και σε άλλα βήματα της διαδικασίας της καρκινογένεσης. Για παράδειγμα μπορούν να προάγουν την κυτταρική εξάπλωση των ογκοκυττάρων [265]. Σαν ομάδα, οι ΠΑΥ εμφανίζουν ποικίλη ικανότητα να προκαλέσουν καρκίνο και είναι δύσκολο να αναγνωριστούν τα δομικά χαρακτηριστικά που έχουν σχέση με την καρκινογενετική τους δράση [266]. Ωστόσο, έχει βρεθεί ότι για την καρκινογόνο δράση χρειάζονται ΠΑΥ με τουλάχιστον τέσσερις βενζοϊκούς δακτυλίους, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι όλοι οι ΠΑΥ με τέσσερις δακτυλίους είναι καρκινογόνοι. Ορισμένοι από αυτούς είναι πολύ ασθενείς από αυτήν την άποψη, την στιγμή που άλλοι ΠΑΥ συγκαταλέγονται στις περισσότερο καρκινογόνες ενώσεις που είναι γνωστές π.χ βενζο(a)πυρένιο. Οι σχέσεις δομής-δραστηριότητας καθιστώνται ακόμα πιο περίπλοκες, όταν εμφανίζεται αντικατάσταση μιας μοριακής δομής. Για παράδειγμα, παρόλο που το βενζο(a)ανθρακένιο είναι αρκετά ασθενής καρκινογόνος ένωση, παρ' όλα αυτά το 7,12-διμεθυλβενζο[a]ανθρακένιο θεωρείται ως ένα πολύ ισχυρό καρκινογόνο [266]. Επιπλέον, ορισμένα προϊόντα των ΠΑΥ που παράγονται μέσω περιβαλλοντικού μετασχηματισμού, μπορούν να αντιδράσουν απευθείας με το DNA και να προκαλέσουν μεταλλάξεις και πιθανότατα καρκίνο χωρίς να ανάγκη της μεταβολικής ενεργοποίησης μέσα στο κύτταρο [267,268]. Ο Διεθνής Οργανισμός Έρευνας για τον Καρκίνο έχει δημιουργήσει μια λίστα με ουσίες και μείγματα που κατηγοριοποιεί τις χημικές ενώσεις αναλόγως της πιθανότητας να προκαλέσουν καρκίνο στον άνθρωπο. Στον πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι ΠΑΥ που μελετώνται σε αυτήν την εργασία και την κατηγορία, στην οποία ανήκουν.

Πίνακας 4.1 : Κατηγορίες των ΠΑΥ ως προς την καρκινογενετικότητα [136].

ΟΥΣΙΑ	ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ
Ναφθαλένιο	2B
Ακεναφθένιο	3
Φλουορένιο	3
Φαιναθρένιο	3
Ανθρακένιο	3
Φλουορανθένιο	3
Πυρένιο	3
Χρυσένιο	2B
Βένζο[a]ανθρακένιο	2B
Βένζο[b]φλουορανθένιο	2B
Βένζο[k]φλουορανθένιο	2B
Βένζο[a]πυρένιο	1
Ίνδενο[1,2,3-cd]πυρένιο	2B
Διβένζο(a,h)ανθρακένιο	2A

<b>Βένζο[ghi]περυλένιο</b>	<b>3</b>
----------------------------	----------

## ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ

ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ 1 : ΚΑΡΚΙΝΟΓΟΝΟ ΓΙΑ ΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΟ

ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ 2Α : ΠΙΘΑΝΟ ΚΑΡΚΙΝΟΓΟΝΟ ΓΙΑ ΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΟ

ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ 2Β : ΕΝΔΕΧΟΜΕΝΩΣ ΚΑΡΚΙΝΟΓΟΝΟ ΓΙΑ ΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΟ

ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ 3 : ΜΗ ΤΑΞΙΝΟΜΗΜΕΝΟ ΩΣ ΚΑΡΚΙΝΟΓΟΝΟ ΓΙΑ ΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΟ

### **4.6 ΒΙΟΔΕΙΚΤΕΣ**

Οι βιοδείκτες χρησιμοποιούνται για να ταυτοποιηθεί τυχόν έκθεση σε ΠΑΥ. Οι ΠΑΥ και οι μεταβολίτες τους μπορούν να μετρηθούν στα ούρα των ατόμων που έχουν εκτεθεί σε αυτούς. Ένας μεταβολίτης που χρησιμοποιείται συχνά σαν βιοδείκτης είναι το 1-υδροξυπυρένιο. Η χρησιμότητα του ελέγχου του μεταβολίτη 1-υδροξυπυρενίου (με την βοήθεια της υγρής χρωματογραφίας) στα άτομα που έχουν εκτεθεί επαγγελματικά, είναι ότι μπορεί να προσδιοριστεί η έκθεση τους στους ΠΑΥ τους περιβάλλοντος. Ο μεταβολίτης 1-υδροξυπυρένιο έχει ανιχνευθεί στα ούρα εργατών που έχουν εκτεθεί σε ΠΑΥ (εργάτες επίστρωσης ασφάλτου, εργαζόμενοι που εκτείνονται σε εκπομπές από εξατμίσεις οχημάτων) [192, 193,194,195, 196, 197,198, 199, 200, 201], σε ασθενείς που πάσχουν από δερματοπάθειες και χορηγούνται με ανθρακόπισσα [202], σε κατοίκους πόλεων που χρησιμοποιούν το κάρβουνο σαν καύσιμη ύλη [204] και σε άλλους. Όμως, επειδή οι ΠΑΥ βρίσκονται παντού στο περιβάλλον, η ανίχνευση των μεταβολιτών τους στους ιστούς ή τα υγρά του σώματος δεν σημαίνει απαραίτητα και έκθεση σε ΠΑΥ από επικίνδυνες περιοχές αποβλήτων. Επιπροσθέτως, είναι αδύνατον να προσδιοριστεί από αυτά τα βιολογικά μέσα (βιοδείκτες) το αν υπήρξε έκθεση σε υψηλά ή χαμηλά επίπεδα ΠΑΥ ή το αν η διάρκεια της έκθεσης ήταν μικρή, μέση ή χρόνια [300].

Άλλος ένας τρόπος ανίχνευσης των ΠΑΥ στο σώμα είναι τα ΠΑΥ-DNA προϊόντα που σχηματίζουν οι ΠΑΥ και που μπορούν να μετρηθούν στους ιστούς του σώματος των ανθρώπων και των ζώων που έχουν εκτεθεί σε ΠΑΥ ή σε μείγματα που περιέχουν ΠΑΥ [205, 206, 207, 208, 209, 210,211, 212, 213, 214, 215]. Οι ΠΑΥ επίσης συνδέονται με άλλα κυτταρικά μακρομόρια, όπως είναι η αιμοσφαιρίνη, η σφαιρίνη και άλλες μεγάλες πρωτεΐνες του ορού του αίματος [216, 217,218]. Και σε αυτήν την περίπτωση αυτά τα ΠΑΥ-DNA και ΠΑΥ-πρωτεΐνο προϊόντα δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ώστε να αναγνωριστεί κάποια συγκεκριμένη πηγή ΠΑΥ. Μαζί αυτά τα παραπροϊόντα του DNA που μετρούνται μπορεί να προέρχονται και από έκθεση σε άλλες πηγές ΠΑΥ, όπως είναι τα μείγματα που περιέχουν ΠΑΥ (αργό πετρέλαιο, σύνθετα πετρελαιοκά προϊόντα, κ.α).

Ειδικά για το βενζο(a)πυρένιο υπάρχουν τρεις μέθοδοι, οι οποίες μπορούν να πάρουν τον ρόλο του βιοδείκτη για την ανίχνευση της έκθεσης σε αυτό. Αυτές οι μέθοδοι είναι α) η μεταλλαξιογένεση που παρατηρείται στα ούρα και τα κόπρανα, β) οι χρωμοσωμικές ανωμαλίες και οι συγγενείς χρωματικές αλλαγές στα περιφερικά λυμφοκύτταρα του αίματος και γ) ο σχηματισμός των ΠΑΥ- DNA προϊόντων στα περιφερειακά λεμφοκύτταρα του αίματος και στο σπυκώτι.

### **4.7 ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΤΟΞΙΚΗΣ ΙΣΟΔΥΝΑΜΙΑΣ (TEFs) ΚΑΙ ΠΑΥ**

Οι συντελεστές τοξικής ισοδυναμίας (Toxic Equivalency Factors, TEFs) περιγράφουν το βαθμό της τοξικότητας που έχει κάθε μέλος των ΠΑΥ σε σχέση με το βενζο(a)πυρένιο [255], το οποίο έχει TEF=1 και είναι επιβεβαιωμένη καρκινογόνος ένωση. Η βιολογική δραστηριότητα ενός ΠΑΥ εξαρτάται από την συγκέντρωση του στην ατμόσφαιρα αλλά και από την δομή του μορίου του π.χ ο αριθμός των δακτυλίων. Έτσι οι ΠΑΥ που η δομή τους έχει μεγάλο αριθμό αρωματικών δακτυλίων (5 ή 6) είναι περισσότερο τοξικοί σε σχέση με τους αυτούς που έχουν μικρότερο αριθμό δακτυλίων [255]. Στον παρακάτω πίνακα 4.2 παρουσιάζονται οι τιμές των TEFs για τους ΠΑΥ που αναλύονται στην παρούσα εργασία .

Πίνακας 4.2 : Συντελεστές Τοξικής Ισοδυναμίας (TEF) για ορισμένους ΠΑΥ [155].

<b>ΠΑΥ</b>	<b>TEF</b>
Ναφθαλένιο	0,001
Ασenaφθένιο	0,001
Ασenaφθυλένιο	0,001
Φλουορένιο	0,001
Φλουορανθένιο	0,001
Φαινανθρένιο	0,001
Πυρένιο	0,001
Χρυσένιο	0,01
Ανθρακένιο	0,01
Βενζο(a)πυρένιο	1
Βενζο(a)ανθρακένιο	0,1
Βενζο(b)φλουορανθένιο	0,1
Βενζο(k)φλουορανθένιο	0,1
Ινδενο [1,2,3-c,d]πυρένιο	0,1
Βενζο(g,h,i)περυλένιο	0,01
Διβενζο(a,h)ανθρακένιο	5



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5**

### **ΤΡΟΠΟΙ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗΣ ΤΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΑΠΟ ΠΑΥ ΣΤΗΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ**

#### **5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Σε γενικές γραμμές η αντιρρυπαντική τεχνολογία που χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση των ΠΑΥ από τα αερολύματα που προκύπτουν από διάφορες διεργασίες στην βιομηχανία μοιάζει με την αντίστοιχη τεχνολογία που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο των αιωρούμενων σωματιδίων. Αυτό οφείλεται στο ότι οι περισσότεροι ΠΑΥ βρίσκονται σχεδόν εξ'ολοκλήρου σε σωματιδιακή μορφή. Όσον αφορά τις εκπομπές από την οικιακή χρήση συσκευών καύσης δίνεται μεγάλη σημασία στην βελτιστοποίηση της καύσης και στην ενημέρωση και ευαισθητοποίηση του καταναλωτή. Στις εκπομπές που προκαλούνται από την χρήση των οχημάτων δίνεται μεγάλη σημασία στην τεχνολογική εξέλιξη των κινητήρων, στην χρήση καταλυτών και στην αυστηρότερη θέσπιση ορίων για τους συγκεκριμένους ρύπους.

#### **5.2 Βιομηχανικές Εκπομπές**

##### **5.2.1 Πρωτογενής παραγωγή αλουμινίου και παραγωγή άνθρακα και γραφίτη**

Στην πρωτογενή παραγωγή αλουμινίου και στην παραγωγή άνθρακα και γραφίτη χρησιμοποιούνται τεχνικές που δεν απομακρύνουν απευθείας τους ΠΑΥ αλλά εκμεταλλεύονται την τάση των ΠΑΥ να προσκολλώνται στα αιωρούμενα σωματίδια. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η απομάκρυνση των ΠΑΥ με έμμεσο τρόπο. Οι τεχνικές και οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται στις συγκεκριμένες διεργασίες είναι ο συνδυασμός της ξηρής προσρόφησης με την απομάκρυνση της σκόνης, οι πύργοι έκπλυσης, ο συνδυασμός της συμπίκνωσης των πτητικών υδρογονανθράκων και της χρήσης των ηλεκτροστατικών φίλτρων και οι καυστήρες φλόγας αερίων εκπομπών.

Η ξηρή προσρόφηση και ο συνδυασμός της με την απομάκρυνση της σκόνης χρησιμοποιούνται για να προσροφώνται τα όξινα αέρια και τα μεταλλικά ή οργανικά μείγματα στην επιφάνεια ενός ξηρού προσροφητικού μέσου, όπως είναι η αλουμίνα, η σκόνη κωκ και ο ασβέστης [143]. Οι ΠΑΥ τείνουν να προσκολλώνται στα σωματίδια, τα οποία μπορούν να απομακρυνθούν από την καπνοδόχο με κλασσικές μεθόδους μείωσης της σκόνης (π.χ σακκόφιλτρα). Πολλές φορές, πριν την προσρόφηση τα καυσαέρια απαιτούν προεργασία με πύργους προετοιμασίας ή ηλεκτροστατικά φίλτρα [143].

Οι πύργοι έκπλυσης κυρίως χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση του διοξειδίου του θείου αλλά, επίσης, μειώνουν τις εκπομπές των αιωρούμενων σωματιδίων και με αυτόν τον τρόπο και τις συγκεντρώσεις σε ΠΑΥ. Στην βιομηχανία αλουμινίου οι πύργοι έκπλυσης γενικά χρησιμοποιούνται συνδυαστικά με τους ξηρούς προσροφητές (π.χ γύψος) [143]. Υπάρχει μεγάλη ποικιλία από απορροφητικά υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν μέσα έκπλυσης. Το πιο κοινό είναι το βιομηχανικό νερό, το νερό της θάλασσας, όπως επίσης και το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) ή το ανθρακικό νάτριο (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) [143]. Τα παράπροϊόντα αυτής της διαδικασίας είναι τα υγρά απόβλητα ή γύψος τα οποία κι αυτά απαιτούν πρόσθετη ενέργεια για να καθαριστούν ή να προεπεξεργαστούν έτσι ώστε να διατεθούν [140].

Οι πτητικοί υδρογονάνθρακες που εκπέμπονται κατά την ξήρανση των ανόδων μπορούν να συμπυκνωθούν και τα συμπυκνωμένα σωματίδια μπορούν να απομακρυνθούν από τα καυσαέρια μέσω κλασσικών μεθόδων απομάκρυνσης της σκόνης (σακκόφιλτρα, ηλεκτροστατικά φίλτρα) [143]. Αφού οι ΠΑΥ τείνουν να προσκολληθούν στα συμπυκνωμένα σωματίδια υδρογονανθράκων μειώνονται και οι εκπομπές τους. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ως προεργασία του αερολύματος προτού φτάσει σε επόμενα επίπεδα απομάκρυνσης [143].

Τέλος, οι καυστήρες φλόγας αερίων εκπομπών καταστρέφουν τα οργανικά μείγματα μέσω της θερμικής οξείδωσης, παράγοντας σκόνη, διοξείδιο του άνθρακα, νερό, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> και άλλα υπολείμματα καύσης [143].

Όσον αφορά την αποτελεσματικότητα αυτών των μεθόδων αν συνδυαστούν όλες μαζί σε γενικές γραμμές μπορούν να επιφέρουν μια μείωση των εκπομπών, έτσι ώστε η εξερχόμενη συγκέντρωση σωματιδίων να είναι μικρότερη των 200 μg/Nm<sup>3</sup> [143]

### 5.2.2 Αποτεφρωτήρες

Στην περίπτωση των αποτεφρωτήρων χρησιμοποιούνται οι τεχνικές της προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα ή άλλα αντιδραστήρια, της προσρόφησης σε στατικές κλίνες, τα αναγωγικά καταλυτικά συστήματα SCR (Selective Catalytic Reduction), τα καταλυτικά σακκόφιλτρα και τα ηλεκτροστατικά φίλτρα [141].

Στην περίπτωση της προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα ή σε άλλα αντιδραστήρια, ο ενεργός άνθρακας εγχύεται μέσα στην ροή των καυσαερίων είτε μόνος του είτε σε συνδυασμό με γύψο ή αλκαλικό αντιδραστήριο ανθρακικού νατρίου. Το εγχύσιμο αλκαλικό αντιδραστήριο, τα προϊόντα της αντίδρασης και ο άνθρακας συλλέγονται στο κάτω μέρος του ρεύματος χρησιμοποιώντας σακκόφιλτρα ή άλλον εξοπλισμό συλλογής σκόνης όπως τα ηλεκτροστατικά φίλτρα [141].

Στην προσρόφηση με στατικές κλίνες χρησιμοποιούνται τα φίλτρα με μετακινούμενη κλίνη που περιέχουν ενεργό κωκ. Αυτή η τεχνολογία εφαρμόζεται ως δευτερεύουσα διαδικασία καθαρισμού για αερολύματα που προέρχονται από αποτεφρωτήρες αστικών απορριμάτων και αποτεφρωτήρες επικίνδυνων αποβλήτων και είναι ικανή να διαχειρίζεται εξαιρετικά μικρές συγκεντρώσεις ρύπων με υψηλή αποτελεσματικότητα [141].

Τα αναγωγικά καταλυτικά συστήματα SCR κατά κύριο λόγο χρησιμοποιούνται για την μείωση των NO<sub>x</sub> μετατρέποντας τα σε N<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O. Λόγω της αναγωγικής κατάλυσης μπορούν μεταξύ άλλων να μειωθούν και οι εκπομπές των ΠΑΥ. Γενικά, τα SCR χρησιμοποιούνται μετά την αρχική απομάκρυνση της σκόνης από τα αερολύματα [141].

Τα καταλυτικά σακκόφιλτρα είναι είτε διαποτισμένα από έναν καταλύτη είτε κατά την παραγωγή των ινών τους, ο καταλύτης έχει αναμειχθεί με το οργανικό υλικό. Αέριοι οργανικοί ρυπαντές μπορούν να αντιδράσουν χημικά και να μετατραπούν σε λιγότερο ρυπογόνα ή ακίνδυνα προϊόντα πάνω στον καταλύτη παρά να προσροφηθούν στον άνθρακα. Για την καταλυτική μετατροπή είναι απαραίτητη μια ελάχιστη θερμοκρασία του αερίου που εισέρχεται για να διασφαλιστεί η αποτελεσματική καταστροφή και απομάκρυνση των ρυπαντών [141].

Τα ηλεκτροστατικά φίλτρα που έχουν αναλυθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση, κυρίως, των σωματιδιακών ΠΑΥ.

### 5.2.3 Εργοστάσια παραγωγής ενέργειας

Συστήματα όπως το αναγωγικό, καταλυτικό σύστημα SCR, ο υγρός και ξηρός καθαρισμός σε συστήματα έκπλυσης ή προσρόφησης των αερολυμάτων, τα ηλεκτροστατικά φίλτρα, οι κυκλώνες και τα σακκόφιλτρα χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο στα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας [364]

### 5.2.4 Εργαστάσια παραγωγής κωκ

Η πιο κοινή μέθοδος που χρησιμοποιείται στην επεξεργασία των υγρών απόβλητων από λέβητες παραγωγής κωκ είναι η βιολογική επεξεργασία με ενεργή ιλύ [143]. Οι ΠΑΥ ως όχι ιδιαίτερα αποικοδομήσιμοι απομακρύνονται μερικώς με προσρόφηση στην ενεργή ιλύ.

Επιπροσθέτως, μπορεί να υπάρξει προεπεξεργασία των υγρών απόβλητων με απομάκρυνση της πίσσας [143]. Η πίσσα απομακρύνεται από τα υγρά απόβλητα που περιέχουν κάρβουνο πριν την βιολογική επεξεργασία διότι η παρουσία των ΠΑΥ μπορεί να δράσει

ανασταλτικά στην βιολογική διαδικασία λόγω των πιθανών τοξικών επιπτώσεων που μπορεί να προκαλέσουν στους μικροοργανισμούς της ενεργής λάσπης. Η πίσσα απομακρύνεται προσθέτοντας χημικά πήξης και στη συνέχεια ο διαχωρισμός πραγματοποιείται με βαρυντική καθίζηση ή φυγοκέντρηση που ακολουθείται από φιλτράρισμα [143].

### 5.2.5 Εκπομπές από Οικιακές Συσκευές Καύσης

Η μείωση των εκπομπών από οικιακές συσκευές καύσης βασίζεται σε τέσσερις βασικούς άξονες. Στην βελτιστοποίηση της τεχνολογίας καύσης, στην ενημέρωση του χρήστη / χειριστή σχετικά με την ορθολογική χρήση και τις νέες τεχνολογικές επιτεύξεις, στην βελτίωση ή αντικατάσταση του καυσίμου που χρησιμοποιείται και στην θέσπιση και βελτίωση των ρυθμιστικών πράξεων και προδιαγραφών [364].

Οι συνθήκες βέλτιστης καύσης για να υπάρξουν θα πρέπει οι συσκευές που χρησιμοποιούνται να είναι υψηλής ποιότητας και σχεδιασμού. Αν δεν υπάρχει δυνατότητα αλλαγής των παλιών συστημάτων καύσης στους παλιούς λέβητες μπορεί να γίνει προσθήκη δεξαμενών συσσώρευσης νερού, χρήση κεραμικών προσθηκών και σφαιρικών καυστήρων [139].

Τα δημόσια προγράμματα ενημέρωσης θα πρέπει να ενημερώνουν για την σωστή χρήση της οικιακής θέρμανσης και ιδιαίτερα των θερμοστρών που χρησιμοποιούν για καύσιμο υλικό το ξύλο ενώ θα πρέπει να ενθαρρύνεται η χρήση μόνο ανεπεξέργαστου ξύλου [139].

Εκτός της βελτιστοποίησης της καύσης άλλος ένας άμεσος παράγοντας μείωσης των εκπομπών των ΠΑΥ από την οικιακή καύση είναι η αλλαγή του καυσίμου με αέριο ή άλλο καύσιμο που δεν παράγει αιωρούμενα σωματίδια καπνού [142].

Τέλος θέτοντας οριακές τιμές στο μονοξειδίο του άνθρακα (CO) και τους ολικούς άνθρακες (THCs) θα έχει σαν αποτέλεσμα την ταυτόχρονη μείωση των εκπομπών των ΠΑΥ. Επίσης η εφαρμογή ποιοτικών προδιαγραφών και περαιτέρω εναρμόνιση με Ευρωπαϊκά πρότυπα για μικρές συσκευές καύσης στερεών καυσίμων είναι πρακτικές που θα συμβάλλουν προς την κατεύθυνση της μείωσης των εκπομπών [139].

### 5.2.6 Εκπομπές από τα οχήματα

Στον χώρο της παραγωγής αυτοκινήτων και εν γένει οχημάτων παίζει σημαντικό ρόλο η τεχνολογία. Η τροποποίηση των κινητήρων για να επιτευχθεί τελειότερη καύση και η προσθήκη συστημάτων επεξεργασίας των καυσαερίων της εξάτμισης συμβάλουν στην μείωση των αιωρούμενων σωματιδίων [139]. Οι νεότερες μηχανές με ηλεκτρονικούς εγκέφαλους προσφέρουν μεγαλύτερη ευελιξία στον έλεγχο των εκπομπών. Οι τεχνολογίες ελέγχου εκπομπών όπως είναι το τούρμπο και το ιντερκούλερ και η βελτιωμένη κατασκευή κινητήρων έτσι ώστε να μειώνεται η κατανάλωση λαδιών μειώνουν και την ποσότητα των αιωρούμενων σωματιδίων που εκπέμπουν [139]. Για τους πετρελαιοκινητήρες η χρήση οξειδωτικών καταλυτών σε συνδυασμό με ένα φίλτρο σωματιδίων ή οι παγίδες σωματιδίων είναι αποτελεσματικά μέσα για την μείωση των εκπομπών ΠΑΥ, ενώ εξελιγμένες συμπεριφορές εκκίνησης του αυτοκινήτου μειώνει τις οργανικές εκπομπές και τους σωματιδιακούς ρύπους [139].

Απο την άλλη πλευρά οι αυστηρότερες προδιαγραφές για τα καύσιμα κίνησης και η τροποποίηση τους βοηθούν προς την κατεύθυνση της μείωσης των εκπομπών [139]. Χαμηλότερο ποσοστό σε θείο στα καύσιμα μειώνει τις σωματιδιακές εκπομπές και αυξάνει την αποτελεσματικότητα της μετατροπής των οξειδωτικών καταλυτών, ενώ η μείωση της περιεκτικότητας των μειγμάτων αρωματικών υδρογονανθράκων μειώνει τον σχηματισμό και τις εκπομπές ΠΑΥ [139].

Θέτοντας όρια εκπομπών για τους υδρογονάνθρακες και τα αιωρούμενα σωματίδια από τα οχήματα έχει σαν αποτέλεσμα να μειωθούν οι εκπομπές ΠΑΥ [139].

Τέλος η ευαισθητοποίηση του καταναλωτή είναι εξίσου σημαντική με τα παραπάνω που αναφερθηκαν. Θα πρέπει να γίνει κατανοητό από τους καταναλωτές ότι οι περιοδικοί έλεγχοι στις σωματιδιακές εκπομπές και στην αποτελεσματικότητα των καταλυτικών μετατροπέων των οχημάτων τους είναι τρόποι για να συμβάλουν κι αυτοί από την πλευρά τους στην καλυτέρευση της ατμόσφαιρας των αστικών κέντρων [139].

### **5.2.7 Εκπομπές από την Επεξεργασία Ξύλου**

Οι τεχνικές μείωσης των εκπομπών από την επεξεργασία του ξύλου επικεντρώνεται στην βελτιστοποίηση των συνθηκών αποθήκευσης του και στην χρήση συντηρητικών με χαμηλότερο ποσοστό σε ΠΑΥ [139].

Οι συνθήκες αποθήκευσης πρέπει να εμποδίζουν την ρύπανση του εδάφους και του νερού. Οι αποθηκευτικοί χώροι πρέπει να είναι αδιαπέραστοι από την βροχή, να διαθέτουν κάλυμμα οροφής, ενώ το ρυπασμένο νερό να επαναχρησιμοποιείται για τις διαδικασίες εμποτισμού. Τα ξύλα με υψηλή θερμοκρασία που βρίσκονται στα εργοστάσια εμποτισμού πρέπει να ψυχραίνονται κατά 30 °C πριν την μεταφορά στους αποθηκευτικούς χώρους[ 139].

Η χρήση συντηρητικών της ξυλείας με χαμηλότερο ποσοστό σε ΠΑΥ, όπως τροποποιημένο κρεσόλιο μειώνει τις εκπομπές τόσο των πτητικών όσο και των μη πτητικών ΠΑΥ [139].

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6** **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Ο προσδιορισμός των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων στα αιωρούμενα σωματίδια περιλαμβάνει δύο στάδια:

1. Δειγματοληψία
2. Εργαστηριακή ανάλυση

Στο στάδιο της δειγματοληψίας πραγματοποιήθηκε η συλλογή των αιωρούμενων σωματιδίων πάνω σε φίλτρο (διηθητικό μέσο), ενώ στο δεύτερο στάδιο πραγματοποιήθηκε η διαδικασία της χημικής ανάλυσης που περιελάμβανε την προετοιμασία του δείγματος (εκχύλιση του φίλτρου) και την ανάλυση με την αέρια χρωματογραφία για να ταυτοποιηθούν οι ενώσεις και να ποσοτικοποιηθούν οι συγκεντρώσεις.

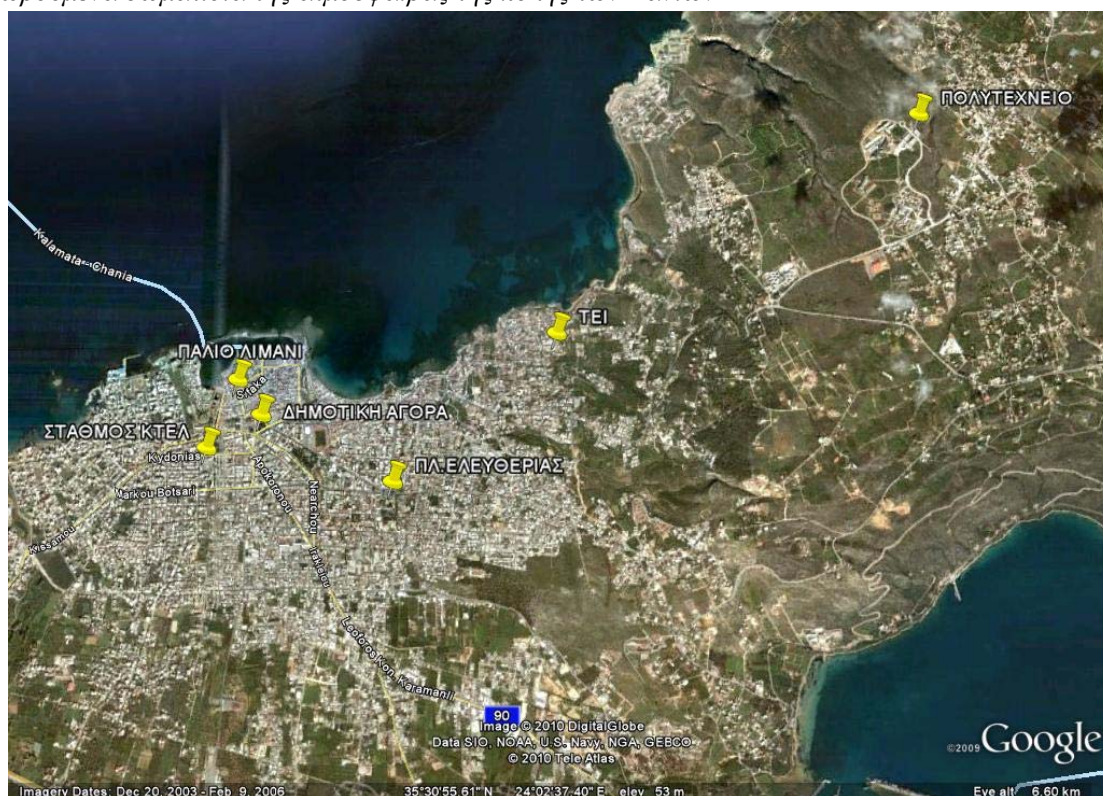
### **6.2 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ**

Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των ΠΑΥ στα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας της πόλης των Χανίων στο επίπεδο της κυκλοφορίας των αυτοκινήτων και των ανθρώπων πραγματοποιήθηκαν 12 δειγματοληψίες, εκ των οποίων οι 8 στο κέντρο της πόλης, σε δρόμους αυξημένης κυκλοφορίας (σε 4 διαφορετικά σημεία δειγματοληψίας), 2 σε περιφερειακή περιοχή 1 km μακριά από σημαντικές πηγές εκπομπής (ΤΕΙ Κρήτης) που θεωρείται ότι μετρά τιμές αστικού υποβάθρου και 2 σε προαστιακή περιοχή (Πολυτεχνείο Κρήτης, Ακρωτήρι). Τα έξι διαφορετικά σημεία δειγματοληψίας φαίνονται στο Σχήμα 6.1 και αναφέρονται ως ακολούθως στην συνέχεια : 1) Παλιό Ενετικό λιμάνι, 2) Σταθμός υπεραστικών λεωφορείων, 3) Πλατεία Αγοράς, 4) Πλατεία Ελευθερίας, 5) ΤΕΙ Κρήτης, 6) Πολυτεχνείο Κρήτης. Εκτός των προαναφερθέντων 12 δειγματοληψιών (2 ανά σημείο δειγματοληψίας) πραγματοποιήθηκαν 2 επιπλέον δοκιμαστικές διεγματοληψίες για βελτιστοποίηση της διαδικασίας. Ο δειγματολήπτης βρισκόταν σε ύψος 1,2 m από το επίπεδο του δρόμου για να αποφευχθεί η άμεση γειννίαση του με το έδαφος, ενώ ο δειγματολήπτης βρισκόταν σε ύψος 7 m από το επίπεδο του δρόμου στην δειγματοληψία που έγινε στο ΤΕΙ για την μέτρηση των συγκεντρώσεων του αστικού υποβάθρου. Σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας, εκτός αυτού στο αστικό υπόβαθρο, επιλέχθηκε η τοποθέτηση του δειγματοληπτή παραπλεύρως των δρόμων στο επίπεδο της ανθρώπινης έκθεσης.

Οι δειγματοληψίες διήρκεσαν 12 ώρες η καθεμία, διάρκεια που θεωρείται ικανοποιητική ώστε να επιτευχθεί όγκος δείγματος μεγαλύτερος από 300 m<sup>3</sup>, όγκος που θεωρείται το ελάχιστο επιτρεπτό από την EPA [299] αλλά και από βιβλιογραφικές αναφορές που αναφέρουν ότι για να ανιχνευθεί 1 ng/m<sup>3</sup> ΠΑΥ απαιτείται δειγματοληψία τουλάχιστον 100-200 m<sup>3</sup> αέρα [399]. Το μεγαλύτερο μέρος των δειγματοληψιών πραγματοποιήθηκαν κατά τους μήνες Νοέμβριο και Δεκέμβριο του 2005, ενώ μία συγκριτική δειγματοληψία έγινε τον Ιούλιο του 2006.

Όλες οι δειγματοληψίες έγιναν με ένα δειγματολήπτη μεγάλου όγκου (GT2200 Tripod Sampler, Andersen Instruments Inc., Georgia, USA), ο οποίος έχει ροή αέρα ίση με 1,4 m<sup>3</sup>/min.

Τα αιωρούμενα σωματίδια συλλέχθηκαν σε φίλτρα κατασκευασμένα από υαλονήματα και φυλαχτήκαν σε πλαστικά σακουλάκια μέχρι την ημέρα της ανάλυσης σε μέρος μακριά από ήλιο και υγρασία, στους 21 °C.



Σχήμα 6.1 : Σημεία δειγματοληψίας (Παλιο Ενετικό λιμάνι, Σταθμός υπεραστικών λεωφορείων, Πλατεία Αγοράς, Πλατεία Ελευθερίας, ΤΕΙ Κρήτης, Πολυτεχνείο Κρήτης)

### 6.3 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΜΕΤΕΩΡΟΛΟΓΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

Τα μετεωρολογικά δεδομένα (Πίνακας 6.1) συλλέχθηκαν από τον μετεωρολογικό σταθμό του ΤΕΙ Κρήτης με την βοήθεια του προσωπικού του εργαστηρίου Ανανεώσιμων Ενεργειακών Τεχνολογιών και από την Εθνική Μετεωρολογική Υπηρεσία. Κατόπιν ακολούθησε στατιστική επεξεργασία ώστε να προκύψουν το θερμοκρασιακό εύρος καθώς και οι μέσες τιμές της θερμοκρασίας, της ταχύτητας του ανέμου και της σχετικής υγρασίας για το χρονικό διάστημα, στο οποίο πραγματοποιήθηκαν οι δειγματοληψίες.

Πίνακας 6.1 : Μετεωρολογικές συνθήκες κατά την διάρκεια των δειγματοληψιών.

Ημερ/νια	Θερμοκρασιακό Εύρος (°C)	Μέση Θερμοκρασία (°C)	Μέση ταχύτητα Ανέμου (m/s)	Μέση σχετική Υγρασία (%)	Σημείο Δειγματοληψίας
28-29/9/2005	21-25	22,5	1,8	77,6	ΤΕΙ Κρήτης (24ωρη)
2/11/2005	13-20	18,2	1,4	69,7	Παλιό Ενετικό λιμάνι
8/11/2005	14-18	16,6	2,2	70,1	Πλατεία Ελευθερίας
10/11/2005	13-17	15,1	2,1	68	Σταθμός υπεραστικών λεωφορείων
30/11/2005	15-20	17,7	1,8	64,8	Πολυτεχνείο Κρήτης

1/12/2005	15-24	21,1	0,8	54,8	Πλ. Αγοράς
2/12/2005	18-29	24	2,3	51,9	Σταθμός υπεραστικών λεωφορείων
3/12/2005	14-20	17	7,2	61,3	ΤΕΙ Κρήτης
6/12/2005	14-20	17,6	1,7	59,7	Πλατεία Ελευθερίας
7/12/2005	14-19	17,4	1,5	63,8	Πολυτεχνείο Κρήτης
8/12/2005	15-21	17,9	1,5	71,1	Πλατεία Αγοράς
12/12/2005	14-16	14,9	3,2	81,2	Παλιο Ενετικό λμάνι
11/07/2006	22-24	23,58	2,17	76,7	ΤΕΙ Κρήτης

#### 6.4 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Η εργαστηριακή ανάλυση χωρίζεται σε 3 στάδια:

1. Προετοιμασία – Εκχύλιση
2. Ανάλυση με αέρια χρωματογραφία – ταυτοποίηση των ενώσεων
3. Ποσοτικός προσδιορισμός των ενώσεων

##### Προετοιμασία – Εκχύλιση

Σε πρώτη φάση κόπηκε το ¼ του φίλτρου σε λωρίδες (διαστάσεις 11 cm \* 9 cm) και τοποθετήθηκε σε rygex μπουκάλια των 250 ml . Κατόπιν, προστέθηκαν, με μικροσύριγγα, 60 μl από το διάλυμα ανάκτησης που περιείχε d<sub>10</sub>-phenanthrene, d<sub>10</sub>-pyrene and d<sub>12</sub>-perylene (τελική συγκέντρωση 3.3 ng/μL έκαστο) (εταιρεία Ehrenstorfer, Germany) και 20 μl n-εξαδεκάνιο (τελική συγκέντρωση 10 ng/μL). Εν συνεχεία, ακολούθησε η διαδικασία της εκχύλισης όπου το δείγμα εκχυλίστηκε με 60 ml κυκλοεξανίου υψηλής καθαρότητας (Riedel-de-Haen, Germany) σε λουτρό υπερήχων (Branson Ultrasonics Corporation, Connecticut, USA) για 30 λεπτά. Μετά το πέρας των 30 λεπτών το εκχύλισμα φιλτραρίστηκε μέσα από χωνί που περιείχε ηθμό και κατέληξε σε σφαιρική φιάλη, η οποία οδηγήθηκε σε περιστροφικό εξατμιστήρα κενού (rotary evaporator) με υδατόλουτρο 45 °C όπου εκεί μειώθηκε ο όγκος του και έφτασε τα 800 μl.

Από το τελικό εκχύλισμα ελήφθη όγκος 100 μl, προστέθηκαν 10 μl 1-χλωροοκταδεκάνιου (τελική συγκέντρωση 10,5 ng/μl), το οποίο λειτούργησε ως εσωτερικό πρότυπο, και τοποθετήθηκε σε ειδικό γυάλινο δοχείο (vial) όπου και σφραγίστηκε. Αυτή η διαδικασία επαναλήφθηκε για κάθε δείγμα και η τοποθέτηση των τελικών εκχυλισμάτων έγινε σε διαφορετικά vials. Η αποθήκευση των vials έγινε σε κατάψυξη θερμοκρασίας -20 °C μέχρι την ανάλυση τους.

##### Ανάλυση με αέρια χρωματογραφία – Ταυτοποίηση των ενώσεων

Η ταυτοποίηση των οργανικών ενώσεων έγινε με τη βοήθεια των φασμάτων που ελήφθησαν για τους ΠΑΥ από το σύστημα αέριου χρωματογράφου-φασματογράφου μάζας (GC-MS). Πιο συγκεκριμένα η ταυτοποίηση έγινε βάσει του χρόνου έκλουσης των ενώσεων από την τριχοειδή στήλη και τη σχετική θέση των κορυφών ως προς τις γειτονικές τους, σε

συνδυασμό με τα φάσματα πρότυπων διαλυμάτων. Στο GC-MS εφαρμόστηκε η μέθοδος των επιλεγμένων ιόντων (Selected Ion Monitoring – SIM), στην οποία επιλέγεται η ανίχνευση ορισμένων μόνο ιόντων, χαρακτηριστικών των ενώσεων που εξετάζονται. Ο αέριος χρωματογράφος που χρησιμοποιήθηκε (FISONS Instruments GC 8000 series –MD 800). Η εισαγωγή των δειγμάτων έγινε με τη μέθοδο της θερμής βελόνας σε κατάσταση splitless. Η τεχνική αυτή επιτυγχάνει καλύτερους διαχωρισμούς κορυφών. Για το διαχωρισμό των μελών χρησιμοποιήθηκε τριχοειδής στήλη (G & W scientific DB-5MS ) που κατέληγε απ'ευθείας στην πηγή ιόντων. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε το Ήλιο (He) σε πίεση 8 psi.

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα ήταν το ακόλουθο. Η αρχική θερμοκρασία των 70 °C αυξάνοταν με ρυθμό 10 °C/min μέχρι τους 150 °C και στη συνέχεια με ρυθμό 5 °C/min έως τους 290 °C όπου παρέμενε για 30 min. Οι θερμοκρασίες του θαλάμου εισαγωγής (όπου γίνεται η αεριοποίηση του υγρού δείγματος), καθώς και του ανιχνευτή μάζας παρέμεναν σταθερές στους 270 και 290 °C αντίστοιχα. Στο GC-FID χρησιμοποιήθηκε ανάλογο θερμοκρασιακό πρόγραμμα, ενώ ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε το υδρογόνο.

### Ποσοτικός προσδιορισμός των ενώσεων

Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με τη μέθοδο του εσωτερικού προτύπου (IS ή Internal Standard). Ως εσωτερικό πρότυπο όπως αναφέρθηκε και παραπάνω χρησιμοποιήθηκε το 1-χλωροοκταδεκάνιο.

Αρχικά υπολογίστηκε ο σχετικός συντελεστής απόκρισης (RRF ή Relative Response Factor) της καθεμιάς ημιπτητικής οργανικής ένωσης ως προς το αντίστοιχο εσωτερικό πρότυπο για το πρότυπο διάλυμα. Χρησιμοποιήθηκε ο ακόλουθος υπολογισμός :

$$RRF_i = (A_{IS} \cdot N_i) / (A_i \cdot N_{IS})$$

Όπου,

A : η αντίστοιχη επιφάνεια από την ολοκλήρωση της αντίστοιχης κορυφής στο φάσμα  
N : η αντίστοιχη ποσότητα του εσωτερικού προτύπου (IS) και της ένωσης (i).

Στη συνέχεια υπολογίστηκε η ποσότητα της ημιπτητικής ένωσης από τον τύπο:

$$C_i = A_i N_{IS} RRF_i / A_{IS}$$

Για την περίπτωση των ενώσεων που δεν περιέχονταν στο διάλυμα RRF έγινε χρήση του μέσου όρου των RRF των ενώσεων με παρόμοιο μοριακό βάρος.

### **6.5 ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΥΦΛΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ**

Παράλληλα με την ανάλυση των δειγμάτων στο εργαστήριο αναλύθηκε κι ένα τυφλό δείγμα (blank). Το δείγμα αυτό ήταν ένα φίλτρο, το οποίο ήταν αχρησιμοποίητο. Με την ανάλυση αυτού του δείγματος εξακριβώνονται τυχόν επιμολύνσεις που υπάρχουν στα φίλτρα εξ αιτίας της σύνθεσης τους καθώς και πιθανές μεταβολές στην συγκέντρωση των εξεταζόμενων ρύπων κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης και ανάλυσης τους [377].

Η ανάλυση του τυφλού δείγματος έδειξε χαμηλές συγκεντρώσεις των ΠΑΥ.

Παρακάτω φαίνονται οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στο τυφλό δείγμα.

Πίνακας 6.2 : Συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στο τυφλό δείγμα

Μέλος ΠΑΥ	Συγκέντρωση (ng/μl)
ACY	0,0121
ACE	0,0056
FLU	0,0483
PHE	0,1251
ANT	0,0202
FLA	0,0000



PYR	0,0238
CHR	0,0064
B(a)A	0,0119
B(b)F	0,0000
B(k)F	0,0082
B(a)P	0,0000
I(cd)P	0,0140
B(ghi)P	0,0133
DB(ah)A	0,0000
<b>ΣΥΝΟΛΟ</b>	<b>0,289</b>

## 6.6 ΧΩΡΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Για την χωρική παρουσίαση των αποτελεσμάτων, δημιουργήθηκαν 15 θεματικοί χάρτες της πόλης των Χανίων, ένας για κάθε ένωση ΠΑΥ που μελετήθηκε. Σε κάθε θεματικό χάρτη απεικονίστηκαν τα 6 σημεία δειγματοληψίας και οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις του ΠΑΥ κατά περίπτωση. Οι χάρτες δημιουργήθηκαν με το πρόγραμμα ArcGIS (ArcView 9.0) (της εταιρείας ESRI) και χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος παρεμβολής « Kriging » μέσω της προέκτασης (extension) Spatial Analyst.

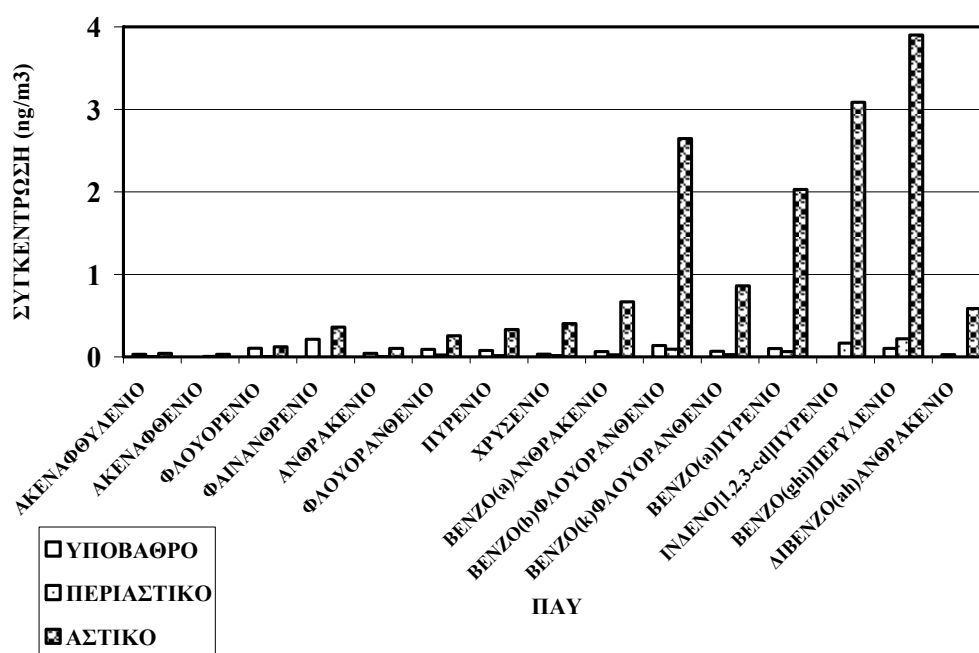
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 7.1 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Συνολικά συλλέχθηκαν προς χημική ανάλυση 13 δείγματα (2 δείγματα ανά σημείο δειγματοληψίας και ένα επιπλέον δείγμα, προερχόμενο από 24ωρη δειγματοληψία, συμπληρωματικό στο σημείο του ΤΕΙ Κρήτης). Όλα τα δείγματα έδωσαν πληροφορίες για τα επίπεδα των ΠΑΥ.

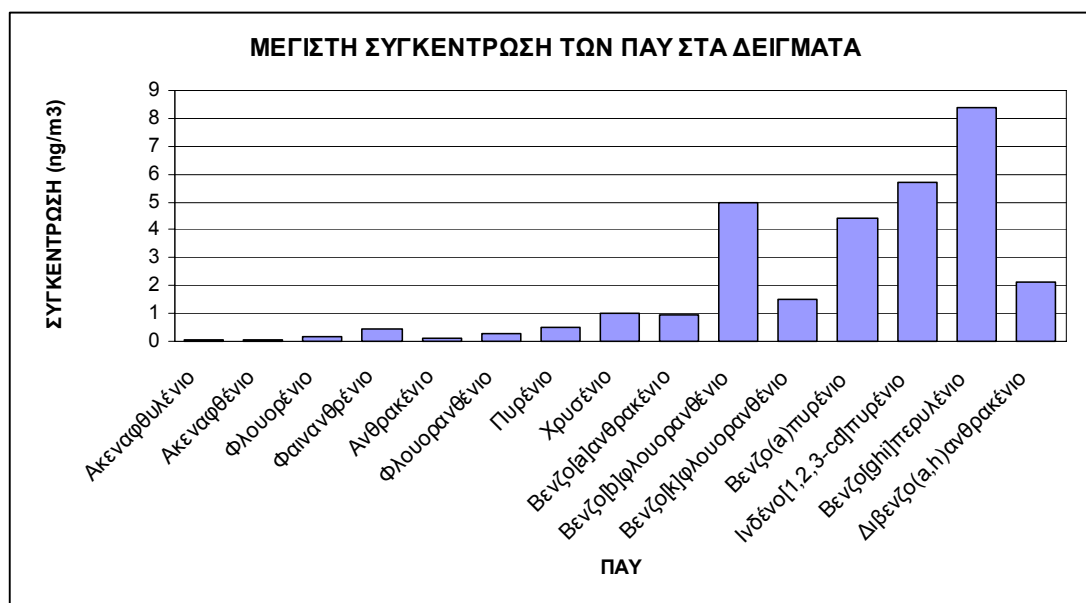
Στα σχήματα 7.1-7.4 παρουσιάζονται οι συνολικές συγκεντρώσεις των ΠΑΥ αναλόγως του περιβάλλοντος, στο οποίο μετρήθηκαν. Επίσης παρουσιάζονται αναλυτικά για κάθε μέλος των ΠΑΥ τα αποτελέσματα ανά σημείο δειγματοληψίας και ανα δείγμα στην παράγραφο 7.2.

#### ΜΕΣΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΠΑΥ



Σχήμα 7.1 Συνολικές μέσες συγκεντρώσεις των ΠΑΥ.

Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς και στο Σχήμα 7.1 στο αστικό περιβάλλον οι υψηλού ως επί το πλείστον μοριακού βάρους ΠΑΥ (Βενζο(ghi)περυλένιο, Ινδένο[1,2,3-cd]πυρένιο, Βενζο(a)πυρένιο, Βενζο(b)φλουορανθένιο) παρουσιάζουν τις υψηλότερες μέσες συγκεντρώσεις. Στο περιαστικό περιβάλλον παρομοίως εμφανίζουν την υψηλότερη τιμή τα βενζο(ghi)περυλένιο, ινδένο(cd)πυρένιο, βενζο(b)φλουορανθένιο και βενζο(a)πυρένιο, παρόλο που οι μετρηθείσες συγκεντρώσεις είναι πολύ μικρότερες συγκριτικά. Αντίθετα στο αστικό υπόβαθρο την υψηλότερη τιμή εμφανίζει ένας χαμηλού μοριακού βάρους ΠΑΥ το φαινανθρένιο και ακολουθούν τα βενζο(b)φλουορανθένιο και φλουορένιο.



Σχήμα 7.2: Συνολικές μέγιστες συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στα δείγματα.



Σχήμα 7.3 Συνολικές ελάχιστες συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στα δείγματα.

Την μέγιστη συγκέντρωση στα δείγματα εμφανίζει το βενζο(ghi)περυλένιο ( $8,390 \text{ ng/m}^3$ ) και ακολουθούν τα ινδένο[1,2,3-cd]πυρένιο ( $5,684 \text{ ng/m}^3$ ) και βενζο(b)φλουορανθένιο ( $4,958 \text{ ng/m}^3$ ), ενώ οι ΠΑΥ με την χαμηλότερη συγκέντρωση είναι τα ακεναφθυλένιο και ακεναφθένιο.

Όσον αφορά την συνολική συγκέντρωση των ΠΑΥ στα δείγματα (Σχήμα 7.4), όπως ήταν αναμενόμενο, οι υψηλότερες συνολικές συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν στα σημεία που βρίσκονται στο αστικό περιβάλλον. Η υψηλότερη συνολική συγκέντρωση βρέθηκε στην Πλατεία Αγοράς, όπου το σύνολο των ΠΑΥ στην πρώτη δειγματοληψία ήταν  $28,5 \text{ ng/m}^3$  και στην δεύτερη  $9,1 \text{ ng/m}^3$  (μέσος όρος  $18,8 \text{ ng/m}^3$ ). Αντίθετα, η μικρότερη συνολική συγκέντρωση βρέθηκε στο σημείο δειγματοληψίας του ΤΕΙ Κρήτης (αστικό υπόβαθρο) με μέσο όρο  $1,25 \text{ ng/m}^3$ . Σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας (εκτός της Πλατείας της Αγοράς) παρατηρείται μικρή απόκλιση μεταξύ των 2 διαφορετικών μετρήσεων. Στο σημείο

δειγματοληψίας στην Πλατεία Αγοράς παρατηρείται μεγάλη απόκλιση λόγω της αιφνίδιας απογευματινής βροχόπτωσης κατά την 2<sup>η</sup> δειγματοληψία, η οποία μείωσε τα επίπεδα των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα.



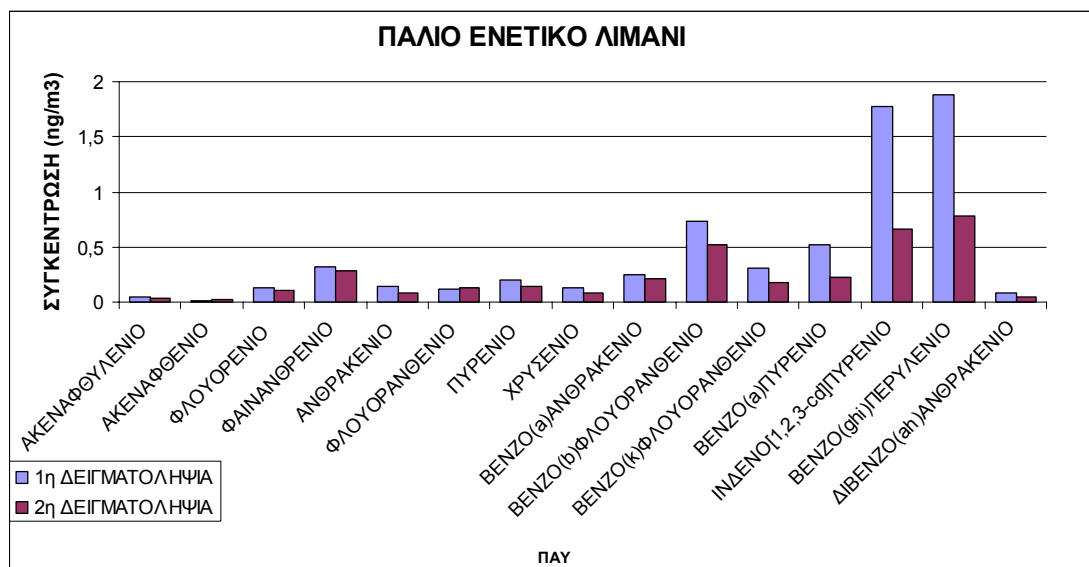
Σχήμα 7.4: Συνολική συγκέντρωση των ΠΑΥ ανα δειγματοληψία.

## 7.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑ ΣΗΜΕΙΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

Στην συνέχεια στα σχήματα 7.5 έως 7.11 παρουσιάζονται συγκριτικά οι μετρηθείσες συγκεντρώσεις κάθε πολυκυκλικού αρωματικού υδρογονάνθρακα ξεχωριστά ανά σημείο δειγματοληψίας.

**1<sup>ο</sup> Σημείο Δειγματοληψίας (Παλιό Ενετικό λιμάνι) :** Η πρώτη δειγματοληψία στο Παλιό Ενετικό λιμάνι της πόλης πραγματοποιήθηκε την Τετάρτη 02 Νοεμβρίου του 2005 μεταξύ 09-00 π.μ και 21.00 μ.μ. Την ημέρα της δειγματοληψίας επικρατούσαν πυκνές νεφώσεις, η μέση θερμοκρασία κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας ήταν 18,2 °C, η μέση ταχύτητα του ανέμου 1,4 m/s και η σχετική υγρασία 69,7 %. Η επαναληπτική δειγματοληψία έγινε την Δευτέρα 12 Δεκεμβρίου του 2005 μεταξύ 07.50 πμ και 19.50 μμ. όπου επίσης επικρατούσαν νεφώσεις ενώ η μέση θερμοκρασία ήταν 14,9 °C, η μέση ταχύτητα του ανέμου 3,2 m/s και η σχετική υγρασία 81,2 %. Η κίνηση των οχημάτων δεν ήταν αυξημένη διότι και τις δύο ημέρες ήταν κλειστά τα εμπορικά μαγαζιά τις απογευματινές ώρες. Στο Σχήμα 7.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις δειγματοληψίες.

Παρατηρώντας το σχήμα βλέπουμε ότι δεν εμφανίζονται μεγάλες διαφοροποιήσεις μεταξύ των συγκεντρώσεων των ΠΑΥ στις 2 δειγματοληψίες εξαιρουμένων των ινδένιο[1,2,3-cd]πυρενίου και βενζο(ghi)περυλενίου. Οι ελαφρά χαμηλότερες τιμές κατά την 2<sup>η</sup> δειγματοληψία μπορεί να οφείλονται προφανώς στην υψηλότερη σχετική υγρασία, η οποία πιθανότατα οδήγησε στην απομάκρυνση μέρους των σωματιδίων λόγω συμπύκνωσης υδρατμών και κατακάθισης στο έδαφος.

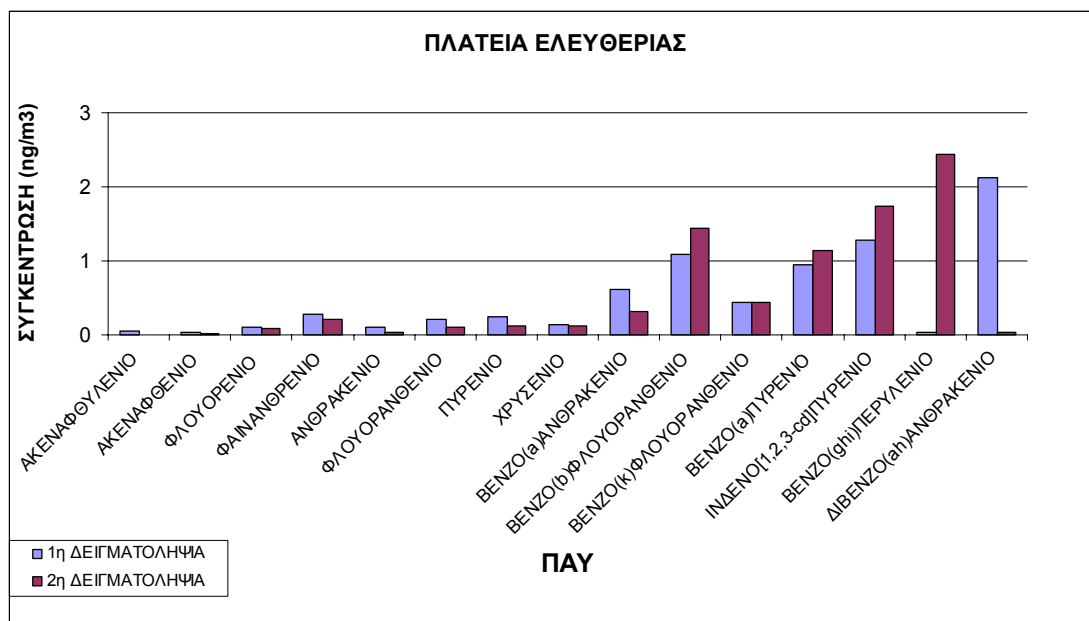


Σχήμα 7.5: Συγκέντρωσεις των ΠΑΥ στα δείγματα από το Παλιό Ενετικό λιμάνι.

Τα ινδENO[1,2,3-cd]πυρένιο και βενζο(ghi)περυλένιο παρουσιάζουν και τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στις δύο δειγματοληψίες. Στην 1<sup>η</sup> δειγματοληψία το βενζο(ghi)περυλένιο έχει συγκέντρωση 1,883 ng/m<sup>3</sup> και ακολουθεί το ινδENO[1,2,3-cd]πυρένιο με 1,777 ng/m<sup>3</sup> ενώ στην δεύτερη 0,785 ng/m<sup>3</sup> και 0,660 ng/m<sup>3</sup>, αντίστοιχα. Η χαμηλότερη τιμή ήταν του ακεναφθενίου με 0,014 ng/m<sup>3</sup> και 0,0244 ng/m<sup>3</sup>, αντίστοιχα.

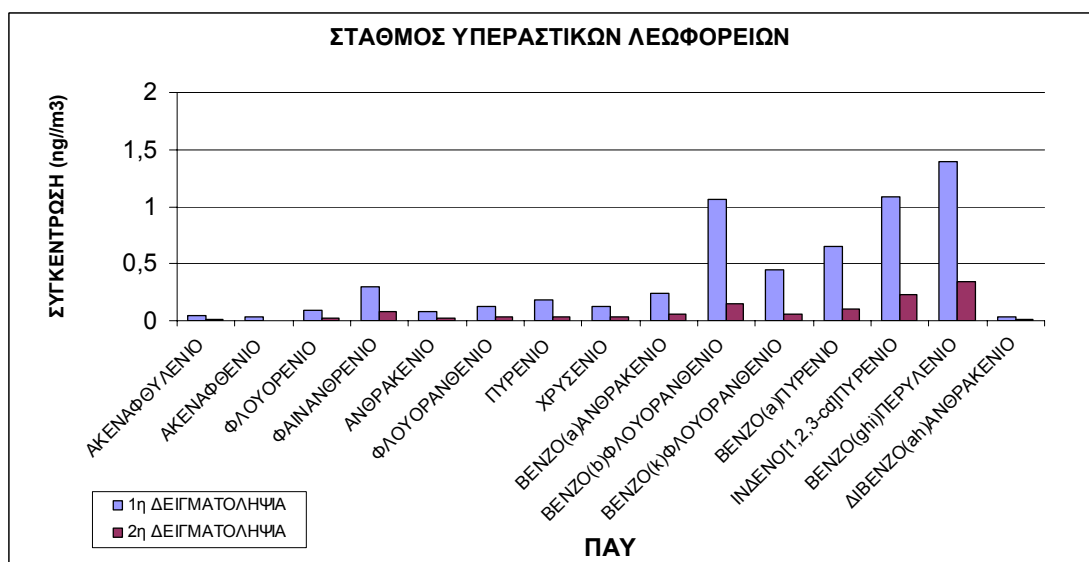
**2<sup>ο</sup> σημείο δειγματοληψίας (Πλατεία Ελευθερίας) :** Η πρώτη δειγματοληψία στην Πλατεία Ελευθερίας πραγματοποιήθηκε την Τρίτη 08 Νοεμβρίου του 2005 μεταξύ 08.35 πμ και 20.35 μμ. Κατά την διάρκεια της ημέρας ο καιρός ήταν αίθριος με ηλιοφάνεια, η μέση τιμή της θερμοκρασίας ήταν 16,6 °C, η μέση ταχύτητα του ανέμου 2,2 m/s και η σχετική υγρασία 70,1%. Η δεύτερη δειγματοληψία έγινε επίσης ημέρα Τρίτη, στις 06 Δεκεμβρίου του 2005, μεταξύ 09.20 πμ και 21.20 μμ. Ο καιρός εκείνης της ημέρας ήταν επίσης αίθριος με ηλιοφάνεια με μέση θερμοκρασία 17,6 °C, μέση ταχύτητα ανέμου 1,7 m/s και σχετική υγρασία στο 59,7 %. Αυτό το σημείο δειγματοληψίας επιλέχθηκε γιατί είναι μία από τις 3 κεντρικές πλατείες της πόλης και συνδέει το κέντρο της με τους γειτονικούς δήμους του νομού. Στο Σχήμα 7.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις δειγματοληψίες.

Σε αυτό το σημείο δειγματοληψίας οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ ήταν ελαφρώς αυξημένες σε σχέση με το Παλιό Ενετικό λιμάνι και οι ΠΑΥ που είχαν την μεγαλύτερη απόκλιση μεταξύ τους ήταν τα βενζο(ghi)περυλένιο και διβενζο(ah)ανθρακένιο. Οι μετεωρολογικές συνθήκες ήταν παρόμοιες και δεν φάνηκε να επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις. Στην πρώτη δειγματοληψία την μέγιστη συγκέντρωση εμφάνισαν το διβενζο(ah)ανθρακένιο με 2,129 ng/m<sup>3</sup> και το ινδENO[1,2,3-cd]πυρένιο με 1,289 ng/m<sup>3</sup> και στην δεύτερη το βενζο(ghi)περυλένιο με 2,439 ng/m<sup>3</sup> και το ινδENO[1,2,3-cd]πυρένιο με 1,742 ng/m<sup>3</sup>. Οι χαμηλότερες τιμές κυμάνθηκαν στα 0,030 ng/m<sup>3</sup> για το βενζο(ghi)περυλένιο στην πρώτη δειγματοληψία και 0,018 ng/m<sup>3</sup> για το ακεναφθένιο στην δεύτερη δειγματοληψία.



Σχήμα 7.6: Συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στα δείγματα από την Πλ. Ελευθερίας.

**3<sup>ο</sup> σημείο δειγματοληψίας (Σταθμός Υπεραστικών Λεωφορείων) :** Το 3<sup>ο</sup> σημείο δειγματοληψίας ήταν ο σταθμός των Υπεραστικών λεωφορείων, όπου η πρώτη δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε την Πέμπτη 10 Νοεμβρίου του 2005 μεταξύ 08.00 πμ και 20.00 μμ και ακολούθησε η επαναληπτική της την Παρασκευή 02 Δεκεμβρίου του 2005 μεταξύ 08.30 πμ και 20.30 μμ. Κατά την διάρκεια της 1<sup>ης</sup> δειγματοληψίας η μέση θερμοκρασία ήταν 15,1 °C, η μέση ταχύτητα του ανέμου 2,1 m/s και η σχετική υγρασία 68%, ενώ επικρατούσε συννεφιά. Κατά την διάρκεια της 2<sup>ης</sup> δειγματοληψίας η μέση θερμοκρασία ήταν 24 °C, η μέση ταχύτητα του ανέμου 2,3 m/s και η σχετική υγρασία 51,9%, ενώ επικρατούσε επίσης συννεφιά. Στον σταθμό πραγματοποιήθηκαν και τις 2 ημέρες δειγματοληψίας τα δρομολόγια σύμφωνα με το πρόγραμμα του Σταθμού. Στο Σχήμα 7.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις δειγματοληψίες.

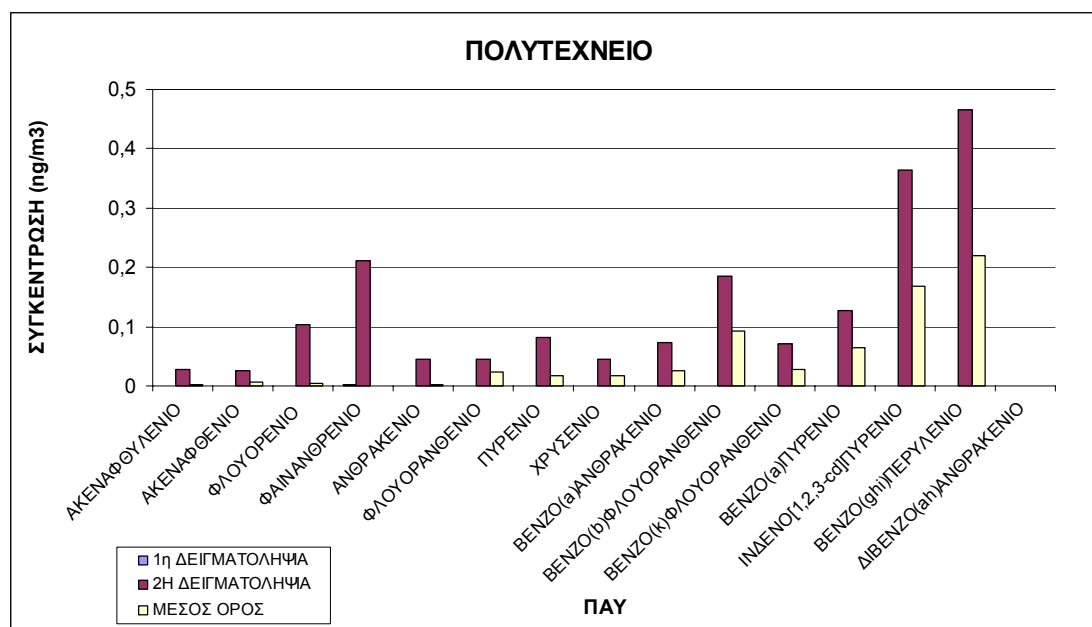


Σχήμα 7.7: Συγκέντρωσεις των ΠΑΥ στα δείγματα από τον Σταθμό των Υπεραστικών λεωφορείων.

Οι συγκεντρώσεις των δύο δειγμάτων εμφάνισαν απόκλιση μεταξύ τους. Στη δεύτερη δειγματοληψία, όπου η μέση θερμοκρασία ήταν 9 °C μετρήθηκαν χαμηλότερες συγκεντρώσεις

στους σωματιδιακούς ΠΑΥ συγκριτικά με την πρώτη. Η απόκλιση αυτή μπορεί να οφείλεται στην μεγαλύτερη εξάτμιση των ΠΑΥ λόγω της υψηλότερης θερμοκρασίας κατά την 2<sup>η</sup> δειγματοληψία. Στο Σταθμό των Υπεραστικών λεωφορείων το βενζο(ghi)περυλένιο εμφάνισε τις υψηλότερες τιμές και στις δύο δειγματοληψίες με 1,392 ng/m<sup>3</sup> και 0,342 ng/m<sup>3</sup> αντίστοιχα, ενώ ακολουθούν τα ινδENO(cd)πυρένιο και βένζο(b)φλουορανθένιο με μικρή διαφορά. Την μικρότερη συγκέντρωση εμφάνισε και σε αυτό το σημείο δειγματοληψίας το ακεναφθένιο με 0,033 ng/m<sup>3</sup> και 0,006 ng/m<sup>3</sup>, αντίστοιχα.

**4<sup>ο</sup> σημείο δειγματοληψίας (Πολυτεχνείο Κρήτης) :** Οι δειγματοληψίες στο Πολυτεχνείο Κρήτης (προαστιακή περιοχή Κουνουπιδιανών) έγιναν με διαφορά 8 ημερών και συγκεκριμένα η 1<sup>η</sup> έγινε την Τετάρτη 30 Νοεμβρίου του 2005 μεταξύ 08.25 π.μ και 20.25 μ.μ και η επαναληπτική δειγματοληψία την Πέμπτη 07 Δεκεμβρίου 2005 μεταξύ 08.10 π.μ και 20.10 μ.μ. Οι μετεωρολογικές συνθήκες που επικρατούσαν την ημέρα της 1<sup>η</sup> δειγματοληψίας ήταν : ηλιοφάνεια και μέση θερμοκρασία 17,7 °C, μέση ταχύτητα ανέμου 1,8 m/s, και σχετική υγρασία 64,8% και της δεύτερης ημέρας: ηλιοφάνεια και μέση θερμοκρασία 17,4 °C, μέση ταχύτητα ανέμου 1,5 m/s, και σχετική υγρασία 63,8%. Στο Σχήμα 7.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις δειγματοληψίες.

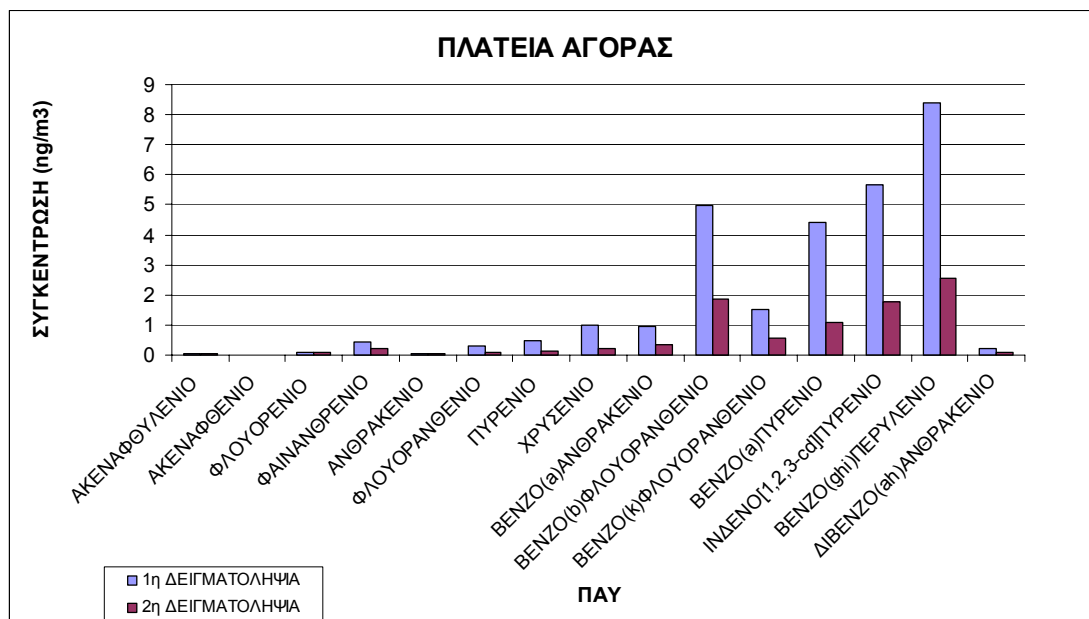


Σχήμα 7.8: Συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στα δείγματα από τον χώρο του Πολυτεχνείου

Στην περιοχή του Πολυτεχνείου Κρήτης, όπως αναμενόταν, δεν βρέθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις των ΠΑΥ. Παρ'όλο που ο άξονας των y είναι σε κλίμακα από 0 - 0,5 δεν διακρίνονται οι συγκεντρώσεις της 1<sup>ης</sup> δειγματοληψίας. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις στην 2<sup>η</sup> δειγματοληψία ήταν των βενζο(ghi)περυλενίου (0,466 ng/m<sup>3</sup>), ινδENO[1,2,3-cd]πυρενίου (0,364 ng/m<sup>3</sup>) και φαινανθρενίου (0,211 ng/m<sup>3</sup>). Παρόλο που οι μετεωρολογικές συνθήκες ήταν παρόμοιες στις δύο δειγματοληψίες παρατηρούνται αποκλίσεις στις συγκεντρώσεις των ΠΑΥ ανάμεσα στις δειγματοληψίες.

**5<sup>ο</sup> σημείο δειγματοληψίας (Πλατεία Αγοράς) :** Η πρώτη δειγματοληψία στην Πλατεία Αγοράς πραγματοποιήθηκε την Πέμπτη 01 Δεκεμβρίου του 2005 μεταξύ 07.50 π.μ και 19.50 μ.μ και η επαναληπτική της την Πέμπτη 08 Δεκεμβρίου του 2005 μεταξύ 08.10 π.μ και 20.10 μ.μ. Οι μετεωρολογικές συνθήκες κατά την διάρκεια της 1<sup>ης</sup> δειγματοληψίας ήταν : ηλιοφάνεια, μέση θερμοκρασία 21,1 °C, μέση ταχύτητα ανέμου 0,8 m/s και σχετική υγρασία 54,8 % ενώ κατά την διάρκεια της 2<sup>ης</sup> δειγματοληψίας προέκυψε βροχόπτωση τις απογευματινές ώρες και η μέση θερμοκρασία ήταν 17,9 °C, η μέση ταχύτητα ανέμου 1,5 m/s

και η σχετική υγρασία 71,1 %. Η Πλατεία Αγοράς βρίσκεται στο κέντρο της πόλης και είναι η περιοχή με την υψηλότερη κυκλοφορία αυτοκινήτων. Στο Σχήμα 7.9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις δειγματοληψίες.



Σχήμα 7.9: Συγκέντρωσεις των ΠΑΥ στα δείγματα από την Πλατεία Αγοράς.

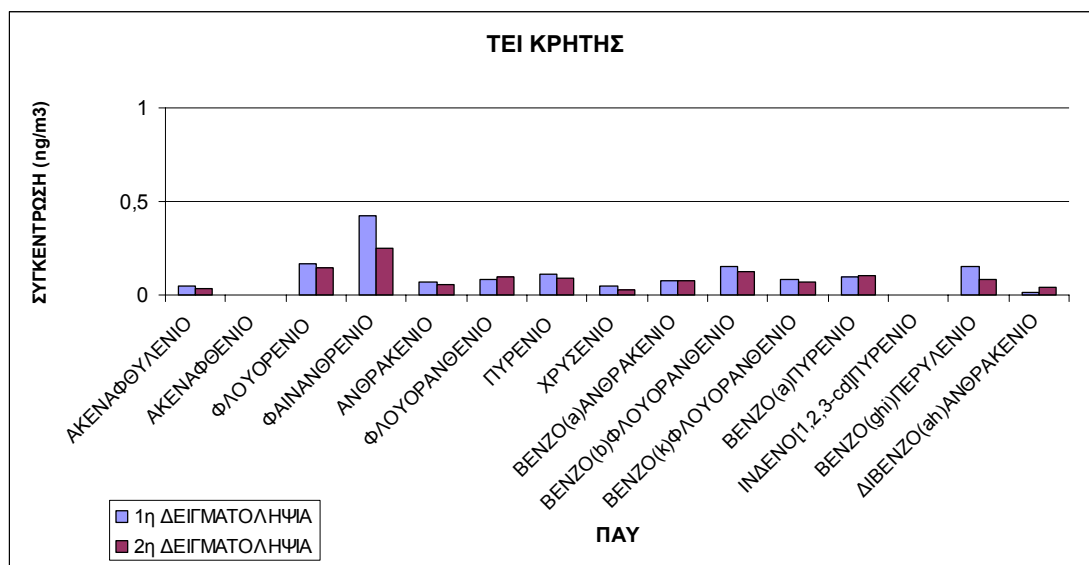
Οι συγκεντρώσεις αναμένονταν να είναι παρόμοιου μεγέθους λόγω του σταθερού όγκου οχημάτων που διέρχονται από το σημείο καθημερινά. Κοιτάζοντας όμως το σχήμα 7.9 παρατηρούμε μεγάλη απόκλιση στις συγκεντρώσεις των ΠΑΥ μεταξύ των 2 δειγματοληψιών. Το γεγονός αυτό οφείλεται πιθανόν στην βροχόπτωση που προέκυψε τις απογευματινές ώρες της 2<sup>ης</sup> ημέρας δειγματοληψίας και οδήγησε σε απομάκρυνση των σωματιδίων που περιείχαν ΠΑΥ από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Έτσι ενώ στην πρώτη δειγματοληψία το βένζο(ghi)περυλένιο είχε την υψηλότερη τιμή ίση με 8,390 ng/m<sup>3</sup>, στην δεύτερη είχε την τιμή 2,536 ng/m<sup>3</sup>. Ακολουθούν τα ινδένιο(cd)πυρένιο, βενζο(b)φλουορανθένιο και βενζο(a)πυρένιο. Άξια παρατήρησης είναι και η συγκέντρωση του βενζο(a)πυρενίου στην 1<sup>η</sup> δειγματοληψία που υπερβαίνει σχεδόν 4 φορές την οριακή συγκέντρωση που έχει θέση η Ε.Ε (1 ng/m<sup>3</sup>). Όσον αφορά τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις το ακεναφθένιο είχε μηδενική συγκέντρωση στην 1<sup>η</sup> δειγματοληψία και στην 2<sup>η</sup> 0,0193 ng/m<sup>3</sup>.

**6<sup>ο</sup> σημείο δειγματοληψίας (ΤΕΙ Κρήτης) :** Στο ΤΕΙ Κρήτης έγιναν οι μετρήσεις για τις συγκεντρώσεις των ρύπων στο αστικό υπόβαθρο. Η πρώτη δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε την Τετάρτη 03 Δεκεμβρίου του 2005 και οι μετεωρολογικές συνθήκες που επικρατούσαν ήταν ηλιοφάνεια, μέση θερμοκρασία 17 °C, μέση ταχύτητα ανέμου 7,2 m/s και σχετική υγρασία 61,3 %. Την Τρίτη 11 Ιουλίου του 2006 πραγματοποιήθηκε η δεύτερη δειγματοληψία και οι μετεωρολογικές συνθήκες ήταν οι εξής : ηλιοφάνεια, μέση θερμοκρασία 23,6 °C, μέση ταχύτητα ανέμου 2,17 m/s και σχετική υγρασία 76,7 %. Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις δειγματοληψίες.

Οι συγκεντρώσεις εδώ όπως και στο Πολυτεχνείο Κρήτης, ήταν πολύ χαμηλότερες σε σχέση με τα σημεία δειγματοληψίας που βρίσκονταν στο κέντρο. Επίσης παρουσιάζουν μια τελείως διαφορετική κατανομή. Οι μεγάλοι μοριακού βάρους ενώσεις έχουν συγκεντρώσεις αντίστοιχες αυτών των μικρού μοριακού βάρους. Οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ είναι παρόμοιες για όλες τις ενώσεις στην 2<sup>η</sup> δειγματοληψία γεγονός που καταδεικνύει ότι δεν υπήρξαν απώλειες από την αποθήκευση του φίλτρου της 1<sup>ης</sup> δειγματοληψίας. Παρότι οι δειγματοληψίες έγιναν σε διαφορετικές εποχές και αναμένονταν χαμηλότερες συγκεντρώσεις στο δείγμα του

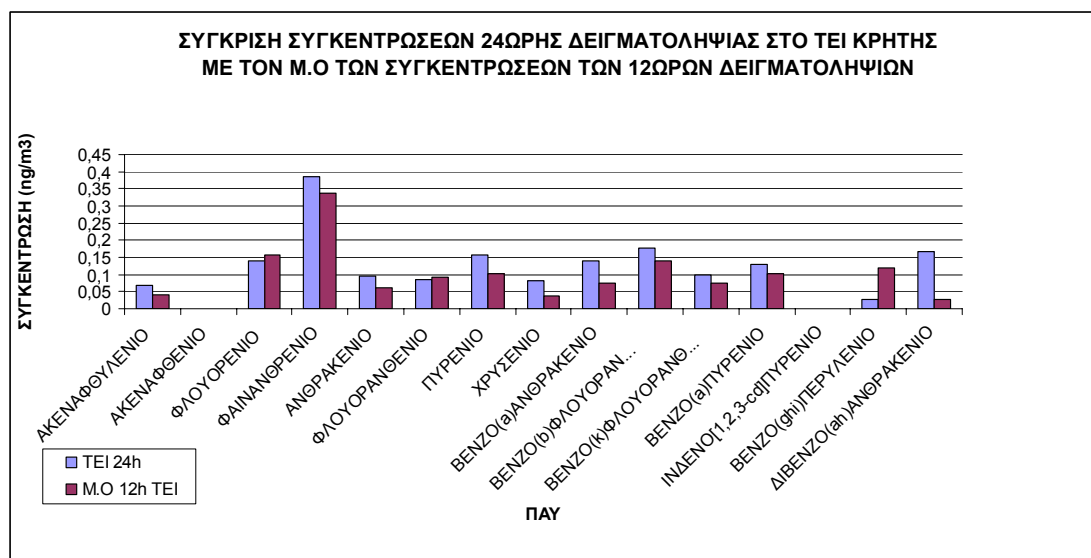


Ιουλίου, τα αποτελέσματα είναι συγκρίσιμα. Στο ΤΕΙ Κρήτης τις υψηλότερες συγκεντρώσεις εμφάνισε και στις 2 δειγματοληψίες το φαινανθρένιο με 0,427 ng/m<sup>3</sup> και 0,250 ng/m<sup>3</sup>.



Σχήμα 7.10: Συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στα δείγματα από τον προαύλιο χώρο του ΤΕΙ.

Στο ίδιο σημείο δειγματοληψίας πραγματοποιήθηκε επίσης μία 24-ωρη δειγματοληψία στις 28 και 29 Οκτωβρίου 2005 με σκοπό να συγκριθεί με τις υπόλοιπες 12-ωρες. Κατά την συγκεκριμένη ημέρα η μέση θερμοκρασία ήταν 22,5°C, η μέση ταχύτητα ανέμου ήταν 7,2 m/s και η σχετική υγρασία 61,3%. Στο σχήμα 7.11 παρουσιάζονται συγκριτικά τα αποτελέσματα της 24-ωρης δειγματοληψίας και του μέσου όρου των δύο 12-ωρων δειγματοληψιών.

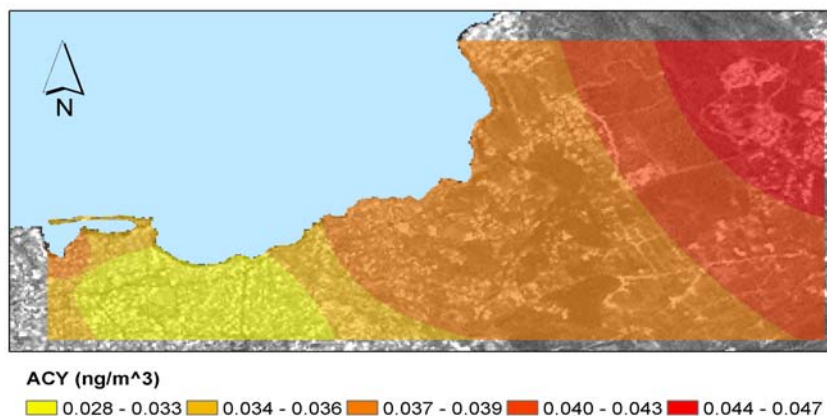


Σχήμα 7.11: Σύγκριση των συγκεντρώσεων των ΠΑΥ της 24-ωρης δειγματοληψίας με τον μέσο όρο των αντίστοιχων συγκεντρώσεων των δύο 12-ωρων δειγματοληψιών στο ΤΕΙ Κρήτης.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 7.11, οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ της 24ώρης δειγματοληψίας είναι στα περισσότερα ελαφρά υψηλότερες από τον μέσο όρο των αντίστοιχων συγκεντρώσεων των δύο 12-ωρων δειγματοληψιών. Αυτή η μικρή διαφορά στις συγκεντρώσεις που πιθανότατα οφείλεται στην μεγαλύτερη διάρκεια της δειγματοληψίας, δείχνει ότι οι 12-ωρες δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν σε όλες τις υπόλοιπες μετρήσεις ήταν επαρκείς.

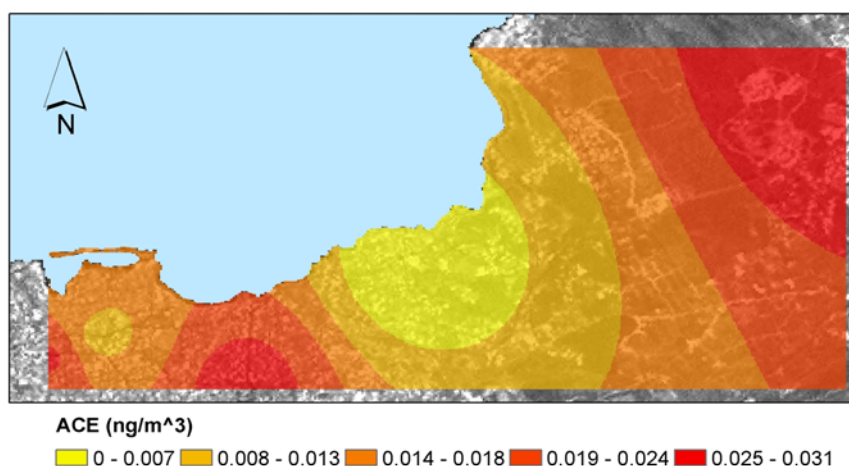
### 7.3 ΧΩΡΙΚΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ

Στα σχήματα 7.12 – 7.24 παρουσιάζεται η χωρική κατανομή των συγκεντρώσεων του κάθε ΠΑΥ ξεχωριστά όπως υπολογίστηκε από το πρόγραμμα ArcGIS (ArcView 9.0) στην πόλη των Χανίων σύμφωνα με τα σημεία δειγματοληψίας. Η χρωματική διαβάθμιση στον χάρτη υποδηλώνει το επίπεδο των συγκεντρώσεων. Το κόκκινο χρώμα υποδηλώνει υψηλότερες συγκεντρώσεις, ενώ το ανοικτό κίτρινο χρώμα τις χαμηλότερες.



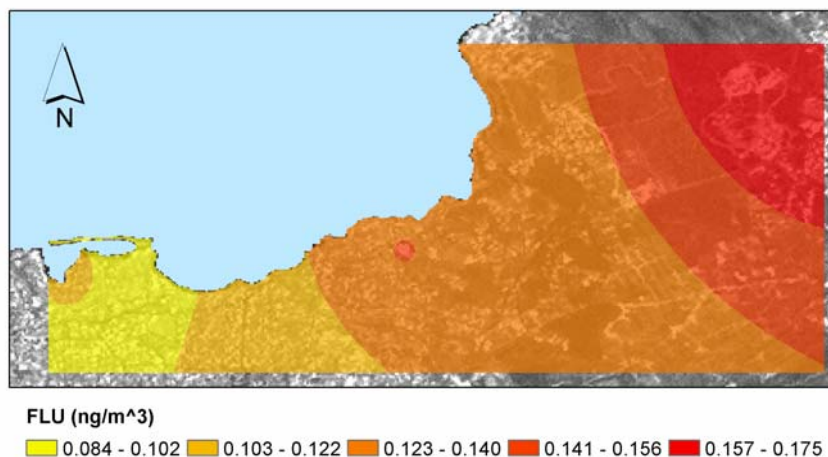
Σχήμα 7.12: Χωρική κατανομή των συγκεντρώσεων του ακεναφθυλενίου.

Όπως φαίνεται και στο σχήμα 7.12 οι υψηλότερες συγκεντρώσεις του ακεναφθυλενίου παρατηρούνται στο ημιαστικό περιβάλλον και μειώνονται όσο τα σημεία δειγματοληψίας προσεγγίζουν το αστικό περιβάλλον και το κέντρο της πόλης.



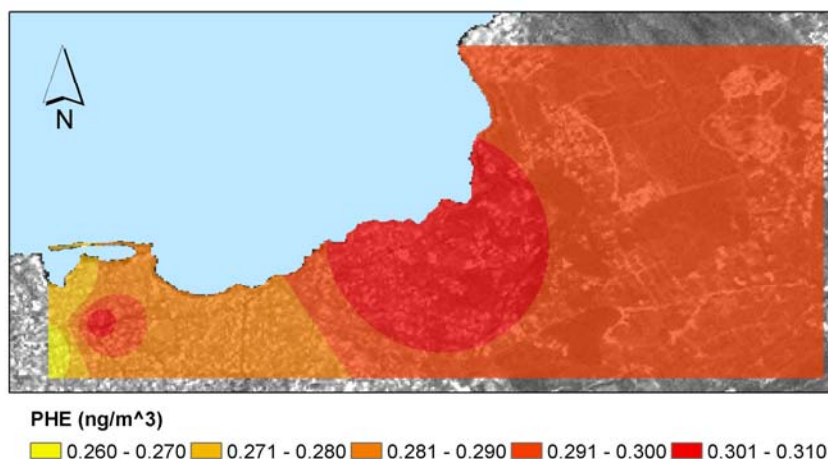
Σχήμα 7.13: Χωρική κατανομή των συγκεντρώσεων του ακεναφθενίου.

Οι συγκεντρώσεις του ακεναφθενίου στο σχήμα 7.13 μειώνονται όπως και στο ακεναφθυλένιο, όσο τα σημεία δειγματοληψίας προσεγγίζουν το κέντρο. Παρ'όλα αυτά παρατηρούνται αυξημένες συγκεντρώσεις στην Πλατεία Ελευθερίας και στον σταθμό των Υπεραστικών λεωφορείων καθώς και στις περιοχές γύρω τους. Η χαμηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται στο αστικό υπόβαθρο, στην περιοχή Χαλέπα όπου βρίσκεται το ΤΕΙ Κρήτης.



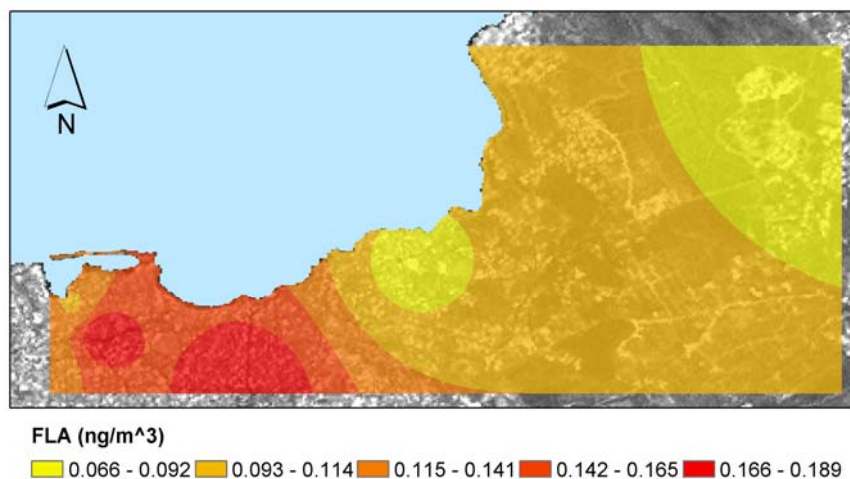
Σχήμα 7.14: Χωρική κατανομή των συγκεντρώσεων του φλουορενίου.

Στο σχήμα 7.14 οι μέγιστες συγκεντρώσεις του φλουορενίου παρατηρούνται στο προαστιακό περιβάλλον και μειώνονται στο κέντρο της πόλης, ενώ οι χαμηλότερες τιμές συγκεντρώσεων παρατηρούνται στην ευρύτερη περιοχή της Πλατείας Αγοράς.



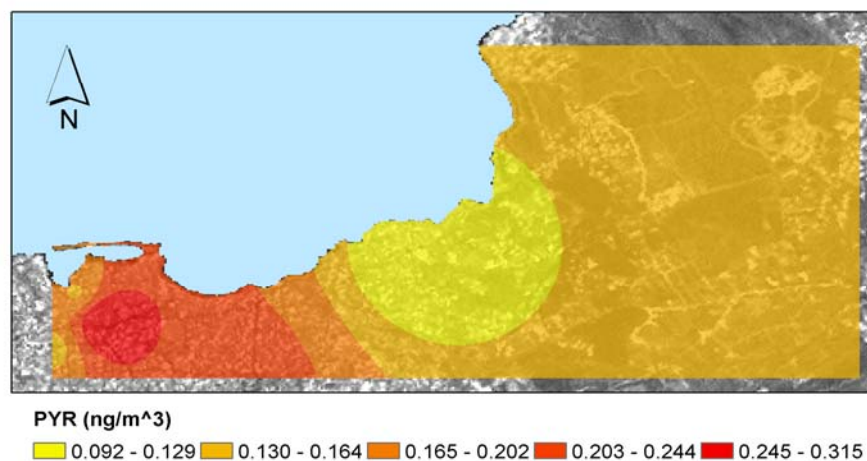
Σχήμα 7.15: Χωρική κατανομή των συγκεντρώσεων του φαινανθρενίου.

Η μέγιστη συγκέντρωση φαινανθρενίου μετρήθηκε στο αστικό υπόβαθρο. Αντίθετα οι συγκεντρώσεις του φαινανθρενίου (σχήμα 7.15) δεν παρουσιάζουν αξιόλογη μεταβολή ανά σημείο δειγματοληψίας στην αστική και περιαστική περιοχή. Έτσι παρατηρούμε παρόμοιες συγκεντρώσεις σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας στο κέντρο της πόλης και στις περιοχές γύρω από αυτά με εξαίρεση την περιοχή γύρω από τον σταθμό των Υπεραστικών λεωφορείων.



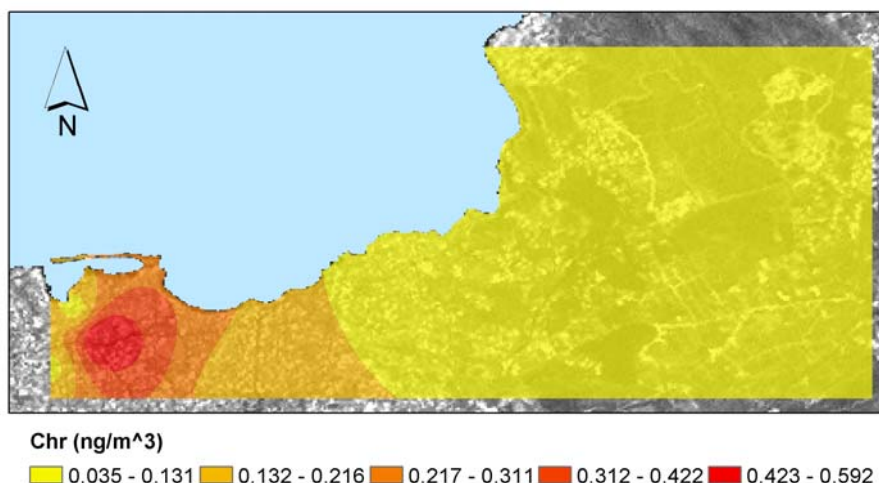
Σχήμα 7.16: Χωρική κατανομή των συγκεντρώσεων του φλουορανθενίου.

Στο σχήμα 7.16 οι συγκεντρώσεις του φλουορανθενίου είναι υψηλότερες στο κέντρο της πόλης και μειώνονται όσο απομακρύνονται τα σημεία δειγματοληψίας από το κέντρο της πόλης. Αντίθετα η χαμηλότερη συγκέντρωση παρατηρείται στην προαστιακή περιοχή του Πολυτεχνείου Κρήτης.



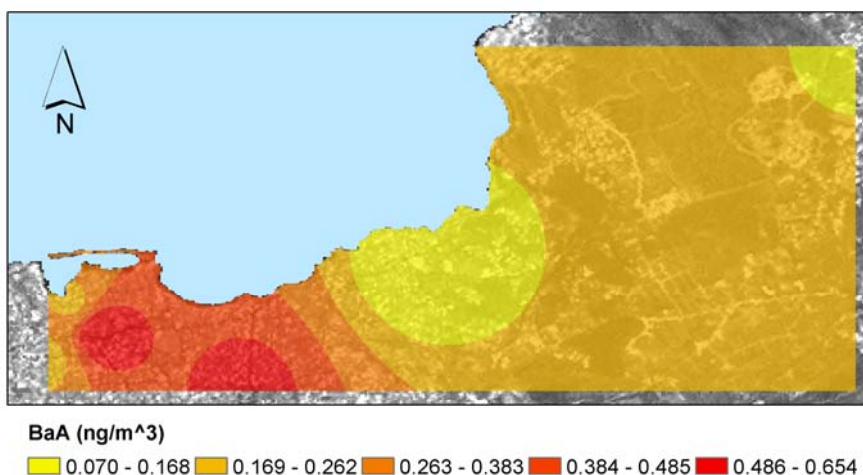
Σχήμα 7.17: Χωρική κατανομή των συγκεντρώσεων του πυρενίου.

Παρατηρείται παρόμοια κατανομή για το πυρένιο όπως και στην περίπτωση του φλουορανθενίου. Οι τιμές των συγκεντρώσεων του πυρενίου (σχήμα 7.17) μειώνονται με κατεύθυνση από το αστικό προς περιαστικό περιβάλλον.



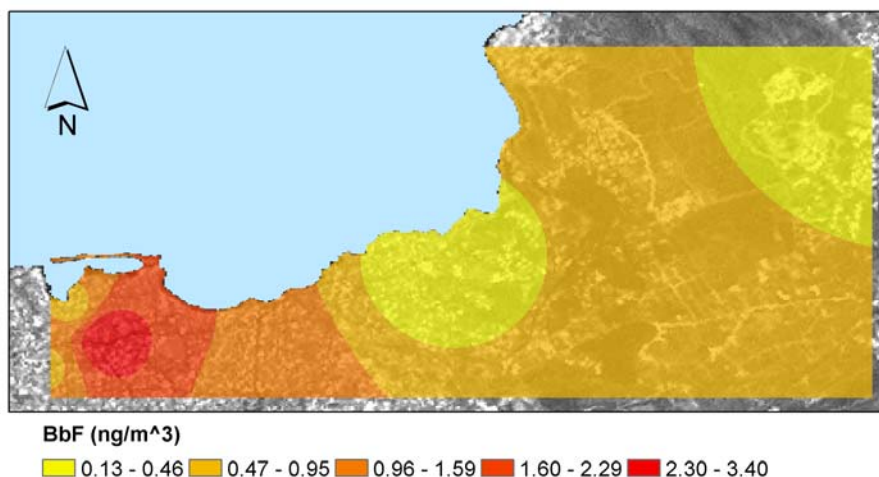
Σχήμα 7.18 : Χωρική κατανομή των συγκεντρώσεων του χρυσενίου.

Το χρυσένιο (σχήμα 7.18) έχει ελαφρά αυξημένες συγκεντρώσεις στο κέντρο της πόλης, οι οποίες μειώνονται όσο απομακρύνονται τα σημεία δειγματοληψίας από αυτό. Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται στο αστικό υπόβαθρο και στο ημιαστικό περιβάλλον.



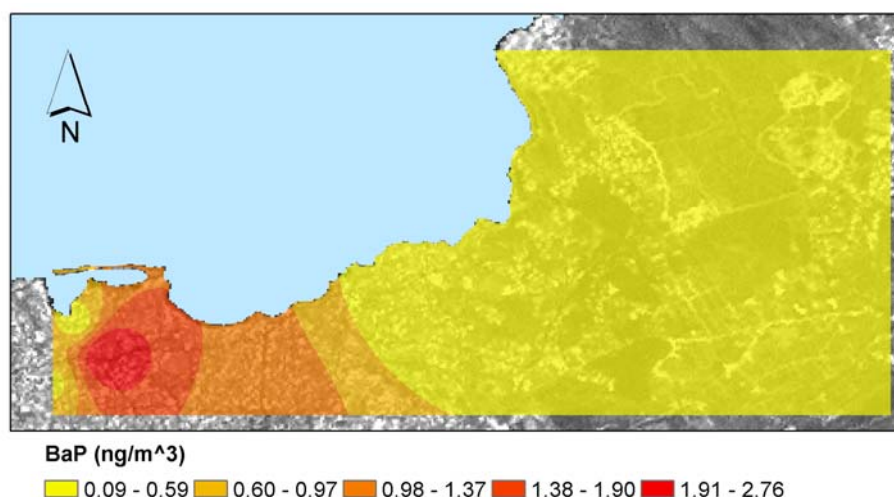
Σχήμα 7.19 : Χωρική κατανομή των συγκεντρώσεων του βενζο(α)ανθρακενίου.

Το βενζο(α)ανθρακένιο (σχήμα 7.19) παρουσιάζει υψηλές συγκεντρώσεις στο κέντρο της πόλης (Πλ. Αγοράς και Πλ. Ελευθερίας), οι οποίες επηρεάζουν και τις συγκεντρώσεις στις περιοχές γύρω από αυτό. Στο Παλιό Ενετικό λιμάνι, στο αστικό υπόβαθρο (ΤΕΙ Κρήτης) και στην προαστιακή περιοχή των Κουνουπιδιανών (Πολυτεχνείο Κρήτης) παρατηρούνται οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις.



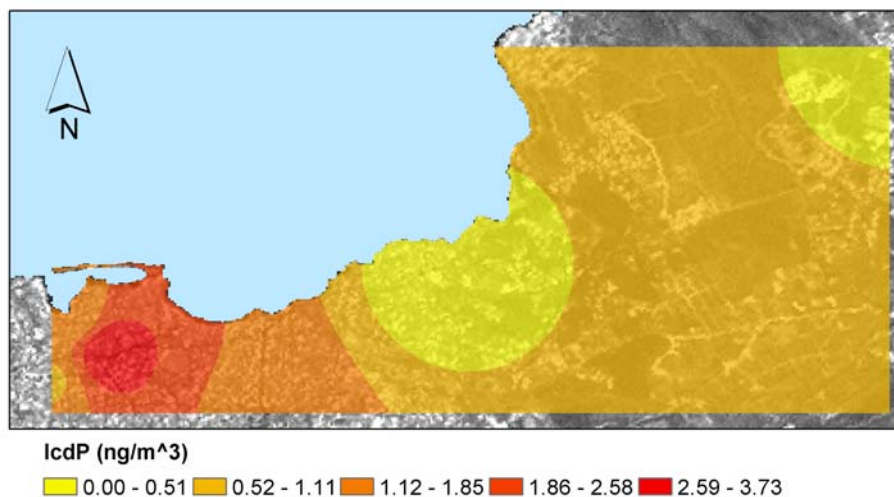
Σχήμα 7.20 : Χωρική κατανομή των συγκεντρώσεων του βενζο(b)φλουορανθενίου.

Πολύ υψηλές συγκεντρώσεις του βενζο(b)φλουορανθενίου (σχήμα 7.20) παρατηρούνται στο κέντρο της πόλης και συγκεκριμένα στην περιοχή της Παλιάς Αγοράς και μειώνονται όσο τα σημεία δειγματοληψίας προχωρούν προς το αστικό υπόβαθρο και την προαστιακή και προαστιακή περιοχή.



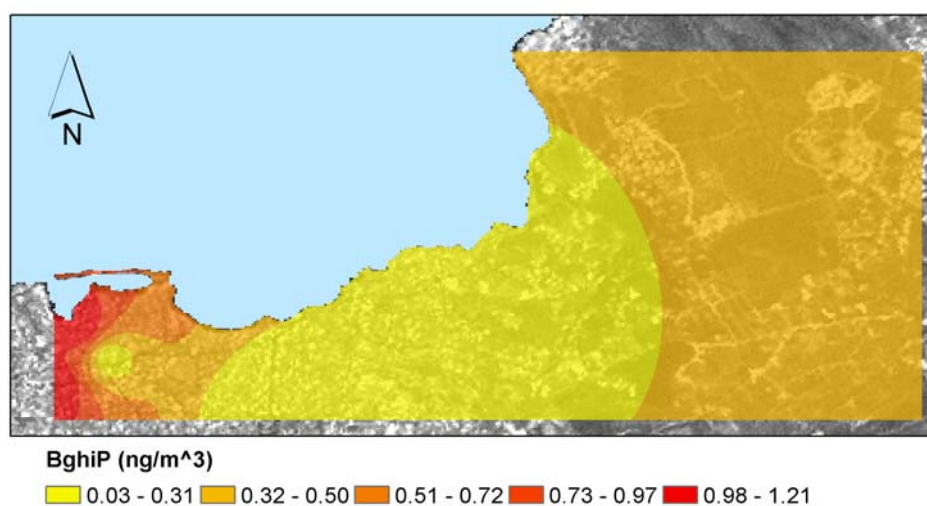
Σχήμα 7.21 : Χωρική κατανομή των συγκεντρώσεων του βενζο(a)πυρενίου.

Το βενζο(a)πυρένιο (σχήμα 7.21) παρουσιάζει υψηλές συγκεντρώσεις στην Πλατεία Αγοράς, οι οποίες παραμένουν σε αυτά τα επίπεδα και στα υπόλοιπα σημεία δειγματοληψίας του κέντρου. Στις μετρήσεις του αστικού υποβάθρου και στο προαστιακό περιβάλλον οι συγκεντρώσεις είναι σε χαμηλά επίπεδα.



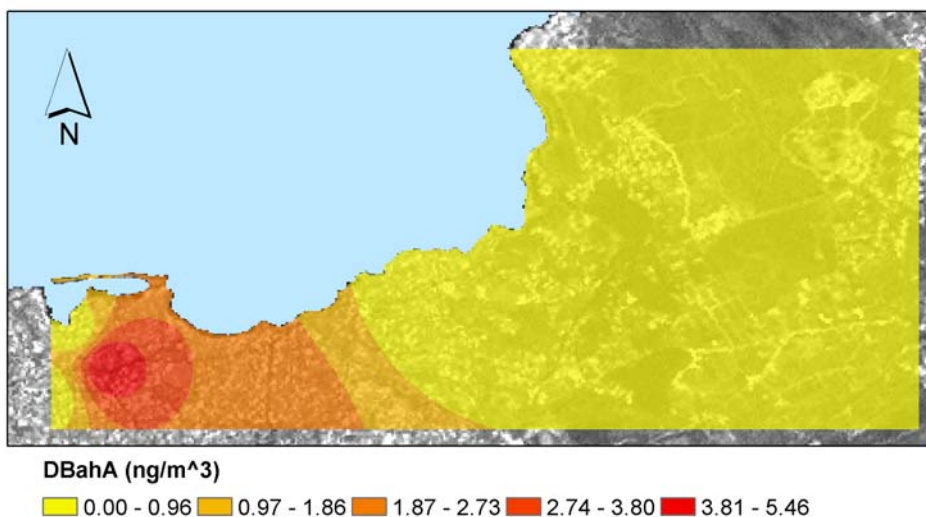
Σχήμα 7.22 : Χωρική κατανομή των συγκεντρώσεων του ινδενο[1,2,3-cd]πυρενίου.

Η κατανομή του ινδενο[1,2,3-cd]πυρενίου είναι παρόμοια με αυτή του βενζο(a)πυρενίου. Στο σχήμα 7.22 οι συγκεντρώσεις του ινδενο[1,2,3-cd]πυρενίου είναι ιδιαίτερα αυξημένες στην ευρύτερη περιοχή της πόλης των Χανίων με εξαιρέσεις το αστικό υπόβαθρο και την προαστιακή περιοχή.



Σχήμα 7.23 : Χωρική κατανομή των συγκεντρώσεων του βενζο(ghi)περυλενίου.

Οι συγκεντρώσεις του βενζο(ghi)περυλενίου (σχήμα 7.23) είναι αυξημένες στα σημεία δειγματοληψίας του Παλιού Ενετικού λιμανιού και του σταθμού Υπεραστικών λεωφορείων και επηρεάζουν ένα μικρό κομμάτι του κέντρου της πόλης. Στα υπόλοιπα σημεία δειγματοληψίας του κέντρου οι συγκεντρώσεις είναι χαμηλότερες ενώ παρουσιάζεται μια μικρή αύξηση στην προαστιακή περιοχή σε σύγκριση με το αστικό υπόβαθρο.



Σχήμα 7.24 : Χωρική κατανομή των συγκεντρώσεων του διβενζο(ah)ανθρακενίου.

Τέλος, όπως και στις περιπτώσεις των υπολοίπων εξετασθέντων υψηλού μοριακού βάρους ΠΑΥ, οι συγκεντρώσεις του διβενζο(ah)ανθρακενίου (σχήμα 7.24) φαίνονται αυξημένες στο κέντρο της πόλης και μειώνονται προς το περιαστικό και περιαστικό περιβάλλον.



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8** **ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

### **8.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

Τα αποτελέσματα έδειξαν την ύπαρξη συγκεκριμένων ποσοτήτων όλων των μετρηθέντων σωματιδιακών ΠΑΥ σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας του αστικού και προαστιακού περιβάλλοντος καθώς και του αστικού υπόβαθρου που ελέγχθηκαν. Από τις μετρήσεις διαπιστώθηκε ότι η μέση συγκέντρωση του συνόλου των σωματιδιακών ΠΑΥ στο επίπεδο της ανθρώπινης έκθεσης παραπλεύρως του δρόμου στις αστικές περιοχές ήταν 23,6 φορές υψηλότερη από την αντίστοιχη στο αστικό υπόβαθρο και 14,2 φορές υψηλότερη από την αντίστοιχη στην προαστιακή περιοχή. Από αυτό μπορούμε να συμπεράνουμε, ότι στην προαστιακή περιοχή δεν υπήρχαν σημαντικές πηγές εκπομπής ΠΑΥ. Σε όλα τα δείγματα που ελήφθησαν από τις αστικές και μη περιοχές υπερίσχυσαν σε σωματιδιακή μορφή οι υψηλού μοριακού βάρους (HMW) ΠΑΥ καταλαμβάνοντας το 92% επί του συνόλου των μέσων τιμών του αστικού περιβάλλοντος και το 50% του προαστιακού. Στα δείγματα αστικού περιβάλλοντος την υψηλότερη μέση συγκέντρωση καταλάμβανε το βενζο(ghi)περυλένιο με  $3,9 \text{ ng/m}^3$  και ακολούθησε το Ινδενο[1,2,3-cd]πυρένιο με  $3,087 \text{ ng/m}^3$ . Στα δείγματα της προαστιακής περιοχής το βενζο(ghi)περυλένιο έδειξε επίσης την μεγαλύτερη μέση συγκέντρωση με  $0,2199 \text{ ng/m}^3$ , ενώ στα δείγματα του αστικού υπόβαθρου την μεγαλύτερη μέση τιμή είχε το φαινανθρένιο με  $0,214 \text{ ng/m}^3$ . Το βενζο(a)πυρένιο είναι το μοναδικό από την κατηγορία των ΠΑΥ που θεωρείται αναγνωρισμένη καρκινογόνος ουσία και έχει θεσμοθετημένο όριο από την Ευρωπαϊκή Ένωση το  $1 \text{ ng/m}^3$ . Η μέση τιμή του στο αστικό περιβάλλον ξεπέρασε αρκετά το ανώτατο επιτρεπτό όριο φτάνοντας τα  $2,027 \text{ ng/m}^3$ .

Γενικότερα παρατηρήθηκε ανάμεσα στις 2 επαναληπτικές δειγματοληψίες, ότι η αύξηση της σχετικής υγρασίας, όπως και η βροχόπτωση κατά την ημέρα της δειγματοληψίας ή κατά την προηγούμενη ημέρα επηρέασε τις συγκεντρώσεις των σωματιδιακών ΠΑΥ. Αυτό οφείλεται πιθανότατα στην μείωση των αιωρούμενων σωματιδίων λόγω της απομάκρυνσης τους με τη βροχή ή/και την συμπύκνωση υδρατμών και την κατακάθιση λόγω βαρύτητας.

Συγκρίνοντας τα σημεία δειγματοληψίας του αστικού περιβάλλοντος παρατηρείται, ότι οι υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων μετρήθηκαν στην Πλατεία της Αγοράς, γεγονός που οφείλεται στην α) μεγάλη κυκλοφορία των οχημάτων και β) στην κυκλοφορία πετρελαιοκίνητων αστικών λεωφορείων παλιάς τεχνολογίας. Παρόμοια, υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδιακών ΠΑΥ παρατηρήθηκαν και στην Πλ. Ελευθερίας (που ακολουθεί σε υψηλές συγκεντρώσεις) για τους ίδιους λόγους.

Συγκριτικά με τα σημεία δειγματοληψίας της Πλατείας Αγοράς και της Πλατείας Ελευθερίας, ο Σταθμός των Υπεραστικών λεωφορείων είχε χαμηλότερες εκπομπές λόγω της ανανέωσης του στόλου των λεωφορείων και της αντικατάστασης των παλαιάς τεχνολογίας με νέων καταλυτικών λεωφορείων. Παρόμοιες συγκεντρώσεις μετρήθηκαν και στο σημείο δειγματοληψίας στο Παλιό Ενετικό λιμάνι. Αυτό οφείλεται πιθανότατα στην μεγάλη κυκλοφορία δικύκλων παλαιάς κυκλοφορίας μηχανών στο Παλιό Ενετικό λιμάνι, παρόλο που η κυκλοφορία των μέσων μεταφοράς ήταν συγκριτικά υψηλότερη στον σταθμό λεωφορείων.

Από τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των σωματιδιακών ΠΑΥ μπορεί επίσης να γίνει μια πρώτη προσέγγιση όσον αφορά τις δραστηριότητες που συνέβαλαν στην εκπομπή των ΠΑΥ.

Τα υψηλά επίπεδα των Βενζο(ghi)περυλενίου και Ινδένο[1,2,3-cd]πυρενίου στο αστικό και το προαστιακό περιβάλλον υποδηλώνουν, ότι προήλθαν από τις εκπομπές των οχημάτων [133].

Στα δείγματα του αστικού υπόβαθρου υπερίσχυσαν οι συγκεντρώσεις των φαινανθρενίου, φλουορανθενίου, βενζο(b)φλουορανθενίου, βενζο(ghi)περυλενίου και βενζο(a)πυρενίου. Οι Freeman et al., [129] έδειξαν, ότι οι ΠΑΥ που παράγονται κατά την πυρόλυση του ξύλου και που βρίσκονται στον καπνό είναι το ανθρακένιο, το φαινανθρένιο, το

διβενζο(a,h)ανθρακένιο, το φλουορανθένιο, το βενζο(ghi)φλουορανθένιο, το βενζο(b)φλουορανθένιο, το βενζο(ghi)περυλένιο, το βενζο(a)πυρένιο, το βενζο(e)πυρένιο, το κυκλοπεντα(cy)πυρένιο και κάποιες άλλες μεθυλιωμένες ενώσεις. Με σύγκριση των παραπάνω θα μπορούσε να αναγνωρισθεί η συμβολή της συγκεκριμένης δραστηριότητας στις συγκεντρώσεις του αστικού υποβάθρου.

Η ύπαρξη του UCM (Unresolved Complex Mixture) στα χρωματογραφήματα από τα δείγματα από τα σημεία δειγματοληψίας του αστικού περιβάλλοντος της Πλ. Αγοράς, του σταθμού των ΚΤΕΛ, της Πλ. Ελευθερίας και του Ενετικού Λιμανιού, υποδηλώνει τις ανθρωπογενείς πηγές εκπομπής από τα οχήματα, όπως αναφέρεται και στην διεθνή βιβλιογραφία [134, 135]. Αντιθέτως, στα δείγματα του προαστιακού περιβάλλοντος και του αστικού υποβάθρου δεν προέκυψε κάτι τέτοιο.

## 8.2 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΑΛΛΕΣ ΠΟΛΕΙΣ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ

Όσον αφορά τις μελέτες που αφορούν την Ελλάδα οι Tsarakis et al. [376] στην μελέτη του την περίοδο 2000-2002 διαπίστωσαν ότι στην ατμόσφαιρα της πόλης του Ηρακλείου οι συνολικές εκπομπές των ΠΑΥ κυμάνθηκαν από 44,3 ng/m<sup>3</sup> έως και 129,2 ng/m<sup>3</sup>, ενώ στην Φοινοκαλιά (περιοχή έξω από την Νεάπολη Αγ.Νικολάου) κυμάνθηκαν από 4,14 ng/m<sup>3</sup> έως 57,16 ng/m<sup>3</sup> με το 90 % των ατμοσφαιρικών επιπέδων να καταλαμβάνει η αέρια φάση των ΠΑΥ. Σε άλλη μελέτη που εκπόνησε ο χημικός μηχανικός Η. Κοπανάκης και αφορούσε τον προσδιορισμό των επιπέδων των αλκανίων και των ΠΑΥ στα PM<sub>2,5</sub> αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα της Αθήνας η μέση τιμή των ΠΑΥ σε δείγματα που συλλέχθηκαν σε δρόμο υψηλής κυκλοφορίας (οδός Αριστοτέλους) ήταν 16,013 ± 10,138 ng/m<sup>3</sup> για την ψυχρή περίοδο (Νοέμβριος, Δεκέμβριος, Ιανουάριος) και 2,909 ng/m<sup>3</sup> για την θερμή περίοδο (Μάρτιος). Η μέση συγκέντρωση σε μετρήσεις του αστικού υποβάθρου (περιοχή Ζωγράφου) την ψυχρή περίοδο ήταν 0,958 ng/m<sup>3</sup>, τιμή που είναι πολύ κοντά στην συγκέντρωση του αστικού υπόβαθρου των Χανίων [377]. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων στην Αθήνα είναι συγκρίσιμα με αυτά της παρούσας εργασίας. Παρ'όλα αυτά δεν μπορούν να γίνουν συγκρίσεις μεταξύ των αποτελεσμάτων στο κέντρο των πόλεων, διότι οι δειγματολήπτες στην Αθήνα βρίσκονταν σε ύψος πολύ μεγαλύτερο (21 μέτρων στην οδό Αριστοτέλους) από αυτό του δειγματολήπτη που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία. Μία σύγκριση είναι μόνο αποδεκτή μεταξύ των αποτελεσμάτων του αστικού υποβάθρου όπου και στις δυο περιπτώσεις ο δειγματολήπτης ήταν σε ύψος 7 μέτρων. Σε αυτά τα ύψη η μεταφορά και διασπορά των ρύπων επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις οι οποίες απέχουν από τις πραγματικές. Το κοινό συμπέρασμα των δύο εργασιών είναι, ότι τα επίπεδα των ΠΑΥ οφείλονται στις κινητές πηγές εκπομπής με κυριότερη τα τροχοφόρα.

Παρ'όλο που δεν μπορούν να γίνουν συγκρίσεις με τις παραπάνω εργασίες ως προς τις συνολικές συγκεντρώσεις των ΠΑΥ, είτε λόγω πληθυσμιακών διαφορών είτε δραστηριοτήτων, μπορούν να γίνουν συγκρίσεις για τον πλέον καρκινογόνο ΠΑΥ, το βενζο(a)πυρένιο. Μελέτη που έγινε στο Ζάγκρεμπ της Κροατίας από τον Sisovic et al. το 2002 [370] έδειξε, ότι τα επίπεδα για το BaP για την καλοκαιρινή και χειμερινή περίοδο ήταν 0,05 ng/m<sup>3</sup> και 5,12 ng/m<sup>3</sup> αντίστοιχα, ενώ η μέση ετήσια συγκέντρωση του BaP ήταν 1,87 ng/m<sup>3</sup>. Η συγκέντρωση αυτή δεν απέχει πολύ από την συγκέντρωση που βρέθηκε στα Χανιά παρότι είναι σε έκταση σχεδόν 14 φορές μικρότερη της πρωτεύουσας της Κροατίας. Επίσης οι ερευνητές Lodovici et al., το 2003 [374] που μελέτησαν δρόμους με αυξημένη κίνηση σε 24ώρη βάση την χειμερινή περίοδο στην Φλωρεντία της Ιταλίας, βρήκαν συγκεντρώσεις ίσες με 2,1 ng/m<sup>3</sup>. Η αντίστοιχη συγκέντρωση του βενζο(a)πυρενίου που βρέθηκε στα Χανιά κρίνεται πολύ υψηλή διότι συγκριτικά με την Φλωρεντία, τα Χανιά έχουν 6 φορές λιγότερο πληθυσμό και πολύ λιγότερη βιομηχανική ανάπτυξη. Στην Αθήνα σε ύψος 21 μέτρων σε δρόμο υψηλής κυκλοφορίας (Αριστοτέλους), η μέση συγκέντρωση του βενζο(a)πυρενίου (κατά την ψυχρή περίοδο) ήταν 1,272 ng/m<sup>3</sup> [377]. Όλα τα παραπάνω δείχνουν, ότι η συγκέντρωση του βενζο(a)πυρενίου στα Χανιά είναι υψηλή και οφείλεται κυρίως στις εκπομπές από οχήματα λόγω της διενέργειας των μετρήσεων σε ύψος 1,2 μέτρων παραπλεύρως των οδών κυκλοφορίας.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. Boubel W. R, Fox L. D., Turner B. D., Stern C. A., Fundamentals of Air Pollution(3<sup>rd</sup> edition), USA, Academic Press, 1994.
2. Pepper I. I, Gerba P. C., Brusseau L. M., Pollution Science, Canada, Academic Press, 1996.
3. Ruzer S. L., Harley H. N., Aerosols Handbook, Measurement, Dosimetry and Health Effects, Florida, CRC Press, 2005.
4. Seinfeld J. H., Pandis S. N., Atmospheric Chemistry and Physics : From Air Pollution to Climate Change, New York, Wiley Interscience, 1998.
5. Vershueren K., Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, Canada, Wiley Interscience, 2001.
6. Lunde G, Bjorseth A.. Polycyclic aromatic hydrocarbons in long-range transported aerosols, Nature, 1977, pp: 268-518.
7. Butler JD, Crossley P.. Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on soot particles. Atmos Environ 15, 1981, pp. 91-94.
8. Baek S.O., Field R.A., Goldstone M.E., Kirk P.W., Lester J.N., Perry R., A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior, Water, Air and Soil Pollution, 60, 1991b, pp: 279-300.
9. Perwak J, Byrne M, Coons S, et al., An exposure and risk assessment for benzo[u]pyrene and other polycyclic aromatic hydrocarbons. Volume IV. Benzo[u]pyrene, acenaphthylene, benz[a]anthracene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[g,h,i]perylene, chrysene, dibenz[u,h]anthracene, and indeno[1,2,3-c,ap]yrene. Washington, D.C.: US Environmental Protection Agency, Office of Water Regulations and Standards. EPA 440/4-85-020-V4. 1982.
10. Murray RW, Kong W. Activation of PAH by ozone derived oxidants: results at ambient conditions. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons 5, 1994, pp:139-147.
11. Balaban A.T., In: Chemical Applications of Group Theory, (A.T. Balaban, ed.), New York, Academic Press, 1976, pp: 63.
12. Zander M., Physical and chemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. In: Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (A. Bjorseth, ed.), New York, Marcel Dekker, 1983, pp: 1-25.
13. Henner P., Schiavon M., Morel J.L., Lichtfouse E., Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) occurrence and remediation methods, Analysis Magazine, 1997, 25 M56-M59.
14. Grimmer G., Jacob J., Dettham G., Naujack K.W. Determination of polycyclic aromatic compounds, azaarenes, and thiaarenes emitted from coal fired residential naces by gas chromatography/mass spectrometry, Fresenius Z. Anal. Chem, 322, 1985, pp. 595-602.
15. Gupta P, Banerjee DK, Bhargava SK, et al. , Prevalence of impaired lung function in rubber manufacturing factory workers exposed to benzo(a)pyrene and respirable particulate matter. Indoor Environ, 2, 1993, pp. 26-31.
16. Wania F., Mackay D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants. Environm. Sci. Technol. 1996, pp. 30, 390.
17. Van Jaarsveld J.A, Van Pul, W.A.J, De Leeuw F.A, Modelling transport and deposition of persistent organic pollutants in the European region. Atm. Environm. 31, 1997, pp. 1011.
18. Subramanyam V., Valsaraj K.T., Thibodeaux L.J, Reible D.D, Gas-to-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban atmosphere. Atmospheric Environm. 28, 1994, pp. 3083.
19. Bodzek D., Luks-Betlej K., Warzecha L., Determination of particle- associated polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air samples from the Upper Silesia region of Poland. Atmospheric Environm. 27A, 1993, pp. 759.
20. Masclat P., Mouvrier G., La chimie atmosphérique des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Pollution Atmosphérique, 25, 1998.
21. Kamens R.M, Guo Z., Fulcher J.N, Bell D.A. Influence of humidity, sunlight and temperature in the daytime decay of polyaromatic hydrocarbons on atmospheric soot particles. Environm. Sci. Technol. 22, 1988, pp. 103.
22. Nielsen T., Ramdahl T., Bjorseth A. The fate of air borne polycyclic organic matter. Environm. Health Perspectives 47, 1983, pp. 103.
23. Ramdahl T., Becher G., Bjorseth A., Nitrate polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particles. Environm. Sci. Technol. 16, 1982, pp. 861.

24. Arey J., Zielinska B., Atkinson R., Winer A., A polycyclic aromatic hydrocarbons and nitroarene concentrations in ambient air during wintertime high-NO<sub>x</sub> episode in the Los Angeles Basin. *Atmospheric Environm.* 21, 1987, pp. 1437.
25. Shuetzle D., Jensen T.E., Ball J.C., 1985 Polar polynuclear aromatic hydrocarbon derivatives in extracts of particulates : biological characterization and techniques of chemical analysis. *Environm. Intern.* 11. 169, 1985.
26. Warzecha L., Wydzielanie, identyfikacja I oznaczanie ilosciowe dominuja cych klas toksycznych zwiazkow organicznych obecnych w pyle zawieszonym w powietrzu Gornego Sla.ska. *Mat. Konf. " Wielopierscieniowe weglogwodory aromatyczne w elementach srodowiska"*, ART Olsztyn, 1994.
27. Department of Environmental Protection, EU. Technical Report No.2 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Australia Perth, W.Australia, 1999 [Διαθέσιμο από: [http://www.europa.eu.int/comm/environment/air/cafe/pdf/working\\_groups/2nd\\_position\\_paper\\_p\\_m.pdf](http://www.europa.eu.int/comm/environment/air/cafe/pdf/working_groups/2nd_position_paper_p_m.pdf) [προσβάσιμο 10 Φεβρουαρίου 2006].
28. Adams P.J., Seinfeld J.H., Koch D.M. Global concentrations of tropospheric sulphate, nitrate, and ammonium aerosol simulated in a general circulation model. *Journal of Geophysical Research*, 104, 1999, pp.13791- 13823.
29. Alfaro, S.C., Gaudichet, A., Gomes, L., Maillé, M. Mineral aerosol production by wind erosion: Aerosol particles sizes and binding energies, *Geophysical Research Letters.* 25, 1998, pp.991-994.
30. APEG, Source apportionment of airborne particulate matter in the United Kingdom. Department of the Environment, Transport and the Regions, 1999, pp.158.
31. Areskoug, H., Johansson, C., Alesand, T., Hedberg, E., Ekengren, T., Vesely, V., Wideqvist, U. and Hansson. H.C. Concentrations and sources of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in Sweden. *Atmospheric Environment*, 2003.
32. Arimoto, R., Ray, B.J., Lewis, N.F., Tomza, U., Duce, R.A. Mass-particle size distribution of atmospheric dust and dry deposition of dust to the remote ocean. *Journal of Geophysical Research*, 102, 1997, pp.15867-15874.
33. Avila, A., Queralt, I., Alarcón, M. Mineralogical composition of African dust delivered by red rains over north-eastern Spain. *Journal of Geophysical Research* 102, 1997, pp. 21977-21996.
34. Avila, A., Alarcón, M., Queralt, I.. The chemical composition of dust transported in red rains-its contribution to the biochemical cycle of a holm oak forest in Catalonia (Spain). *Atmospheric Environment* 32, 2, 1998, pp. 179-191.
35. Avila, A., Puñuelas, J.. Increasing trend of Saharan rains over northeast Spain and its ecological consequences. *The Science of Total Environment*, 228, 1999, pp. 153-156.
36. Bergametti, G., Gomes, L., Coudé-Gaussen, G., Rognon, P., Le Coustumer, M.N.. African dust observed over Canary Islands: Source regions identification and transport pattern for some summer situation. *Journal of Geophysical Research* 94, 1989, pp.14855-14864.
37. Birrelli, W., and A. Wiedensohler. New Particle formation in the continental boundary layer: Meteorological and gas phase parameter influence. *Geophys. Res. Lett.* 27, 2000, pp.3325.
38. Bowen H.J.M.. Trace elements in biochemistry, New-York, Academic press, 1966.
39. Brasseur, G.P., J.J. Orlando, G.S. Tyndall (editor). *Atmospheric Chemistry and Global Change*, New York, Oxford University Press, 1999.
40. Caquineau, S., Gaudichet, A., Gomes, L., Magonthier, M.C., Chatener, B.. Saharan dust: clay ratio as a relevant tracer to assess the origin of soil-derived aerosols. *Geophysical Research Letters*, 25, 1998, pp.983-986.
41. Chester, R., Nimmo, M., Alarcon, M., Saydam, C., Murphy, K.J.T., Sanders, G.S., Corcoran, P.. Defining the chemical character of aerosols from the atmosphere in the Mediterranean sea and surrounding regions. *Ocean. FActa*, 16, 1993, pp. 231-246.
42. Chiapello, I., Bergametti, G., Gomes, L., Chatenet, B., Dulac, F., Pimienta, J., Santos Soares, E.. An additional low layer of Sahelian and Saharan dust over the North-Eastern Tropical Atlantic. *Geophysical Research. Letters* 22, 1995, pp.3191-3194.
43. Christoffersen, T.S., Hjorth, J., Horie, O., Jensen, N.R., Kotzias, D., Molander, L.L., Neeb, P., Ruppert, L., Winterhalter, R., Virkkula, A., Wirtz, K., Larsen, B. cis-Pinic acid, a possible precursor for organic aerosol formation from ozonolysis of alpha-pinene. *Atmospheric Environment* 32, 1998, pp.1657-1661.
44. Conde-Gaussen, G., Rognon, P., Bergametti, G., Gomes, L., Strauss, B., Gros, J.M., Le Coustumer, M.N.. Saharan dust over Fuerteventura Island (Canaries), Chemical and mineralogical characteristics, air mass trajectories and probable sources. *Journal of Geophysical Research* 92, 1987, pp. 9753-9711.

45. Dayan, U., Heffler, J., Miller, J., Gutman, G.. Dust intrusion event into the Mediterranean basin. *Journal of Applied Meteorology*, 30, 1999, pp. 1185-1199.
46. Dulac, F., D. Tanré, G. Bergametti, P. Buat-Ménard, M., Desbois, D. Sutton. Assessment of African airborne dust mass over the Western Mediterranean sea using meteorosol data. *Journal of Geophysical Research*, 97, 1992, pp. 2489-2506.
47. Eastern, R.C., Peter, L.K.. Binary homogeneous nucleation: temperature and relative humidity fluctuations, nonlinearity, and aspects of new particles production in the atmosphere. *Journal of Applied Meteorology*, 1994, pp. 775-784.
48. Gaffney J.S., Marley N.A., Cunningham M. M., Martello D.V., Anderson N.J. Using Natural <sup>210</sup>Pb and its Daughters (<sup>210</sup>Bi and <sup>210</sup>Po) to Estimate Aerosol Residence Times. In: NETL Conference "PM<sub>2.5</sub> and Electric Power Generation: Recent Findings and Implications" Conference Proceedings, April 9-10, 2002 [online].  
Διαθέσιμο από : <<http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/02/PM25/>>[προσβάσιμο 15 Μαρτίου 2009].
49. Guerzoni, S., Molinaroli, E., Chester, R.. Saharan dust inputs to the western Mediterranean sea: depositional pattern, geochemistry and sedimentological implications. *Deep-Sea Research II* 44, 1997, pp. 631-654.
50. Hamonou, E., Chazette, P., Balis, D., Dulac, F., Schneider, X., Galani, E., Ancellet, G., Papayannis A. Characterisation of the vertical structure of Saharan dust export to the Mediterranean basin. *Journal of Geophysical Research*, 104, 18, 1999, pp. 22257-22270.
51. Harrison R.M., Pio C.. Size differentiated composition of inorganic aerosol of both marine and polluted continental origin. *Atmospheric Environment*, 17, 1983, pp. 1733-1738.
52. Harrison, R.M., Kito, A.M.N.. Field intercomparison of filter pack and denuder sampling methods for reactive gaseous and particulate pollutants. *Atmospheric Environment*, 24, 1990, pp. 2633-2640.
53. Harrison, R.M., Yin, J., Mark, D., Stedman, J., Appleby, R.S., Booker, J., Moorcroft, S. Studies of the coarse particle (2.5-10 $\mu$ m) component in UK urban atmospheres. *Atmospheric Environment*, 35, 2001, pp. 3667-3679.
54. Hoppel, W., Frick, G. M., Larson, R.E., Effect of nonprecipitation clouds on the aerosol size distribution in the marine boundary layer, *Geophysical Research Letters*, 13(2), 1986, pp.125-128.
55. Isaksson, L."Mobila mätningar av aerosolegenskaper i Stockholm". Degree thesis at the Department of Meteorology and Inst. of Appl. Env. Research, Stockholm University, 2000.
56. Kulmala, M., Dal Maso, M., Mäkelä, Pirjola, L. J., Väkevä, M., Aalto, P., Miikkulainen, P., Hämeri, K. and O'Dowd, C. On the formation, growth and composition of nucleation mode particles. *Tellus* 53B, 2001, pp.479-490.
57. Langner, J. and Rodhe, H. A global three-dimensional model of the tropospheric sulphate, *J. Atmos. Chem.*, 13, 1992, pp. 225-263.
58. Løye-Pilot, M.D., Martin, J.M., Morelli, J. Influence of Sahara dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean, *Nature* 321, 1986, pp.427-428.
59. Mamane, Y., Mehler, M.. On the nature of nitrate in a coastal urban area. *Atmospheric Environment*, 21, 1987, pp. 1989-1994.
60. Marchand, G., Lavoie, J., Lazure, L. Evaluation of bioaerosols in a municipal solid waste recycling and composting plant. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 45, 1995, pp. 778-781.
61. Matter U., Siegmann H. C., and Burtcher H. Dynamic field measurements of submicron particles from diesel engines, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 1999, pp. 1946-1952.
62. Mäkelä, J.M., P. Aalto, V. Jokinen, T. Pohja, A. Nissinen, S. Palmroth, T. Markkanen, K. Seitsonen, H. Lihavainen and M. Kulmala. Observations of ultrafine aerosol particle formation and growth in boreal forest. *Geophys. Res. Lett.* 24, 1997, pp. 1219.
63. Mårtensson, E. M., E. D. Nilsson, G. de Leeuw, L. H. Cohen, H.-C. Hansson. Laboratory simulations and parameterization of the primary marine aerosol production. Accepted for publication in *JGR*, 2002.
64. Maynard, A.D., Maynard, R.L. A derived association between ambient aerosol surface area and excess mortality using historic time series data. *Atmos. Environ.*, 36, 2002, pp. 5561-5567.
65. McMurry P.H.. A review of atmospheric aerosol measurements. *Atmospheric Environment*, 34, 2000, pp. 1959- 1999.
66. Mildford J.B., Davidson C.I.. The sizes of particulate sulphate and nitrate in the Atmosphere. A review. *Journal of Air Pollution Control Association* 37, 2, 1987, pp. 125-134.

67. Molinaroli, E., Gerzoni, S., Giacarlo, R.. Contribution of Saharan dust to the Central Mediterranean Basin. In: Jhonson, N.J., Basu, A., (Eds.), Processes Controlling the Composition of the Clastic Sediments, Geological Society of America Special Paper, 284, 1993, pp. 303-312.
68. Moshammer, H., Neuberger, M.. The active surface of suspended particles as a predictor of lung function and pulmonary symptoms in Austrian school children. *Atmos. Environ.*, 37, 2003, pp. 1737-1744.
69. Moulin C.. Transport atmosphérique des poussières africaines sur la Méditerranée et l'Atlantique : climatologie satellitale à partir des images Météosat VIS (1983-1994) et relations avec le climat. PhD dissertation. "Océanologie, météorologie et environnement" - Université Paris 6 - Laboratoire de Modélisation du Climat et de l'Environnement (Gif-Sur-Yvette), 1997, pp. 243.
70. Odum, J.R., Hoffman T., Bowman F., Collin D., Flagan R.C., y Seinfeld J. H. Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields. *Environmental Science and Technology*, 30, 1996, pp. 2580-2585.
71. Odum, J.R., Jungkamp T.P.W., Griffin R.J., Flagan R.C. Seinfeld J.H.. The atmospheric aerosol formation potential of whole gasoline vapour. *Science*, 276, 1997a, pp. 96-99.
72. Odum, J.R., Jungkamp T.P.W., Griffin R.J., Flagan R.C. Seinfeld J.H.. Aromatics, reformulated gasoline, and atmospheric aerosol. *Environmental Science and Technology*, 31, 1997b, pp. 1890-1897.
73. Pacyna J.M. Source inventories for atmospheric trace metals. In *Atmospheric Particles*. Harrison, 1998, R.M.,
74. Van Grieken, R.E. (Eds). *IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems*, 5, pp. 387-423.
75. Perry, K.D., Cahill, T.A., Eldred, R.A., Dutcher, D.D., Gill, T.E.. Long range transport of North African dust to the Eastern United States. *Journal of Geophysical Research*, 102, 1997, pp. 11225-11238.
76. Pósfai, M., Molnár, A.. Aerosol particles in the troposphere: a mineralogical introduction. In *Environmental Mineralogy*. Edited by David J. Vaughan and Roy A. Wogelius, 2000, pp 434.
77. Price, C., Penner, J., Prather, M. NO<sub>x</sub> from lightning: 1.Global distribution based on lightning physics. *Journal of Geophysical Research*, 102, 1997a, pp. 5929-5941.
78. Price, C., Penner, J., Prather, M. NO<sub>x</sub> from lightning: 2.Constraintis from the global atmospheric electric circuit. *Journal of Geophysical Research*, 102, 1997b, pp. 5943-5951.
79. Prospero, J.M., Glaccum, R.A., Nees, R.T.. Atmospheric transport of soil dust from Africa to South America. *Nature*, 289, 1981, pp. 570-572.
80. Prospero, J.M., Ness, R.T.. Impact of the North African drought and El Niño on mineral dust in the Barbados trade winds. *Nature*, 320, 1986, pp. 735-738.
81. Prospero, J.M., Nees, R.T., Uematsu, M.. Deposition rate of particulate and dissolved aluminium derived from Saharan dust in precipitation at Miami, Florida. *Journal of Geophysical Research*, 92, 1987, pp.14723-14731.
82. Prospero, J.M., Schmitt, R. Cuevas, E., Savoie, D.L. Graustein, W.C., Turekian, K.K. Volz-Thomas, A., Díaz, A., Oltmans, S.J., Levy II, H. Temporal variability of summer-time ozone and aerosols in the free troposphere over the eastern North Atlantic. *Geophysical Research Letters* 22, 1995, pp. 2925-2928.
83. Prospero, J.M.. Long-term measurements of transport of African mineral dust to the southeast United States: Implications for the regional air quality. *Journal of Geophysical Research*, 104, 1999, pp.15917-15927.
84. Putaud J.P. Baltensperger U., Brüggemann E., Facchini M.C, Fuzzi S., Gehrig R., Hansson H.C., Harrison R.M, Jones A.M., Laj P., Maenhaut W., Mihalopoulos N., Müller K., Palmgren F., Querol X., Rodriguez S., Schneider J., Spindler G., ten Brink H., Tunved P., Van Dingenen R., Wehner B., Weingartner E., Wiedensohler A., Wählin P., Raes F.. A European Aerosol Phenomenology: Physical and chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. JRC report, EUR20411 EN, 2002, pp. 55.
85. Querol, X., Alastuey, A., Puigercus, J.A., Mantilla, E., Miros, J.V., Lopez-Soler, A., Plana, F., Artinano, B.. Seasonal Evolution of Suspended Particles Around a Large Coal-Fired Power Station: Particles Levels and Sources. *Atmospheric Environment.*, 32/11, 1998, pp. 1963-1978.
86. Querol X., Alastuey A., Rodríguez S., Viana M.M., Artiñano, B., Salvador P., Mantilla E., Garcia do Santos S., Fernandez Patier R., de la Rosa J., Sanchez de la Campa A., Menendez M., Gil, J.I.. Levels of particulate matter in rural, urban and industrial sites in Spain. *The Science of Total Environment (Special Issue: Urban Pollution, in press)*, 2003.
87. Rodríguez S., Querol X., Alastuey A., Kallos G., Kakaliagou O. Saharan dust contributions to PM<sub>10</sub> and TSP levels in Southern and Eastern Spain. *Atmospheric Environment* 35/14, 2001, pp. 2433-2447.

88. Roelle, P.A., Aneja, V.P., Gay, B., Geron, C. Pierce, T. Biogenic nitric oxide emissions from cropland soils. *Atmospheric Environment*, 35, 2001, pp.115-124.
89. Ryall D.B., Derwent, R.G., Manning, A.J., Redington A.L., Corden, J., Millington, W. Simmonds P.G. O'Doherty S., Carslaw N. and Fuller G.W. The origin of high particulate concentrations over the United Kingdom, March 2000. *Atmospheric Environment*, 36, 8, 2002, pp. 1363-1378.
90. Savoie, D.L., Prospero, J.M., Oltmans, S.J., Graustein, W.C., Turekian, K.K., Merrill, J.T., Levy II, H.. Sources of Nitrate and Ozone in the Marine Boundary Layer of the Tropical North Atlantic. *Journal of Geophysical Research*, 97, 11, 1992, pp. 575-589.
91. Swap, R., Garstang, M., Greco, S., Talbot, R., Kallberg, P.. Saharan dust in the Amazon basin. *Tellus*, 44B, 1992, pp. 133-149.
92. Tunved, P., Hansson, H-C, Kulmala, M., Aalto, P., Viisanen, P., Karlsson, H., Kristensson, A., Swietlicki, E., Dal Maso, M., Ström, J., Komppula, M., One year boundary layer aerosol size distribution data from five Nordic background stations, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 2003, pp. 2183-2205.
93. Viana M., Querol X., Alastuey A., Cuevas E., Rodríguez S.. Influence of African dust on the levels of atmospheric particulates in the Canary Islands air quality network. *Atmospheric Environment*, 36/38, 2002, pp. 5861- 5875.
94. Wakamatsu S., A. Utsunomiya, J.S. Han, A. Mori, I. Uno, K. Uehara. Seasonal variation in atmospheric aerosols concentration covering Northern Kyushu, Japan and Seoul, Korea. *Atmospheric Environment*, 30, 13, 1996, pp. 2343-2354.
95. Wall S.M., John W., Ondo J.L. Measurement of aerosol size distribution for nitrate and major ionic species. *Atmospheric Environment* 22, 1988, pp. 1649-1656.
96. Warneck, P.. Chemistry of the natural atmosphere. International Geophysics Series, vol.41. Academy press, 1987, pp. 757.
97. Watson, J.G., Chow, J.C., Fujita, E.M. Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance. *Atmospheric Environment*, 35, 2001, pp. 1567-1584.
98. Yu, J., Griffin, R.J., Cocker, D.R., Flangan, R.C., Seinfeld, J.H., Blanchard, P. Observation of gaseous and particulate products of monoterpene oxidation in forest atmosphere. *Geophysical Research Letters*, 26, 1999, pp. 1145-1148
99. Ming-Ho Yu, *Environmental Toxicology: Biological and Health Effects of Pollutants*, Second Edition, USA, CRC Press, 2004
100. U.S Environmental Protection Agency, Drinking Water Criteria Document for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Environmental criteria and Assesment Office, US EPA, ECAO-CIN-D010, Cincinnati, OH, 1991.
101. Menzie, C.A., Potocki, B.B. and santodonato, J. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 1992, pp. 1278.
102. Benneth R.L., and Stockburger L. Sampling carbonaceous aerosols: a review of methods and previous measurements, EPA Project Summary, EPA/600/SR-94/192, Research Triange Park, 1994, NC 27711.
103. Hart M.H., and J.F. Pankow. High volume air sampler for particle and gas sampling. 2. Use of back up filters to correct the adsorption of gas phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to the front filter, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1994, pp. 655-661.
104. Cudahy, J.J., Helsel, R.W. Removal of products of incomplete combustion with carbon. *Waste Manage*, 20, 2000, pp. 339.
105. Ana M. Mastral, Tomás García, Ramón Murillo, María S. Callén, José M. López and María V. Navarro. Pollution Control technology for Atmospheric PAH, EJEAEche, 2003, pp. 250-254.
106. Payam P., Zhi Ning, James J Schauer, Constantinos Sioutas. Characterization of particle bound organic carbon from diesel vehicles equipped with advanced emission control technologies [online], 2009. Διαθέσιμο από : [https://www.researchgate.net/publication/26734745\\_Characterization\\_of\\_particle\\_bound\\_organic\\_carbon\\_from\\_diesel\\_vehicles\\_equipped\\_with\\_advanced\\_emission\\_control\\_technologies](https://www.researchgate.net/publication/26734745_Characterization_of_particle_bound_organic_carbon_from_diesel_vehicles_equipped_with_advanced_emission_control_technologies) [προσβάσιμο 2 Μαρτίου 2010].
107. Chen Shui-Jen ; SU Hung-Bin; Chang Juu-En; Lee Wen-Jhy; Huang Kuo-Lin, Hsieh Lien-Te, Huang Yi-Chu; Lin Wen-Yinn; Lin Chih-Chung. Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from the pyrolysis of scrap tires [online], 2007. Διαθέσιμο από : <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsid=18487812> [προσβάσιμο 5 Νοεμβρίου 2009].
108. Nielsen T. ET AL. Traffic PAH and other mutagens in air in Denmark. Copenhagen, Danish Environmental Protection Agency, 1995 (Miljøprojekt 285).

109. Liou P.L. ET AL. The Total Human Environmental Exposure Study (THEES) to benzo(a)pyrene: comparison of the inhalation and food pathways. Archives of environmental health, 43, 1988, pp. 304–312.
110. European Environment Agency. Contribution to total change in PAH emissions for each sector between 1990 and 2007 (EEA member countries), 2010 [online]. Διαθέσιμο από : <<http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/contribution-to-total-change-in-pah-emissions-for-each-sector-between-1990-and-2007-eea-member-countries>> [προσβάσιμο 15 Απριλίου 2010].
111. European Environment Agency. Sector share of PAH emissions (EEA member countries) 2010 [online]. Διαθέσιμο από : <<http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/sector-share-of-pah-emissions-eea-member-countries>> [προσβάσιμο 15 Απριλίου 2010].
112. European Environment Agency. Change (%) in PAH emissions 1990-2007 (EEA member countries) 2010 [online]. Διαθέσιμο από : <<http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/change-in-pah-emissions-1990-2007-eea-member-countries>> [προσβάσιμο 15 Απριλίου 2010].
113. European Environment Agency. Emission trends of PAHs (EEA member countries),2010 [online]. Διαθέσιμο από : < <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/emission-trends-of-pahs-eea-member-countries>> [προσβάσιμο 15 Απριλίου 2010].
114. European Environment Agency. Change in PAH emissions for each sector between 1990 and 2007 (EEA member countries),2010 [online]. Διαθέσιμο από : < <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/change-in-pah-emissions-for-each-sector-between-1990-and-2007-eea-member-countries>> [προσβάσιμο 15 Απριλίου 2010].
115. European Environment Agency. Emissions of primary and secondary fine (PM10) particulate matter (EEA member countries) 2010 [online]. Διαθέσιμο από : < <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/emissions-of-primary-and-secondary-fine-pm10-particulate-matter-eea-member-countries>> [προσβάσιμο 15 Απριλίου 2010].
116. European Environment Agency. Change in emissions of primary PM10 and secondary particulate matter precursors by country, 2010 [online]. Διαθέσιμο από : <<http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/change-in-emissions-of-primary-pm10-and-secondary-particulate-matter-precursors-by-country>> [προσβάσιμο 15 Απριλίου 2010].
117. London Borough of Richmond upon Thames. Διαθέσιμο από : <[http://www.richmond.gov.uk/pah\\_annual\\_average1991-2007.pdf](http://www.richmond.gov.uk/pah_annual_average1991-2007.pdf)>, [προσβάσιμο 6 Μαρτίου 2010].
118. London Borough of Richmond upon Thames. Διαθέσιμο από : <[http://www.richmond.gov.uk/06-07\\_pah\\_results.pdf](http://www.richmond.gov.uk/06-07_pah_results.pdf)>, [προσβάσιμο 6 Μαρτίου 2010]
119. Schauer C., Niessner R.,Pöschl U. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Air Particulate Matter: Decadal and Seasonal Trends, Chemical Degradation, and Sampling Artifacts [online] ,2003. διαθέσιμο από : <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es034059s>> [προσβάσιμο 2 Φεβρουαρίου 2010].
120. Groneberg D. A., Morfeld P.,Kraus T.,Köhler D., Krug N., Magnussen H., Nowak D., Rabe K F.,Schultze-Werninghaus G.,Schulz H., Teschler H.,Vogelmeier C., Wagner U.,Welte T,Voshaar T, Witt C. Health effects of particulate matter exposure: current scientific knowledge. Pneumologie 63(7), 2009, pp. 363-8.
121. Alley D., Langley-Turnbaugh S., Gordon N., Wise J., Van Epps G., Jalbert A. The effect of PM10 on human lung fibroblasts. Toxicology and industrial health, 25(2), 2009, pp. 111-20.
122. Tong H. Y. and Karasek F. W.Quantification of PAHs in diesel exhaust particulate matter by HPLC fractionation and high resolution GC. Anal. Chem. 56, 1984, pp. 2129-2134.
123. May W. E. and Wise S. A. Liquid chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in air particulate extracts. Analyt. Chem. 56, 1984, pp. 225-232.
124. LI C. K., KAMENS R. M. The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modelling. Atmospheric Environment Vol. 27A, No. 4, 1993, pp. 523-532.
125. Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T.,. Sources of fine organic aerosol 2. noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy duty diesel trucks. Environmental Science and Technology 27, 1993, pp. 636-651.
126. Westerholm, R.N., Almen, J., Hang, L., Rannung, U., Winqvist, L., and Grigoriadis, V. Chemical and biological characterization of particulate-, semivolatile-, and gasphase-associated compounds in diluted heavy duty diesel exhaust: A comparison of three different semivolatile-phase samplers. Environmental Science and Technology,25, 1991. pp. 332-338.
127. Caricchia A.M., Salvatore Chiavarini, Massimo Pezza, Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy) Atmospheric Environment 33, 1999, pp. 3731-3738.



128. Khalili N. R. , Scheff P.A., Holsen T.M. PAH fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels and wood combustion emissions. *Atmospheric Environment* Vol. 29, No. 4, 1995, pp. 533-542.
129. Freeman D. J. and Cattel C. R. Wood burning as a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. *Envir. Sci. Technol* 24, 1990, pp. 1581-1585.
130. Yunker M.B., Macdonald R.W., Brewer R., Mitchell R.H., Goyette D., and Sylvester S., PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33, 2002, pp. 489-515.
131. Mandalakis M., M. Tsapakis, A. Tsoga, E.G. Stephanou,. Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece), *Atmospheric Environment*, 36, 2002, pp. 4023-4035.
132. Fang G.-C., Y.-S. Wu, M.-H. Chen, T.-T. Ho, S.-H. Huang, J.-Y. Rau,. Polycyclic aromatic hydrocarbons study in Taichung, Taiwan, during 2002-2003, *Atmospheric Environment*, 35, 2004, pp. 3385-3391.
133. Pramod Kulkarni, Chandra Venkataraman. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Mumbai, India. *Atmospheric Environment* 34, 2000, pp. 2785-2790.
134. Simoneit, B.R.T.. Organic matter of the troposphere - III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western United States. *Atmospheric Environment*. 18, 1984a, pp. 51-67.
135. Simoneit B.R.T.. Application of molecular marker analysis to reconcile sources of carbonaceous particulates in tropospheric aerosols. *Science of the Total Environment*, 36, 1984b, pp. 61-72.
136. International Agency for Research on Cancer. Διαθέσιμο από : : <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ListagentsCASnos.pdf>>, 2009, [προσβάσιμο 18 Ιανουαρίου 2010].
137. Chun-The Li, Yuan-Chung Lin, Wen-Jhy Lee, Perng-Jy Tsai. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons and their carcinogenic potencies from cooking sources to the urban atmosphere – Research[online], 2003. Διαθέσιμο από : <[http://findarticles.com/p/articles/mi\\_m0CYP/is\\_4\\_111/ai\\_102102812/](http://findarticles.com/p/articles/mi_m0CYP/is_4_111/ai_102102812/)> [προσβάσιμο 3 Μαρτίου 2010].
138. Nikolaou A., Kostopoulou M., Lofrano G., Meric S. Determination of PAHs in marine sediments: Analytical methos and environmental concerns. *Global NEST Journal*, Vol 11, No 4, 2009, pp. 391-405.
139. UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution: The 1998 Aarhus Protocol on Persistent Organic Pollutants (POPs) [http://www.unece.org/env/lrtap/pops\\_h1.htm](http://www.unece.org/env/lrtap/pops_h1.htm)
140. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries. European Commission, December 2001a.
141. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference Document on Best Available Techniques for Waste Incineration. European Commission, August 2006.
142. Wenborn MJ, Coleman PJ, Passant NR, Lymberidi E, Sully J, Weir AR. Speciated PAH inventory for the U.K., August 1999.
143. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Best Available Techniques Reference Document on the Production of Iron and Steel. European Commission, December 2001b.
144. Howsam M, Jones KC. Sources of PAHs in the environment. In: Neilson AH(ed). *Anthropogenic compounds. PAHs and related compounds*, Germany, Springer, 1998, pp. 137-174.
145. Mackay D, Shiu WY Ma KC. *Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals: Polynuclear aromatic hydrocarbons, polychlorinated dioxins and dibenzofurans*, Michigan, USA, Lewis Publishers, 1992.
146. Wild SR, Jones KC. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United-Kingdom environment – a preliminary source inventory and budget. *Environ.Pollut.* 88, 1995, pp. 91-108.
147. Wilson SC, Jones KC. Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) - a review. *Environ.Pollut.* 81, 1993, pp. 229-249.
148. Central Pollution Control Board. Available from : <<http://www.cpcb.nic.in/oldwebsite/Highlights/Highlights05/image/Image3570.gif>> (n.d) [προσβάσιμο 5 Ιουνίου 2010].
149. Minesota Pollution Control Agency. Available from:<[www.pca.state.mn.us/artwork/air/lungs-pm.jpg](http://www.pca.state.mn.us/artwork/air/lungs-pm.jpg) > (n.d), [προσβάσιμο 5 Ιουνίου 2010].
150. U.S Environmental Protection Agency. Διαθέσιμο από :<<http://www.epa.gov/ttn/catc/dir1/cs6ch1.pdf>>, 1998 [προσβάσιμο 5 Ιουνίου 2010].

151. HSDB. Hazardous substances data bank. National Library of Medicine, National Toxicology Information Program, Bethesda, MD. 1992.
152. HSDB. Hazardous Substances Data Bank. National Library of Medicine, National Toxicology Program (via TOXNET), Bethesda, MD. 1994.
153. IARC. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Vol. 32: Polynuclear aromatic compounds: Part 1. Chemical, environmental and experimental data. France: World Health Organization, International Agency for Research on Cancer, 1983, pp. 155-161,225-231.
154. Eller PM. NIOSH manual of analytical methods. Vol. 2. Cincinnati, OH: US Department of Health and Human Services, National Institute for Occupational Safety and Health, 1984, pp. 5506/7-5506/9, 5515/6-5515/7.
155. NISBET I. C.T. AND. LAGOY P. K.Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Regulatory toxicology and pharmacology 16, 1992, pp. 290-310.
156. AWMA,. Air & Waste Management Association, Air Pollution Engineering Manual, New York, Van Nostrand Reinhold, 1992.
157. Corbitt R,. Standard Handbook of Environmental Engineering, edited by Robert Corbitt, New York, McGraw-Hill, 1990.
158. U.S Environmental Pollution Agency. U.S. EPA, Office of Air Quality Planning and Standards, "Control Techniques for Particulate Emissions from Stationary Sources,Volume 1, " EPA-450/3-81-005a, Research Triangle Park, NC, 1982.
159. Kenneth Wark and Cecil Warner, "Air Pollution: Its Origin and Control," New York, Harper-Collins, 1981.
160. Perry R., "Perry's Chemical Engineers' Handbook," edited by Robert Perry and Don Green, 6' Edition, New York, McGraw-Hill, 1984.
161. U.S Environmental Pollution Agency, U.S. EPA, Office of Air Quality Planning and Standards,"Stationary Source Control Techniques Document for Fine Particulate Matter, " EPA-452/R-97-001, Research Triangle Park, NC, 1998.
162. Avallone E., "Marks' Standard Handbook for Mechanical Engineers" New York ,McGraw-Hill, 1996.
163. U.S Environmental Pollution Agency Guidance for health risk from exposure to chemical mixtures. U.S. Environmental Protection Agency, Fed Reg, 51, 34014, 1986.
164. Westerholm R., Alsberg T. E., Frommelin A. B., Strandell M. E., Rannug U., Winquist L., Grigoriadis V., Egebak K. Effect of fuel polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagenic substances from a gasoline-fueled automobile, Environ. Sci. Technol 22, 1988, pp.925-930.
165. Paputa-Peck, M.; Hampton, C.; Marano, R.; Schuetzle, D.; Riley, T. L.; Prater, T. J.; Skewes, L. M.; Ruehle, P. H.; Bosch, L. C.; Duncan, W. P. Anal. Chem.55, 1983, pp.1946-1954.
166. McCarty L.S., Mackay D., Smith A.D, Ozbum G.W, Dixon D.G. Residue-based interpretation of toxicity and bioconcentration QSARs from aquatic bioassays: neutral narcotic organics. Environ. Toxicol. Chem 11, 1992, pp. 917-930.
167. Rand G. M., Wells P.G, McCarty L.S. Introduction on aquatic toxicology. Fundamentals of aquatic toxicology : effects, environmental fate and risk assessment, 2<sup>nd</sup> Ed., G.M Rand Washington DC, Taylor and francis, 1995.
168. Lipnick R. L., Fundamental of Aquatic Toxicology: effects, Environmental fate and Risk Assessment, 2<sup>nd</sup> Editions, G.M Rand, Washington DC, Taylor and Francis, 1995.
169. Van Wezel A.P., de Vries D.A, Sijm D, Opperhuizen A. Use of lethal body burden in the evaluation of mixture toxicity. Ecotoxicol. Environ. Saf. 35 (3), 1996, pp. 236-241.
170. Timbrell J.A. Principles of biochemical Toxicology, Washington DC, Taylor and Francis, 1991.
171. Payne J.F., Fancey, L.L, Rahimtula A.D, Porter E.L. Review and perspective on the use of mixed function oxidase enzymes in biological monitoring. Comp. BNiochem Physiol 86 C, 1987, pp. 233-245.
172. Livingstone D.R., Kirchin M.A, Wiseman A. Tissue of subcellular distribution of enzyme activities of mixed-function oxygenase and benzo(a)pyrene metabolism in the common mussel *Mytilus edulis*. Sci. Tot. Environ. 39, 1989, pp. 209-235.
173. Malins D.C , McCain B.B., Myeres M.S, Brown D.W, Krahn M.M, Chan S.L, Roubal W.T. Neoplastic and other diseases in fish in relation to toxic chemicals:an overview. Aquat. Toxicol 11, 1988, pp. 43-67.
174. Baumann P.C. Metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment, 1989 In: PAH metabolites and neoplasia in feral fish populations U. Varanasi., , Boca Raton, CRC Press, 1989, pp. 269-290.

175. Landahl J. T., McCain B.B, Myers M.S, Rhodes L.D, Brown D.W. Consistent association between hepatic lesions in English sole (*Parophrys vetulus*) and polycyclic aromatic hydrocarbons in bottom sediment. *Environ. Health Perspect* 89, 1990, pp. 195-203.
176. De Guise S., Lagace A., Beland P. Tumors in St.Lawrence beluga whales (*Delphinapterus Leucas*). *Vet Pathol* 31, 1994, pp. 444-449.
177. Santodonato J. Review of the estrogenic and antiestrogenic activity of polycyclic aromatic hydrocarbons: Relationship to carcinogenicity. *Chemosphere* 34(4), 1997, pp. 835-848.
178. Hall A.T, Oris J.T. Anthracene reduces reproductive potential and is maternally transferred durin long-term exposure in fathead minnows. *Aquat. Toxicol.* 19, 1991, pp. 249-264.
179. Van Brummelen T.C, van gestel C.A.M, Verweij R.A. Long-term toxicity of five polycyclic aromatic hydrocarbons for the terrestrial isopods *Oniscus asellus* and *Procellio scaber*. *Environ. Toxicol. Chem* 15, 1996, pp. 1199-1210.
180. Muller A.M.F., Makropoulos V., Bolt H.M. Toxicological aspects of oestrogen-mimetic xenobiotics present in the environment. *Toxicol. Ecotoxicol. News* 2, 1995, pp. 68-73.
181. Jordan V.C. Biochemical pharmacology of antiestrogen action. *Pharmacol. Rev.*38, 1994, pp. 245-276.
182. Davila D.R, Mounho B.J, Burchiel S.W. toxicology of polycyclic aromatic hydrocarbons to the human immune system:Models and mechanisms. *Toxicol. Environ. News* 4(1), 1997, pp. 5-9.
183. Huang X.D, Dixon D.G, Greenberg B.M. Toxicology of polycyclic aromatic hydrocarbons to the duckweed *Lemna gibba* L G-3 in natural sunlight. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 32, 1995, pp. 194-200.
184. Karrow N.A. Chemical mixture immunotoxicity to rainbow trout. Department of Biology, Waterloo, University of Waterloo, 1998, pp. 176.
185. Bowling J.W, Lerversee G.J, Landrum P.F, Giesy J.P. Acute mortality of anthracene-contaminated fish exposed to sunlight. *Aquat. Toxicol* 3, 1983, pp.: 79-90.
186. Oris J.T, Giesy J.P, Photoinduced toxicity of anthracene to Juvenile Blugill sunfish (*Iepomis Macrochirus Rafinesque*):Photoperiod effects and predictive hazard evaluation. *Environ. Toxicol. Chem* 5, 1986, pp. 761-768.
187. Newsted J.L., Giesy J.P. Predictive models for photoinduces acute toxicology of polycyclic aromatic hydrocarbons to *Daphnia Magna* strauss (cladocera Crustacea). *Environ. Toxicol. Chem.* 6, 1987, pp. 445-461.
188. Schoeny R., Cody T., Warschawsky D., Radike M. Metabolism of mutagenic polycyclic aromatic hysrocarbons, by photosynthetic algal species. *Mutat. Res* 197, 1988, pp. 289-302.
189. Gala W.R, Giesy J.P. Photo-induced toxicity of anthracene to the Green Alga, *Selenastrum capricornutum*. *Arc. Environ. Contam. Toxicol.*, 1992.
190. Ren L., Huang X.D., McConkey B.J, Dixon D.G., Greenberg B.M. Photoinduces toxicity of three polycyclic aromatic hydrocarbons (fluoranthene, pyrene and naphthalene) to the duckweed *Lemna gibba* L.G-3. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*,28(2), 1994, pp. 160-171.
191. Ankey G.T., Collyard S.A, Monson P.D, Kosian P.A. Influence of ultraviolet light on the toxicity od sediment contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Toxicol. Chem* 13., 1994, pp. 1791-1796.
192. Granella M, Clonfero E. Urinary excretion of 1-pyrenol in automotive repair workers. *Int Arch Occup Environ Health* 65, 1993, pp. 241-245.
193. Hansen AM, Poulsen OM, Menne T. Longitudinal study of excretion of Metabolies of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urine from two Psoriatic Patients.*Acta Derm Venereol (stockh)* 73, 1993, pp. 188-190.
194. Herikstad BV, Ovrebo S, Haugen A, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urine from coke-oven workers with a radioimmunoassay, 1993.
195. Kanoh T, Fukuda M, Hayami E, et al. Nitro reaction in mice injected with pyrene during exposure to nitrogen dioxide. *Mutat Res* 245(1), 1990, pp. 1-4.
196. Ovrebo S, Haugen A, Fjeldstad PE, et al.Biological monitoring of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbon in an electrode paste plant. *J Occup Med* 36(3), 1994, pp. 303-310.
197. Santella RM, Hemminki K, Tang D-L, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon-DNA adducts in white blood cells and urinary 1-hydroxypyrene in foundry workers. *Cancer Epidemiology, Biomarkers & Prevention* 2, 1993, pp. 59-62.
198. Van Hummelen P, Gennart JP, Buchet JP, et al. Biological markers in PAH exposed workers and controls. *Mutat Res* 300, 1993, pp. 231-239.

199. Van Rooij JGM, Bodelier-Bade MM, Jongeneelen FJ. Estimation of individual dermal and respiratory uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons in 12 coke oven workers. *Br J Ind Med* 50, 1993a, pp. 623-632.
200. Van Rooij JGM, Van Lieshout EMA, Bodelier-Bade MM, et al. Effect of the reduction of skin contamination on the internal dose of creosote workers exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Stand J Work Environ Health* 19, 1993b, pp. 200-207.
201. Viau C, Vyskocil A, Tremblay C, et al. Urinary excretion of 1-hydroxypyrene in workers exposed to polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures. *J Occup Med Technol* 2(3), 1993, pp. 267-276.
202. Jongeneelen FJ, Leijdekkers C-M, Bos RP, et al. Excretion of 3-hydroxy-benzo(o)pyrene and mutagenicity in rat urine after exposure to benzo(a)pyrene. *J Appl Toxicol* 5, 1985, pp. 277-282.
203. Zhao XL, Ho W, Shiu J-H, et al. Effects of benzo(a)pyrene on the humoral immunity of mice exposed by single intraperitoneal injection. *Chinese J Prevent Med* 24(4), 1990a, pp. 220-222.
204. Zhao ZH, Quan WY, Tian DH. Urinary 1-hydroxypyrene as an indicator of human exposure to ambient polycyclic aromatic hydrocarbons in a coal-burning environment. *Sci Total Environ* 92, 1990b, pp. 145-154.
205. Assennato G, Ferri GM, Foa V, et al. Correlation between PAH airborne concentration and PAH-DNA adduct levels in coke-oven workers. *Int Arch Occup Environ Health* 65, 1993, pp. 143-145.
206. Bjelogrić NM, Makinen M, Stenback F, et al. Benzo(a)pyrene-7,8-diol-9,10-epoxide-DNA adducts and increased ~53 protein in mouse skin. *Carcinogenesis* 15(4), 1994, pp. 771-774.
207. Chou MW, Kong J, Chung K-T, et al. Effect of caloric restriction on the metabolic activation of xenobiotics. *Mutat Res* 295, 1993, pp. 223-235.
208. Gulp SJ, Beland FA. Comparison of DNA adduct formation in mice fed coal tar or benzo(a)pyrene. *Carcinogenesis* 15(2) 1994, pp. 247-252.
209. Day BW, Skipper PL, Wishnok JS, et al. Identification of an in vivo chrysene diol epoxide adduct in human hemoglobin. *Chem Res Toxicol* 3(4), 1990, pp. 340-343.
210. Fuchs J, Mlcoch J, Platt K-L, et al. Characterization of highly polar bis-dihydrodiol epoxide-DNA adducts formed after metabolic activation of dibenz[a,h]anthracene. *Carcinogenesis* 14(5), 1993a, pp. 863-867.
211. Fuchs J, Mlcoch J, Oesch F, et al. Characterization of highly polar DNA adducts derived from dibenz[a,h]anthracene (DBA), 3,4-dihydroxy-3,4-dihydro-DBA, and 3,4,10,11-tetrahydroxy-3,4,10,11-tetrahydro-DBA. *Toxicol Ind Health* 9(3) 1993b, pp. 503-509.
212. Garg A, Beach AC, Gupta RC. Interception of Reactive, DNA aduct-forming metabolites present in rodent serum following carcinogen exposure: Implications for use of body fluids in biomonitoring. *Teratogen Carcinog Mutagen* 13, 1993, pp. 151-166.
213. Gamer RC, Dvorackova I, Tursi F. Immunoassay procedures to detect exposure to aflatoxin B-1 and benzo-a-pyrene in animals and man at the DNA level. *Int Arch Occup Environ Health* 60(3), 1988, pp. 145-150.
214. Gallagher J, George M, Kohan M, et al. Detection and comparison of DNA adducts after in vitro and in vivo diesel emission exposures. *Environ Health Perspect* 99, 1993, pp. 225-228.
215. Herberg R, Marcus M, Wolff MS, et al. A pilot study of detection of DNA adducts in white blood cells of roofers by <sup>32</sup>P-postlabelling. *IARC Sci Publ* (104), 1990, pp. 205-214.
216. Bechtold WE, Sun JD, Wolff RK, et al. Globin adducts of benzo[a]pyrene: Markers of inhalation exposure as measured in F344/N rats. *J Appl Toxicol* 11(2), 1991, pp. 115-118.
217. Weston A, Rowe M, Poirier M, et al. The application of immunoassays and fluorometry to the detection of polycyclic hydrocarbon-macromolecular adducts and anti-adduct antibodies in humans. *Int Arch Occup Environ Health* 60(3), 1988, pp. 157-162.
218. Sherson D, Sabro P, Sigsgaard T, et al. Biological monitoring of foundry workers exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Br J Ind Med* 47(7), 1990, pp. 448-453.
219. Szczeklik A, Szczeklik J, Galuszka Z, et al. Humoral immunosuppression in men exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons and related carcinogens in polluted environments. *Environ Health Perspect* 102(3), 1994, pp. 302-304.
220. Mumford JL, Lee X, Lewtas J, et al. DNA adducts as biomarkers for assessing exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in tissues from Xuan Wei women with high exposure to coal combustion emissions and high lung cancer mortality. *Environ Health Perspect* 99, 1993, pp. 83-87.
221. Lloyd JW. Long-term mortality study of steelworkers: V. Respiratory cancer in coke plant workers. *J Occup Med* 13, 1971, pp. 53-68.

222. Mazumdar S, Redmond CK, Sollecito W, et al. An epidemiological study of exposure to coal tar pitch volatiles among coke oven workers. *J Air Pollut Control Assoc* 25, 1975, pp. 382-389.
223. Redmond E, Strobino B, Cypress R. Cancer experience among coke by-product workers. *Ann NY Acad Sci* 2-7, 1976, pp. 102-115.
224. Maclure KM, MacMahon B. An epidemiologic perspective of environmental carcinogenesis. *Epidemiol Rev* 2, 1980, pp. 19-48.
225. Wynder EL, Hoffmann D. Tobacco and tobacco smoke. New York, Academic Press 1967.
226. Thyssen J, Althoff JKG, Mohr U. Inhalation studies with benzo[a]pyrene in Syrian golden hamsters. *J Natl Cancer Inst* 66, 1981, pp. 575-577.
227. Badiali D, Marcheggiano A, Pallone F, et al. Melanosis of the rectum in patients with chronic constipation. *Dis Colon Rectum* 28, 1985, pp. 241-245.
228. Davidson GE, Dawson GWP. Chemically induced presumed somatic mutations in the mouse. *Mutat Res* 38, 1976, pp. 151-154.
229. Davidson GE, Dawson GWP. Induction of somatic mutations in mouse embryos by benzo[a]pyrene. *Arch Toxicol* 38, 1977, pp. 99-103.
230. Harper BL, Ramanujam VMS, Legator MS. Micronucleus formation by benzene, cyclophosphamide, benzo(a)pyrene, and benzidine in male, female, pregnant female, and fetal mice. *Teratogen Carcinogen Mutagen* 9(4), 1989, pp. 239-252.
231. Klein M. Susceptibility of strain B6AF1J hybrid infant mice to tumorigenesis with 1,2-benzanthracene, deoxycholic acid and 3-methylcholanthrene. *Cancer Res* 23, 1963, pp. 1701-1707.
232. McCormick DL, Burns FJ, Alberg RE. Inhibition of benzo[a]pyrene-induced mammary carcinogenesis by retinyl acetate. *J Natl Cancer Inst* 66, 1981, pp. 559-564.
233. U.S. Environmental Protection Agency. Code of Federal Regulations. 40 CFR 302.4, 1989c.
234. U.S. Environmental Protection Agency. Designation, reportable quantities, and notification. U.S. Environmental Protection Agency. Code of federal regulations. 40 CFR 302.4, 1989d.
235. Spornins VL, Mott AW, Baraney G, et al. Effects of allyl methyl trisulfide on glutathione-S-transferase activity. *Nutr Cancer* 8, 1986, pp. 211-215.
236. Wattenberg LW, Leong JL. Inhibition of the carcinogenic action of benzo[a]pyrene by flavones. *Cancer Res* 30, 1970, pp. 1922-1925.
237. Brune H, Deutsch-Wenzel RP, Habs M, et al. Investigation of the tumorigenic response to benzo(a)pyrene in aqueous carrier solution applied orally to Sprague-Dawley rats. *J Cancer Res Clin Oncol* 102(2), 1981, pp. 153-157.
238. Cottini GB, Mazzone GB. The effects of 3,4-benzopyrene on human skin. *Am J Cancer* 37, 1939, pp. 186-195.
239. He SL, Baker R. Micronuclei in mouse skin cells following in vivo exposure to benzo[a]pyrene, 7,12-dimethylbenz[a]anthracene, chrysene, pyrene and urethane. *Environ Mol Mutagen* 17(3), 1991, pp. 163-168.
240. Pott P. Surgical observations relative to the cancer of the scrotum. London. Reprinted in *Natl Cancer Institute Monographs* 10, 1775. pp. 7-13. 1973.
241. Purde M, Etlin S. Cancer cases among workers in the Estonia oil shale processing industry: Health implications of new energy technologies. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science, 1980, pp. 527-528.
242. Iwata K, Inui N, Takeuchi T. Induction of active melanocytes in mouse skin by carcinogens: A new method for detection of skin carcinogens. *Carcinogenesis (London)* 2, 1981, pp. 589-594.
243. Kenneway EL. On cancer-producing tars and tar-fractions. *J Ind Hyg* 5, 1924, pp. 462-490.
244. Wynder EL, Hoffmann D. A study of tobacco carcinogenesis: VII. The role of higher polycyclic hydrocarbons. *Cancer* 12, 1959a, pp. 1079-1086.
245. Wynder EL, Hoffmann D. The carcinogenicity of benzofluoranthene. *Cancer* 12, 1959b, pp. 1194.
246. Wynder EL, Hoffmann D. Tobacco and tobacco smoke. New York, Academic Press, 1967.
247. Bingham E, Falk HL. Environmental carcinogens: The modifying effect of carcinogens on the threshold response. *Arch Environ Health* 19, 1969, pp. 779-783.
248. Warshawsky D, Barkley W, Bingham E. Factors affecting carcinogenic potential of mixtures. *Fundam Appl Toxicol* 20, 1993, pp. 376-382.
249. Yamagiwa K, Ichikawa K. Experimental study of the pathogenesis of carcinoma. *J Cancer Res* 3, 1918, pp. 1-29.
250. Albert RE, Miller ML, Cody T, et al. Benzo(a)pyrene-induced skin damage and tumor promotion in the mouse. *Carcinogenesis* 12(7), 1991a, pp. 1273-1280.

251. Albert RE, Miller ML, Cody TE, et al. Cell kinetics and benzo[a]pyrene-DNA adducts in mouse skin tumorigenesis. *Prog Clin Biol Res* 369, 1991b, pp. 115-22.
252. Cavalieri EL, Rogan E, Cremonesi P, et al. Tumorigenicity of 6-halogenated derivatives of benzo[a]pyrene in mouse skin and rat mammary gland. *J Cancer Res Clin Oncol* 114, 1988b, pp. 10-15.
253. Habs M, Schmahl D, Misfeld J. Local carcinogenicity of some environmentally relevant polycyclic aromatic hydrocarbons after lifelong topical application to mouse skin. *Arch Geschwulstforsch* 50, 1980, pp. 266-274.
254. Horton AW, Christian GM. Cocarcinogenic versus incomplete carcinogenic activity among aromatic hydrocarbons: Contrast between chrysenes and benzo[b]triphenylene. *J Natl Cancer Inst* 53, 1974, pp. 1017-1020.
255. Nielsen T., H.E. Jorgensen, J.C. Larsen, M. Poulsen. City air pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagens: occurrence, sources and health effects, *The Science of the Total Environment*, 189/190, 1996, pp. 41-49.
256. Allen J.O., Durant J.L., Dookeran N.M., Plummer E.F., Lafleur A.L., Sarofim A.F. and Smith K.A. Measurement of C<sub>24</sub>H<sub>14</sub> polycyclic aromatic hydrocarbons associated with a size-segregated urban aerosol, *Environmental Science and Technology*, 32, 1998, pp. 1928-1932.
257. Hietaniemi, V. "Levels and Trends of PCBs, Organochlorine Pesticide Residues and Carcinogenic or Mutagenic PAH Compounds in Finnish and Imported Foods and Diets. In Special Publication Royal Society of Chemistry. Natural Antioxidants and Food Quality in Atherosclerosis and Cancer Prevention." *Contaminants in Food and Diet* 8, 1996, pp. 432-436.
258. Leisinger, T. "Microorganisms and xenobiotic compounds." *Experimentia* 39, 1983, pp.:1183-1191.
259. Posfai, M., and A. Molnar. Aerosol particles in the troposphere: A mineralogical introduction, *EMU Notes Mineral.*, 2, 2000, pp. 197– 252.
260. Adams, P.J., J.H. Seinfeld, and D.M. Koch. Global concentrations of tropospheric sulfate, nitrate, and ammonium aerosol simulated in a general circulation model. *J. Geophys. Res.*, 104, 1999, pp. 13791-13823.
261. Canadian Environmental Protection Act. Διαθέσιμο από: < [www.hc-sc.gc.ca/ehp/ehd/catalogue/bch\\_pubs/98ehd220.pdf](http://www.hc-sc.gc.ca/ehp/ehd/catalogue/bch_pubs/98ehd220.pdf) >[προσβάσιμο 25 Μαρτίου 2008].
262. Cockerham L. G., Shane B. S., Basic Environmental Toxicology, North Carolina, USA Phoenix Services Corp, 1993.
263. Wilson SC, Jones KC. Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) - a review. *Environ.Pollut.* 81, 1993, pp. 229-249.
264. Sims RC, Overcash MR Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil-plant systems. *Res.Rev.* 88, 1983, pp. 1-67.
265. Delistraty D Toxic equivalency factor approach for risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Toxicol.Environ.Chem.* 64, 1997, pp. 81-108.
266. Pickering RW A toxicological review of polycyclic aromatic hydrocarbons. *J.Toxicol.Cutan.Ocul.Toxicol.* 18, 1999, pp. 101-135.
267. Moller M, Hagen I, Ramdahl T Mutagenicity of polycyclic aromatic compounds (PAC) identified in source emissions and ambient air. *Mutation Research*, 1985, pp. 149-156.
268. Pitts JN, Lokensgard DM, Harger W, Fisher TS, Mejia V, Schuler JJ, Scorziell GM, Katzenstein YA Mutagens in diesel exhaust particulate. Identification and direct activities of 6-nitrobenzo[a]pyrene, 9-nitroanthracene, 1-nitropyrene and 5H-phenanthro[4,5-bcd]pyran-5-one. *Mutation Research* 103, 1982, pp. 241-249.
269. Cerniglia CE Microbial metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Advances in Applied Microbiology* 30, 1984, pp. 31-71.
270. Cerniglia CE Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Biodegradation* 3, 1992, pp. 351-368.
271. Gibson DT Biodegradation, biotransformation and the Belmont. *J.Ind.Microbiol.* 12, 1993, pp. 1-12.
272. Heitkamp MA, Cerniglia CE Mineralization of polycyclic aromatic hydrocarbons by a bacterium isolated from sediment below an oil-field. *Appl.Environ.Microbiol.* 54, 1988, pp. 1612-1614.
273. Kanaly RA, Harayama S Biodegradation of high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons by bacteria. *J.Bacteriol.* 182, 2000, pp. 2059-2067.
274. Cerniglia CE Fungal metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons: Past, present and future applications in bioremediation. *J Ind.Microbiol.Biotechnol.* 19, 1997, pp. 324- 333.

275. Bezalel L, Hadar Y, Fu PP, Freeman JP, Cerniglia CE. Metabolism of phenanthrene by the white rot fungus *Pleurotus ostreatus*. *Appl. Environ. Microbiol.* 62, 1996, pp. 2547-2553.
276. Hammel KE, Gai WZ, Green B, Moen MA. Oxidative degradation of phenanthrene by the ligninolytic fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Appl. Environ. Microbiol.* 58, 1992, pp. 1832-1838.
277. Kochany J, Maguire RJ. Abiotic transformations of polynuclear aromatic hydrocarbons and polynuclear aromatic nitrogen heterocycles in aquatic environments. *Sci. Total Environ.* 144, 1994, pp. 17-31.
278. Neilson AH. Organic chemicals in the aquatic environment; Distribution, persistency and toxicity. Boca Raton, Florida, USA, Lewis Publishers, 1994.
279. Gurol MD, Singer PC Kinetics of ozone decomposition: A dynamic approach. *Environ. Sci. Technol.* 16, 1982, pp. 377-383.
280. Yao JJ, Huang ZH, Masten SJ. The ozonation of pyrene: Pathway and product identification. *Water Res.* 32, 1998a, pp. 3001-3012.
281. Yao JJ, Huang ZH, Masten SJ. The ozonation of benz[a]anthracene: Pathway and product identification. *Water Res.* 32, 1998b, pp. 3235-3244.
282. Rivas FJ, Beltran FJ, Acedo B Chemical and photochemical degradation of acenaphthylene. Intermediate identification. *Journal of Hazardous Materials* 75, 2000, pp. 89-98.
283. Reisen F, Arey J. Reactions of hydroxyl radicals and ozone with acenaphthene and acenaphthylene. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2002, pp. 4302-4311.
284. Koeber R, Bayona JM, Niessner R Analysis of ozonolysis products of benzo[a]pyrene with capillary gas chromatography mass spectrometry and liquid chromatography mass spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 66, 1997, pp. 313-325.
285. Barbas JT, Sigman ME, Dabestani R. Photochemical oxidation of phenanthrene sorbed on silica gel. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1996, pp. 1776-1780.
286. David B, Boule P Phototransformation of hydrophobic pollutants in aqueous medium .1. PAHs adsorbed on silica. *Chemosphere* 26, 1993, pp. 1617-1630.
287. Mallakin A, Dixon DG, Greenberg BM. Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation. *Chemosphere* 40, 2000, pp. 1435-1441.
288. Αλμπάνης Τ., Ρύπανση και Τεχνολογία Προστασίας Περιβάλλοντος, Ιωάννινα, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 1996.
289. Γεντεκάκης Ι. Β., , Ατμοσφαιρική Ρύπανση : Επιπτώσεις, Έλεγχος και Εναλλακτικές Τεχνολογίες, Θεσσαλονίκη, Εκδόσεις Τζιόλα, 2003.
290. Γκέκας Β., Φραντζεσκάκη Ν., Κατσιβελα Ε., Τεχνολογίες Επεξεργασίας Τοξικών – Επικίνδυνων Αποβλήτων, Θεσσαλονίκη, Εκδόσεις Τζιόλα, 2002.
291. Κουϊμτζής Θ., Σαμαρά – Κωνσταντίνου Κ, Έλεγχος Ρύπανσης Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη, Εκδόσεις Ζήτη, 1994.
292. Κουϊμτζής Θ., Φυτιανός Κ., Σαμαρά – Κωνσταντίνου Κ., Χημεία Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη, Εκδόσεις University Study Press, , 1998.
293. Όξενκιούν – Πετροπούλου Μ., , Περιβάλλον, Ατμοσφαιρική Ρύπανση, Αθήνα, Εκδόσεις Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, 2002.
294. Τσιούρης Σ. Ε, Θέματα Προστασίας Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη, Εκδόσεις Γαργατάνη, 1999.
295. Χαλουλάκου Α., Σχεδιασμός Εγκαταστάσεων Αντιρρύπανσης, Επεξεργασία Αιωρούμενων Σωματιδίων, Αθήνα, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2004.
296. Cheremisinoff N.P. Handbook of Air Pollution Prevention and Control, USA, Elsevier Science, 2002
297. Canadian Environmental Protection Act. National ambient air quality objectives for particulate matter, Part 1: Science assessment document [online], 1998. Διαθέσιμο από : <http://dsp-psd.communication.gc.ca/Collection/H46-2-98-220-1-1E.pdf> > [προσβάσιμο 5 Νοεμβρίου 2007]
298. Zaghden, H., Kallel, M., Elleuch, B., Oudot, J., Saliot, A. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Sfax, Tunisia, Mediterranean Sea, *Marine Chemistry*, 105(1-2) 2007, pp. 70-89.
299. U.S Environmental Protection Agency. Compendium Method TO-13A: Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), 1999. Διαθέσιμο από : < <http://www.epa.gov/ttn/amtic/files/ambient/airtox/to-13arr.pdf> > [προσβάσιμο 13 Ιουλίου 2006]
300. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), 1995. Διαθέσιμο από : < <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.html> > [προσβάσιμο 5 Σεπτεμβρίου 2007]

301. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Naphthalene, 1-Methylnaphthalene, and 2-Methylnaphthalene, 1995. Διαθέσιμο από <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp67-c4.pdf>> [προσβάσιμο 3 Μαΐου 2008]
302. World Health Organization. Air quality guidelines global update 2005, 2005, Regional Office for Europe, Bonn, Germany, Copenhagen, Denmark.
303. World Health Organization. Environmental Health Criteria Document No. 202 - Selected Non-Heterocyclic Aromatic Hydrocarbons, 1998a. Geneva, International Programme on Chemical Safety, United Nations Environment Programme and World Health Organisation.
304. Consumer Products and the Environment (CoT). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons-Interim Pragmatic Guideline Limits for Use in Emergencies., 2001.
305. Zhu Y, Hinds WC, Krudysz M, Kuhn T, Froines J, Sioutas C. Penetration of freeway ultrafine particles into indoor environments. *J Aerosol Sci* 36, 2005, pp. 303–322.
306. Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Χημείας. Κεφάλαιο 9: Αιωρούμενα Σωματίδια στην Ατμόσφαιρα, (n.d). Διαθέσιμο από <http://webserver.chem.uoa.gr/courses/XhmeiaPeriballontos/XP2-02.pdf> [προσβάσιμο 5 Ιουλίου 2008]
307. United States Environmental Agency. Particle pollution and your health, 2003. Διαθέσιμο από <<http://www.epa.gov/air/particlepollution/pdfs/pm-color.pdf>> [προσβάσιμο 6 Ιανουαρίου 2009].
308. Lippman M. and Schlesinger R.B. Interspecies comparison of particle deposition and mucociliary clearance in tracheobronchial airways. *J Toxicol. Environ. Health* 13, 1984, pp. 441-469.
309. Lee ML, Novotny M, & Bartle KD. Gas chromatography/mass spectrometric and nuclear magnetic resonance spectrometric studies of carcinogenic polynuclear aromatic hydrocarbons in tobacco and marijuana smokes condensates. *Anal Chem*, 48, 1976b, pp. 405-416.
310. Lee ML, Novotny MV, & Bartle KD. Analytical chemistry of polycyclic aromatic compounds. New York, Academic Press, 1981, pp. 35-40, 78-122, 156-289.
311. U.S. Environmental Protection Agency. Second Supplement to Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air. Atmospheric Research and Exposure Assessment Laboratory, Research Triangle Park, North Carolina. EPA-600/4-89-018, pp. TO-13 to TO-97, 1988.
312. Staffan Lundstedt. Analysis of PAHs and their transformation products in contaminated soil and remedial processes, 2003. Διαθέσιμο από : <<http://umu.diva-portal.org/smash/get/diva2:143820/FULLTEXT01>> [προσβάσιμο 24 Μαρτίου 2008].
313. Environment Canada, Health Canada. PRIORITY SUBSTANCES LIST ASSESSMENT REPORT POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS, 1994. Διαθέσιμο από: <[www.hc-sc.gc.ca/.../pubs/contaminants/ps11-lsp1/hydrocarb\\_ aromat\\_polycycl/hydrocarbons-hydrocarbures\\_e.pdf](http://www.hc-sc.gc.ca/.../pubs/contaminants/ps11-lsp1/hydrocarb_ aromat_polycycl/hydrocarbons-hydrocarbures_e.pdf)> [προσβάσιμο 25 Μαρτίου 2008].
314. Thrane K.E and Mikalsen A, *Atmos. Environ.* 15, 1981, pp. 15,909.
315. Lide DR ed. (1991) CRC handbook of chemistry and physics, 72nd ed. Boca Raton, Florida, CRC Press, pp. 22-35.
316. Lane DA. The fate of polycyclic aromatic compounds in the atmosphere and during sampling. In: Vo-Dinh T ed. Chemical analysis of polycyclic aromatic compounds. New York, John Wiley & Sons, 1989, pp. 31-58.
317. Office for Official Publications of the European Communities, Ambient air pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH). Position Paper, 2001. Διαθέσιμο από : <[http://ec.europa.eu/environment/air/pdf/pp\\_pah.pdf](http://ec.europa.eu/environment/air/pdf/pp_pah.pdf)> [προσβάσιμο 18 Νοεμβρίου 2007].
318. Conservation of Clean Air and Water in Europe. PAH's in Automotive Exhaust Emissions and Fuels" 1998. Διαθέσιμο από: <[http://www.concawe.org/DocShareNoFrame/docs/1/ACKBPNBDBAMAOLPHBEEJPBFIVEVC7W9123PDBK9DW6BN/CEnet/docs/DLS/Rpt\\_98-55-2004-01306-01-E.pdf](http://www.concawe.org/DocShareNoFrame/docs/1/ACKBPNBDBAMAOLPHBEEJPBFIVEVC7W9123PDBK9DW6BN/CEnet/docs/DLS/Rpt_98-55-2004-01306-01-E.pdf)> [προσβάσιμο 4 Ιουνίου 2010].
319. United States Environmental Protection Agency. Documentation for aircraft, commercial, marine, vessel, locomotive and other nonroad components of the national emissions inventory, 2002. Διαθέσιμο από : <[http://www.epa.gov/ttnchie1/old/nei/documentation\\_dftver3/nonroad/nonroad\\_voli\\_nov2002.pdf](http://www.epa.gov/ttnchie1/old/nei/documentation_dftver3/nonroad/nonroad_voli_nov2002.pdf)> [προσβάσιμο 5 Ιουνίου 2010].
320. Pupp, C., Lao, R. C., Murray, J. J., and Pottle, R. E. *Atmos. Environ.* 8, 1974, pp.:915.
321. Bjørseth, A. and T. Ramdhal, *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Vol. 2, New York, NY, Marcel Dekker (Publ.), 1985, pp. 416.



322. Pitts J.N., Sweetman J.A., Zielinska B., Winer A.M., Atkinson R. Determination of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene in ambient particulate organic matter: Evidence for atmospheric reactions, *Atmospheric Environment*, 19, 1985, pp. 1601-1608.
323. Nielsen T. Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons towards nitrating species, *Environmental Science and Technology*, 18, 1984, pp. 157.
324. Simonich S.L., Hites R.A. Importance of vegetation in removing polycyclic aromatic hydrocarbons from the atmosphere. *Nature* 370, 1994, pp. 49.
325. Larson, R.A., and M.R. Berenbaum. Environmental photoxicity. *Environ. Sci. Technol.* 22, 1988, pp. 54-360.
326. Larson, R.A., and E.J. Weber. Reaction mechanisms in environmental organic chemistry. Boca Raton, FL. Lewis Publishers, CRC Press, 1994.
327. Lyman, W.J., W.F. Reehl, and D.H. Rosenblatt, *Handbook of Chemical Property Estimation Methods*, New York, NY, McGraw Hill, 1982.
328. Slooff, W., J.A. Janus, A.J.C.M. Matthijsen, G.K. Montizaan, and J.P.M. Ros (eds.), "Integrated Criteria Document PAHs", National Institute of Public Health and Environmental Protection (RIVM), Buthoven, Netherlands, Report No. 758474011, 1989, pp. 199.
329. United States Environmental Protection Agency. Chemical Fate Rate Constants for SARA Section 113 Chemicals and Superfund Health Evaluation Manual Chemicals, Office of Toxic Substances, Washington, DC, 6-02-4254, 1990.
330. Korfmacher, W.A, E.L. Wehry, G. Mamantov, and D.F.S Natush, Resistance to Photochemical Transformations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on *Coal Fly Ash*, *Science*, 207, 1980, pp. 1094-1099.
331. Valerio F., Bottino P., Ugolini D. Chemical and photochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere. *Sci. Total Environm.* 40, 1984, pp. 169.
332. Gaga E.O. Investigation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) deposition in Ankara. Degree Thesis at the Department of Chemistry, Middle East Technical University, 2004.
333. Gschwend, P.M. and R.A. Hites. Fluxes of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Marine and Lacustrine Sediments in the Northeastern United States, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 45, 1981, pp. 2359-2367.
334. Eisenreich, S.J., B.B. Looney, and J.B. Thornton. Airborne Organic Contaminants in the Great Lakes Ecosystem 1981. (As cited in NRCC, 1983.).
335. MacLeod, C., A. Morriss, et al. The role of microorganisms in ecological risk assessment of hydrophobic organic contaminants in soils. *Advances in Applied Microbiology* 48, 2001, pp. 172-212.
336. Jones, K. C., R. Alcock, et al. Organic chemicals in contaminated land: analysis, significance and research priorities. *Land Contamination and Reclamation* 3, 1996, pp.: 189-197.
337. Imman, J., S. Strachan, et al. The decomposition of phthalate-esters in soil. *Journal of Environmental Science and Health Part B - Pesticides, Food Contaminants and Agricultural Wastes* 19, 1984, pp. 245-257.
338. Hamelink, J., P. Landrum, et al. Bioavailability: Physical, Chemical and Biological Interactions. Boca Raton, Florida, Lewis Publishers, 1994.
339. Reid, B., K. Jones, et al. Bioavailability of persistent organic pollutants in soils and sediments - a perspective on mechanisms, consequences and assessment. *Environmental Pollution* 108, 2000, pp. 103-112.
340. Alexander, M. How toxic are toxic chemicals in soil?. *Environmental Science and Technology* 29(11), 1995, pp. 2713-2717.
341. United States Environmental Protection Agency. Aerobic biodegradation of organic chemicals in environmental media: a summary of field and laboratory studies, 1999a. Environmental Science Center, Syracuse Research Corporation for the US Environmental Protection Agency.
342. Bulman, T.L., S. Lesage, P.J.A. Fowlie, and M.D. Webber. The Persistence of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Soil, prepared for PACE (Petroleum Association for Conservation of the Canadian Environment), Ottawa, Ont., 50 p. + appendices, 1985.
343. Cooper, PA., Leaching of Wood Preservatives from Treated Wood in Service, prepared for Public Works Canada, Ottawa, Ont., pp. 79 (1991).
344. Coover, M. P. and R. C. Sims. The Rate of Benzo[a]Pyrene Apparent Loss in a Natural and Manure Amended Clay Loam Soil. *Hazardous Waste & Hazardous Materials* 4(2), 1987, pp.:151-158.
345. Wild, S. R. and K. C. Jones. Polynuclear aromatic hydrocarbon uptake by carrots grown in sludge-amended soil. *Journal of Environmental Quality* 21(2), 1992a, pp. 217-225.

346. Park, K. S., R. C. Simms, et al. Fate of PAH compounds in two soil types: Influence of volatilization, abiotic loss and biological activity. *Environmental Toxicology and Chemistry* 9, 1990, pp. 187-195.
347. N Earl, C D Cartwright, S J Horrocks, M Worboys, S Swift, J A Kirton, A U Askan, H Kelleher, and D J Nancarrow. Review of the Fate and Transport of Selected Contaminants in the Soil Environment, 2003. Διαθέσιμο από : <http://publications.environment-agency.gov.uk/pdf/SCHO0904BIEE-e-e.pdf> [προσβάσιμο 3 Οκτωβρίου 2009].
348. Wild SR, Berrow ML, & Jones KC. The persistence of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH's) in sewage sludge amended agricultural soils. *Environ Pollut*, 72, 1991, pp. 141-157.
349. Herbes, S.E. and L.R. Schwall. Microbial transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons in pristine and petroleum contaminated sediments. *Appl & Environ. Microbiol.* Vol. 35, 1978, pp. 306-316.
350. Petroleum Association for the Conservation of the Canadian Environment. Fate of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Refinery Waste Applied to Soil, prepared for PACE by Environment Canada, Conservation and Protection, 1988, Wastewater Technology Centre, Burlington, Ont., pp.:156.
351. Lu, P.Y., R.L. Metcalfe, N. Plummer, and D. Mandel. The Environmental Fate of Three Carcinogens, Benzo(a)pyrene, Benzidine and Vinyl Chloride Evaluated in Laboratory Model Ecosystems, *Arch. Environ. Contain. Toxicol.*, 6, 1977, pp. 129-142.
352. Dobrowsky, C.J. and C.E. Epifanio. Accumulation of Benzo(a)pyrene in a Larval Bivalve Via Trophic Transfer, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 37, 1980, pp.: 2318-2322.
353. Casserly, D.M., E.M. Davis, T.D. Downs, and R.K. Guthrie. Sorption of Organics by *Selenastrwn capricornutum*. *Water Res.*, 17, 1983, pp. 1591 – 1594.
354. Mailhot, H., "Prediction of Algal Bioaccumulation and Uptake Rate of Nine Organic Compounds by Ten Physicochemical Properties", *Environ. Sci. Technol.*, 21, 1987, pp. 1009-1013.
355. Warshawsky, D., T. Cody, M. Radike, B.A. Smiddy, and B. Nagel, "Toxicity and Metabolism of Benzo(a)pyrene in the Green Algae *Selenastrum capricornutum*", in: *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Formation, Metabolism and Effects*, M. Cooke and A.J. Dennis (eds.), Columbus, OH, Batelle Press, 1983, pp. 1235-1245.
356. Miller, M. and M. Alexander. Kinetics of bacterial-degradation of benzylamine in a montmorillonite suspension." *Environmental Science and Technology* 25, 1991, pp. 240-245.
357. Ogram, A., R. Jessup, et al. Effects of sorption on biological degradation rates of 2,4 dichlorophenoxyacetic acid in soil." *Applied Environmental Microbiology* 49, 1985, pp.:582-587.
358. De Raat, W. K., Bakher, G. L., and De Meijere, F. A. *Atmos. Environ.* 24A, 1990, p.: 2875.
359. Behymer, T. D. and Hites, R. A.: *Environ. Sci. Technol.* 22, 1988, p. 1311.
360. International Agency for Research of Cancer. Tobacco habits other than smoking: Betel-quid and areca-nut chewing and some related nitrosamines. Lyon, International Agency for Research on Cancer, 1985a, pp.:291 (IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Volume 37).
361. Cook J. W., Kennaway E. L., Hieger, I., AND Mayneord, W. V.-*Proc. Roy.Soc.*, B, 111, 1932, 445.
362. McConkey B. Environmental photooxidation and mixture toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons. Degree thesis, University of Waterloo, 1999.
363. Van der Oost, R., Van Schooten F.J, Ariese F., Heida H., Satumalay K., Vermuelen N.P.E. Bioaccumulation, biotransformation and DNA binding of PAHs in feral eel (*anguilla anguilla*) exposed to polluted sediments-a field survey. *Environ. Toxicol. Chem.* 13, 1994, pp. 859-870.
364. Susanne Ullrich, Jean-Marc Brignon, Lourens Feenstra, Willy van Tongeren, Ralph Lindeboom, Frank I.H.M. Oesterholt, Arnt Vlaardingerboek, Janusz Krupanek, Ursula Zielonka. An inventory and assessment of options for reducing emissions: PAH, Second Draft, prepared within Work Package 3 of project SOCOPSE. Διαθέσιμο από : [http://www.socopse.se/download/18.2f3a7b311a7c8064438000882843/SR\\_PAH\\_2nd\\_draft\\_ongoing\\_Oct08.doc](http://www.socopse.se/download/18.2f3a7b311a7c8064438000882843/SR_PAH_2nd_draft_ongoing_Oct08.doc) > [προσβάσιμο 2 Φεβρουαρίου 2010].
365. Barakat AO. PAHs and petroleum biomarkers in the atmospheric environment of Alexandria City, Egypt. *Water Air Soil Pollut.*, 139, 2002, pp. 289– 310.
366. Qi S, Yan J, Zhang G, Fu J, Sheng G, Wang Z, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosols and dustfall in Macao. *Environ Monit Assess.*, 172, 2001, pp. 115–27.
367. Chetwittayachan T, Shimazaki D, Yamamoto K. A comparison of temporal variation of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (pPAHs) concentration in different urban environments: Tokyo, Japan, and Bangkok, Thailand. *Atmos Environ.*, 36, 2002, pp. 2027– 37.

368. Marr LC, Grogan LA, Wohrnschimmel H, Molina LT, Molina MJ. Vehicle traffic as a source of particulate polycyclic aromatic hydrocarbon exposure in the Mexico City Metropolitan Area. *Environ Sci Technol* 38, 2004, pp. 2584–92.
369. Velasco E, Siegmann P, Siegmann HC. Exploratory study of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in different environments of Mexico City. *Atmos Environ* 38, 2004, pp. 4957– 68.
370. Sisovic A, Skrbec A, Vadjic V, Kalinic N, Hrsak J. PAH levels and profiles in the suspended particulate matter in Zagreb throughout four seasons. *Environ Monit Assess* 74, 2002, pp. 217– 24.
371. Guo H, Lee SC, Ho KF, Wang XM, Zou SC. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. *Atmos Environ* 37, 2003, pp.5307–17.
372. Vasconcellos PC, Zacarias D, Pires MAF, Pool CS, Carvalho LRF. Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan area of Sao Paulo City, Brazil. *Atmos Environ* 37, 2003, pp. 3009–18.
373. Levy JI, Houseman EA, Spengler JD, Loh P, Ryan L. Fine particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbon concentration patterns in Roxbury, Massachusetts: A community-based GIS analysis. *Environ Health Perspect* 109, 2001, pp. 341–7.
374. Lodovici M, Venturini M, Marini E, Grechi D, Dolara P. Polycyclic aromatic hydrocarbons air levels in Florence, Italy, and their correlation with other air pollutants. *Chemosphere* 50, 2003, pp.377– 82.
375. de P. Pereira PA, de Andrade JB, Miguel AH. Measurements of semivolatile and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in a bus station and an urban tunnel in Salvador, Brazil. *J Environ Monit* 4, 2002, pp. 558 – 61.
376. Tsapakis M., Study of the atmospheric physical-chemical and transport processes governing the budget of PAHs in the Eastern Mediterranean Basin, (n.d). Διαθέσιμο από : < [http://www.researchgate.net/publication/32952288\\_Study\\_of\\_the\\_atmospheric\\_physicalchemical\\_and\\_transport\\_processes\\_governing\\_the\\_budget\\_of\\_PAHs\\_in\\_the\\_Eastern\\_Mediterranean\\_Basin](http://www.researchgate.net/publication/32952288_Study_of_the_atmospheric_physicalchemical_and_transport_processes_governing_the_budget_of_PAHs_in_the_Eastern_Mediterranean_Basin) > [ προσβάσιμο 3 Απριλίου 2010]
377. Κοπανάκης Η. Μελέτη του επιπέδου των συγκεντρώσεων των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και των αλκαλίων στην αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη PM<sub>2,5</sub> στην ατμόσφαιρα της Αθήνας. Ηράκλειο, Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2005.
378. Butler J.P., Post G.B, Liroy P.J., Waldman J.M., Greenberg A. *Air Waste Manage. Assoc.*, 43, 1993, pp. 970-977.
379. BJORSETH A., RAMDAHL T. *Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons, Volume 2.* New York, USA, Marcel Dekker, 1985.
380. GRIMMER G., *Environmental Carcinogens: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Boca Raton, Fla, CRC Press, 1983.
381. Blumer M., *Sci. Am* 234, 1973, pp. 34
382. Andelman J.B, Suess M.J., *Bull WHO* 43, 1970, pp.479
383. Cooper D.C. and Alley F.C. *Particulate Matter*. In: *Air Pollution Control: A Design Approach*, 3<sup>rd</sup> ed., Illinois, Waveland Press, 2002, pp. 99-102.
384. Wathsala Kumar A.U. “Characterisation of Soluble components and PAH in PM<sub>10</sub> atmospheric particulate matter in Brisbane”. Degree thesis at the School of Natural Resource Science, Queensland University of Technology, 2008.
385. Dockery D.W and Pope C.A. Acute Respiratory effects of particulate pollution. *Annual reviews of Public Health* 15, 1994, pp. 107-132.
386. Schwartz J. and Dockery D.W. Increased mortality in Philadelphia associated with daily pollution concentrations. *American Review of Respiratory Diseases* 145, 1992, pp. 600-604.
387. Mc Donald K., Shepherd D. Characterization of visibility impacts related to fine particulate matter in Canada. *Journal of the Air & Waste Management Association* 54(9), 2004, pp. 1061-1068
388. Tsai Y.I. Atmospheric visibility trends in an urban area in Taiwan 1961-2003. *Atmospheric Environment* 39(30), 2005, pp. 5555-5567.
389. Latha K.M and Badarinath K.V.S. Shortwave radiative forcing efficiency of urban aerosols-a case study using ground based measurements. *Chemosphere* 58 (2), 2005, pp. 217-220.
390. Smith D.J.T and Harrison R.M. Concentrations, trends and vehicle source profile of polynuclear aromatic hydrocarbons in the U.K., atmosphere. *Atmospheric Environment* 30(14), 1996, pp. 2513-2525.
391. Charlson, R.J and Rodhe, H. Factors controlling the acidity of natural rain water. *Nature* 295, 1982, pp. 683-685.

392. Horvath H. Estimation of the average visibility in central Europe, Atmospheric Environment 29(2), 1995, pp. 241-246.
393. Department of Oceanography, 2005. Διαθέσιμο από : <  
<http://oceanworld.tamu.edu/resources/oceanography-book/atmosphere.html> > [προσβάσιμο 5 Μαΐου 2010]
394. Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας (n.d). Διαθέσιμο από:<[http://www.mech.uowm.gr/dep/marnellos/Kef1\\_diafaneies\\_ETP.pdf](http://www.mech.uowm.gr/dep/marnellos/Kef1_diafaneies_ETP.pdf) > [προσβάσιμο 13 Μαρτίου 2010].
395. Cockerham L. G., Shane B. S. , Basic Environmental Toxicology, North Carolina, Phoenix Services Corp.,1993.
396. Miller, J.L., Gardner, D.E., Graham, J.A., Lee, R.E., Jr., Wilson, W.E and Bachmann, J.D. Size considerations for establishing a standard for inhalable particles. J. Air Poll. Cont. Assoc. 29, 1979, pp. 610-615.
397. Junge, C.E. In fate of pollutants in the air and water Environment (Ed in Suffer I.H), New Yor, Wiley Interscience, Part 1, Vol.8, pp. 7-25.
398. Lee M.L., Novotny M., and Bartle, K.D. GC/MS and NMR determination of PAH in airborne particulates, J. Anal. Chem., 1976, pp. 1976.
399. Ostman C., Nilsson U., Calsson H., Andersson I.M., Fahlgren L. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAC) in the working environment. In : PAC in street environments od Stockholm (in Sweden), Stokholm : National Institute of Occupational Health, pp. 21.
400. Κατσιβέλα Ε., Μαρουκλή Δ. και Παντίδου Α. Εργαστήριο Τεχνολογιών Ελέγχου Ποιότητας Αέρα, Εργαστηριακές Σημειώσεις, 2005, Τμήμα Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος του Τ.Ε.Ι. Κρήτης - Παράρτημα Χανίων
401. Han X. and Naeher. A review of traffic-related air pollution exposure assessment studies in the developing world. Environ. Int. 32, 2006, pp. 106-120.
402. Hammond ED, Selikoff IJ, Lawther PO, et al. Inhalation of B[a]P and cancer in man. Ann NY Acad Sci 271, 1976, pp. 116-124.
403. Weyland EH, Wu Y., Patel S., et al. Biochemical effects of coal tar in mice following ingestion. In : Garriques P., Lamotte M. eds. Polycyclic aromatic compound. Synthesis. Properties, analytical measurements, occurrence and biological effects. Proceedings of the thirteenth intenational symposium on polynuclear aromatic hydrocarbons, 1991b. Philadelphia, PA: Gordon and Breach.