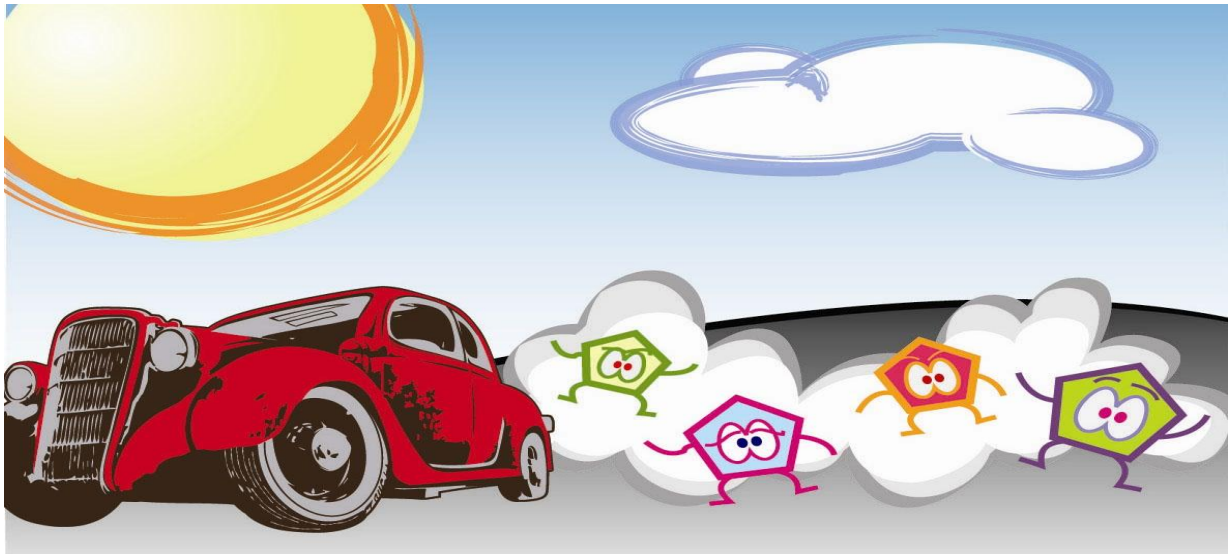
**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

# *ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΤΗΝ ΠΟΛΗ ΤΩΝ ΧΑΝΙΩΝ ΜΕ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΣΚΟΝΗΣ*



**ΙΣΜΗΝΗ Β. ΣΤΡΟΥΜΠΟΥ**

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

ΠΑΣΑΔΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ, ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ, ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ

ΒΑΡΟΤΣΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΒΑΜΒΟΥΚΑ ΔΕΣΠΟΙΝΑ, ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΡΙΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ

**ΧΑΝΙΑ 2011**

**ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

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

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Ν. Πασαδάκη, Αναπληρωτή Καθηγητή του Πολυτεχνείου Κρήτης, τόσο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντας μου το θέμα της παρούσας διπλωματικής εργασίας όσο και για την καθοδήγηση του.

Έπειτα, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ Ε. Αντωνίου για την υπομονή που έδειξε κατά την περίοδο των διορθώσεων του κειμένου, την κ. Ε. Χαμηλάκη για την πολύτιμη βοήθεια της στην εκτέλεση των πειραμάτων και τον κ. Δ. Χατζηαποστόλου που φιλοτέχνησε το εξώφυλλο.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα άτομα που μου συμπαραστάθηκαν κατά τη διάρκεια των σπουδών μου και κυρίως τους γονείς μου και τη γιαγιά μου τόσο για την οικονομική όσο και για την ηθική τους συμπαράσταση.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

**ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ ..... 8**

**ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ ..... 8**

**ΣΥΝΟΨΗ..... 9**

**1 ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ (ΠΑΥ) ..... 10**

*1.1.1 Φυσικές ιδιότητες ..... 11*
*1.1.2 Χημικές ιδιότητες ..... 12*
1.2 ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ. ..... 17

**2 ΠΑΥ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ..... 23**

2.1 ΠΗΓΕΣ ΤΩΝ ΠΑΥ ..... 23
*2.1.1 Βιομηχανικές ..... 23*
*2.1.2 Αυτοκίνητα και μηχανές ..... 23*
*2.1.3 Μεταφορικά μέσα μεγάλου μεγέθους ..... 24*
*2.1.4 Οικιακές ..... 24*
2.2 ΠΑΥ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ..... 28
*2.2.1 Τάση ατμών και θερμοκρασία ..... 30*
*2.2.2 Μέγεθος των σωματιδίων και κατανομή ..... 30*
2.3 ΔΕΙΚΤΕΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΤΩΝ ΠΑΥ ..... 32

**3 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΩΝ ΠΑΥ ..... 38**

3.1 ΕΚΧΥΛΙΣΗ SOXHLET ..... 46
3.2 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΥΠΕΡΗΧΩΝ (BLENDING AND ULTRASONIC EXTRACTION) ..... 46
3.3 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΥΓΡΗΣ-ΥΓΡΗΣ ΦΑΣΗΣ (LIQUID-LIQUID EXTRACTION (LLE)) ..... 47
3.4 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΣΤΕΡΕΑΣ ΦΑΣΗΣ (SOLID PHASE EXTRACTION, SPE) ..... 48
3.5 ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ- ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΑΖΑΣ (GC-MS) ..... 49
*3.5.1 Αέρια χρωματογραφία (GC) ..... 49*
*3.5.2 Φασματοσκοπία μάζας (MS) ..... 51*

**4 ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΚΑΙ ΕΠΙΤΡΕΠΤΑ ΟΡΙΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΠΑΥ ..... 53**

**5 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΤΗΣ ΠΟΛΗΣ ΤΩΝ ΧΑΝΙΩΝ ..... 58**

5.1 ΣΤΑΔΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ..... 59
*5.1.1 Πειραματική διαδικασία εκχύλισης ..... 59*
*5.1.2 Πειραματική διαδικασία συμπύκνωσης ..... 59*
*5.1.3 Πειραματική διαδικασία διήθησης ..... 60*
*5.1.4 Πειραματική διαδικασία καθαρισμού του δείγματος (Εκχύλιση στερεάς φάσης, SPE) ..... 61*
*5.1.5 Πειραματική διαδικασία δεύτερης συμπύκνωσης ..... 62*
*5.1.6 Ανάλυση δειγμάτων με αέριο χρωματογράφο-φασματογράφο μάζας-Βαθμονόμηση της μεθόδου 66*
*5.1.6.1 Εσωτερικό πρότυπο (Internal Standard, IS) ..... 66*
5.2 ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ-ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ ..... 68
5.3 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ..... 73
*5.3.1 Δείγματα Πλατείας Δημοτικής Αγοράς ..... 74*
*5.3.2 Δείγματα Πλατείας 1866 ..... 81*

*5.3.3 Δείγματα περιοχής Δημοτικού Κήπου ..... 87*
*5.3.4 Δείγματα της περιοχής του Παλιού Λιμανιού ..... 91*
*5.3.5 Δείγμα της περιοχής των Τάφων των Βενιζέλων και περιοχής Πολυτεχνείου Κρήτης ..... 96*
*5.3.6 Σύγκριση αποτελεσμάτων ..... 100*
5.4 ΣΥΜΠΕΡΆΣΜΑΤΑ ..... 102
5.5 ΠΡΟΤΆΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΆΣΙΑ ..... 103

**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ..... 104**

Παράρτημα……..110

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Φυσικοχημικές ιδιότητες και συντακτικοί τύποι των ΠΑΥ ..... 13
Πίνακας 1.2: Δραστικότητα σε σχέση με τον εκάστοτε ΠΑΥ ..... 19
Πίνακας 1.3: Καρκινογόνος δραστικότητα των ΠΑΥ σύμφωνα με διάφορους φορείς[8] 20
Πίνακας 1.4: Συντελεστές ισοδύναμης τοξικότητας ΠΑΥ με το B(a)P ..... 22
Πίνακας 2.1: Πηγές παραγωγής ΠΑΥ ..... 25
Πίνακας 2.2: BαP που παράγεται από την καύση 1kg καύσιμου ..... 26
Πίνακας 2.3: Εκτίμηση ανθρωπογενών εκπομπών ΠΑΥ (τν/χρόνο) στις Ευρωπαϊκές χώρες ' ' ..... 27
Πίνακας 2.4: Χωρισμός των κλασμάτων των αιωρούμενων σωματιδίων ανάλογα με το μέγεθος τους..... 31
Πίνακας 2.5: Αριθμός δακτυλίων και ΠΑΥ ..... 36
Πίνακας 2.6: Κατανομή πηγής και ΠΑΥ ..... 36
Πίνακας 2.7: Τιμές ΠΑΥ για περιβαλλοντικά δείγματα ..... 37
Πίνακας 2.8: Διαγνωστικά κριτήρια υδρογονανθράκων για ορισμένου τύπου δείγματα 37
Πίνακας 3.1: Ενδεικτικές μελέτες προσδιορισμού ΠΑΥ σε χώρες τις Ασίας.[17] ..... 40
Πίνακας 3.2: Ενδεικτικές μελέτες προσδιορισμού ΠΑΥ σε ευρωπαϊκές χώρες ..... 42
Πίνακας 4.1: Όρια περιβάλλοντος αέρα για τους ΠΑΥ στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης ..... 55
Πίνακας 5.1:Στοιχεία δειγμάτων πριν την εισαγωγή τους για ανάλυση στο GC-MS ..... 65
Πίνακας 5.2: Εσωτερικό πρότυπο ..... 69
Πίνακας 5.3: Συστατικά προτύπου ανάλυσης ..... 69
Πίνακας 5.4: Συντελεστές απόκρισης αναλυτών (RF) ..... 71
Πίνακας 5.5:Δείκτες προέλευσης ΠΑΥ στα δείγματα της πλατείας της Δημοτικής Αγοράς ..... 76
Πίνακας 5.6: Κατανομή αριθμού αρωματικών δακτυλίων στα δείγματα της πλατείας Αγοράς ..... 76
Πίνακας 5.7: COMPAHs και CANPAHs στα δείγματα της πλατείας της Δημοτικής Αγοράς ..... 78
Πίνακας 5.8: Χαρακτηριστικοί δείκτες των κ-αλκανίων των δειγμάτων πλατείας Δημοτικής Αγοράς ..... 80
Πίνακας 5.9: Συγκεντρώσεις (ppm) Pr, Phy και DBT στα δείγματα της πλατείας της Δημοτικής Αγοράς ..... 80
Πίνακας 5.10: Δείκτες προέλευσης ΠΑΥ στα δείγματα της πλατείας 1866 ..... 82
Πίνακας 5.11: Κατανομή αριθμού αρωματικών δακτυλίων ΠΑΥ στα δείγματα της πλατείας 1866 ..... 84
Πίνακας 5.12: COMPAHs και CANPAHs στα δείγματα της πλατείας 1866 ..... 84
Πίνακας 5.13: Χαρακτηριστικοί δείκτες κ-αλκανίων στα δείγματα της πλατείας 1866 . 86
Πίνακας 5.14: Συγκεντρώσεις (ppm) Pr, Phy και DBT στα δείγματα της πλατείας 1866 ..... 86
Πίνακας 5.15: Δείκτες προέλευσης ΠΑΥ στα δείγματα του Δημοτικού Κήπου..... 89
Πίνακας 5.16: Κατανομή αριθμού αρωματικών δακτυλίων ΠΑΥ στα δείγματα του Δημοτικού Κήπου ..... 89
Πίνακας 5.17: COMPAHs και CAMPAHs στα δείγματα του Δημοτικού Κήπου ..... 89
Πίνακας 5.18: : Χαρακτηριστικοί δείκτες κ-αλκανίων στα δείγματα της περιοχής του Δημοτικού Κήπου ..... 91

Πίνακας 5.19: Συγκεντρώσεις (ppm) Pr, Phy και DBT στα δείγματα του Δημοτικού Κήπου ..... 91
Πίνακας 5.20: Δείκτες προέλευσης ΠΑΥ στα δείγματα του Παλιού Λιμανιού ..... 94
Πίνακας 5.21: Κατανομή αριθμού αρωματικών δακτυλίων ΠΑΥ στα δείγματα του Παλιού Λιμανιού ..... 94
Πίνακας 5.22: COMPAHs και CAMPAHs στα δείγματα του Παλιού Λιμανιού ..... 94
Πίνακας 5.23: Χαρακτηριστικοί δείκτες κ-αλκανίων στα δείγματα του Παλιού Λιμανιού ..... 94
Πίνακας 5.24: Συγκεντρώσεις Pr, Phy και DBT στα δείγματα του Παλιού Λιμανιού.... 96

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ

Γράφημα 5.1: Συγκεντρώσεις (ppm) πρότυπων επαναληπτικών δειγμάτων..... 70
Γράφημα 5.2: Συγκεντρώσεις (ppm) ΠΑΥ στα δείγματα της Πλατείας της Δημοτικής Αγοράς ..... 77
Γράφημα 5.3: Συνολική συγκέντρωση (ppm) ΠΑΥ στα δείγματα της Πλατείας Δημοτικής Αγοράς ανάλογα με το χρόνο ..... 78
Γράφημα 5.4: Συγκεντρώσεις (ppm) των κ-αλκάνια στα δείγματα στην Πλατεία της Δημοτικής Αγοράς ..... 79
Γράφημα 5.5: Συνολική συγκέντρωση (ppm) κ-αλκανίων στα δείγματα της Πλατείας Δημοτικής Αγοράς ανάλογα με το χρόνο ..... 80
Γράφημα 5.6: Συγκεντρώσεις (ppm) των ΠΑΥ στην Πλατεία 1866..... 83
Γράφημα 5.7: Συνολική συγκέντρωση (ppm) στα δείγματα της Πλατείας 1866 ..... 84
Γράφημα 5.8: Συγκεντρώσεις (ppm) κ-αλκανίων στα δείγματα της Πλατείας1866 ..... 85
Γράφημα 5.9: Συνολική συγκέντρωση (ppm) κ-αλκανίων των δειγμάτων της Πλατείας 1866..... 86
Γράφημα 5.10: Συγκεντρώσεις (ppm) των ΠΑΥ στα δείγματα της περιοχής του Δημοτικού Κήπου ..... 88
Γράφημα 5.11: Συγκεντρώσεις (ppm) κ-αλκανιών στην περιοχή του Δημοτικού Κήπου ..... 90
Γράφημα 5.12: Συγκεντρώσεις (ppm) των ΠΑΥ στην περιοχή του Παλιού Λιμανιού... 93
Γράφημα 5.13: Συγκεντρώσεις (ppm) κ-αλκανίων στην περιοχή του Παλιού Λιμανιου 95
Γράφημα 5.14: Συγκεντρώσεις (ppm) ΠΑΥ από την περιοχή των Τάφων των Βενιζέλων και από την περιοχή του Πολυτεχνείου Κρήτης..... 98
Γράφημα 5.15: Συγκεντρώσεις (ppm) κ-αλκανίων της περιοχής των Τάφων των Βενιζέλων και της περιοχής του Πολυτεχνείου Κρήτης..... 99
Γράφημα 5.16: Συγκεντρώσεις (ng/m$^3$) σε δείγματα της περιοχής του Παλιού Λιμανιού ..... 100
Γράφημα 5.17: Συγκεντρώσεις ΠΑΥ (ng/m$^3$) σε δείγματα της περιοχής της Δημοτικής Αγοράς ..... 101

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.1: Εκπομπές που εκτιμηθήκαν σε χώρες της Ε.Ε-εκπομπές ΠΑΥ (τν/χρόνο).. 26
από ανθρωπογενείς παράγοντες..... 26
Εικόνα 2.1: Εναπόθεση αιωρούμενων σωματιδίων στο αναπνευστικό σύστημα ανάλογα με το μέγεθος τους ..... 31
Εικόνα 2.2: Πριστάνιο ..... 35
Εικόνα 2.3: Διβενζοθειοφαίνιο ..... 35
Εικόνα 5.1: Χάρτης πόλης των Χανίων..... 58
Εικόνα 5.2: Σύστημα διήθησης δειγμάτων ..... 60
Εικόνα 5.3: Σύστημα διήθησης δειγμάτων ..... 61
Εικόνα 5.4: Συσκευή SPE , πολικά κλάσματα δειγμάτων..... 62
Εικόνα 5.5:Περιστροφικός εξατμιστήρας Büchi RE111 ..... 63
Εικόνα 5.6: Μανόμετρο του Büchi RE111..... 64
Εικόνα 5.7: Φιαλίδια πολικών κλασμάτων..... 67

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 5.1: Στάδια πειραματικής διαδικασίας..... 59

## Συντομογραφίες

| | |
|---|---|
| ΠΑΥ | Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες |
| Ac | Ακεναφθυλένιο |
| Acy | Ακεναφθένιο |
| An | Ανθρακένιο |
| B[a]An | Βενζο(α)ανθρακένιο |
| B[b]Fl | Βενζο(β)φλορανθρένιο |
| B[a]P | Βενζοπυρένιο |
| B[ghi]Pe | Βενζο(ghi)περυλένιο |
| B[k]Fl | Βενζο(κ)φλορανθρένιο |
| Chr | Χρυσένιο |
| dB[ah]An | Διβενζο(ah)ανθρακένιο |
| DCM | Διχλωρομεθάνιο |
| EPA | Environmental Protection Agency |
| F | Φλορένιο |
| Fl | Φλορανθρένιο |
| GC-MS | Gas Chromatography-Mass Spectrometry (αέρια χρωματογραφία-φασματογραφία μάζας) |
| I[123cd]P | Ινδενοπυρένιο |
| Np | Ναφθαλένιο |
| Ph | Φαινανθρένιο |
| POP | Persistent Organic Pollutants |
| Py | Πυρένιο |
| WHO | World Health Organization |
| Phy | Φυτάνιο |
| Pr | Πριστάνιο |

# Σύνοψη

Στόχος της εργασίας αυτής είναι ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (ΠΑΥ) σε δείγματα σκόνης από περιοχές της πόλης των Χανίων καθώς και η ταυτοποίηση της πηγής τους. Η αλματώδης ανάπτυξη της τεχνολογίας και οι ανθρώπινες δραστηριότητες συνδέονται άμεσα με την περιβαλλοντική ρύπανση. Για χρόνια, οι πιο συνηθισμένοι ρύποι που μετρώνται είναι το διοξείδιο και μονοξείδιο του άνθρακα, τα οξείδια του αζώτου, η αμμώνια, τα οξείδια του θείου και τα αιωρούμενα σωματίδια. Στους προηγούμενους ρύπους προστίθενται πλέον και οι Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ). Οι κύριοι λόγοι μελέτης των ΠΑΥ είναι η αύξηση της συγκέντρωσής τους στην ατμόσφαιρα και τα προβλήματα υγείας  που μπορεί να προκαλέσουν στον άνθρωπο λόγω της τοξικότητάς τους. Οι ΠΑΥ είναι οργανικές ενώσεις που περιέχουν δυο ή και περισσότερους βενζολικούς δακτυλίους και παράγονται κυρίως από ατελή καύση οργανικής ύλης σε βιομηχανίες και από εκπομπές καυσαερίων των αυτοκινήτων. Στην παρούσα εργασία αναλύονται ποιοτικά και ποσοτικά οι 16 πιο σημαντικοί ΠΑΥ, σε δείγματα σκόνης, από επιλεγμένες περιοχές της πόλης των Χανίων. Τα αποτελέσματα της μελέτης συγκρίνονται με τα αποτελέσματα έρευνας που έγινε για τους ΠΑΥ στην πόλη των Χανίων σε αιωρούμενα σωματίδια το 2010. Η δειγματοληψία σκόνης δρόμου (street dust) έγινε στις περιοχές της πλατείας της Δημοτικής Αγοράς, της πλατείας 1866, του Παλιού Λιμανιού, του Δημοτικού Κήπου καθώς και του Πολυτεχνείου Κρήτης. Τα δείγματα εκχυλίσθηκαν σε λουτρό υπερήχων με διχλωρομεθάνιο (DCM), διηθήθηκαν και ακολούθησε προσυγκέντρωση των περιεχόμενων οργανικών ρύπων με εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE). Έπειτα αναλύθηκαν σε αέριο χρωματογράφο και χρωματογράφο μάζας (GC-MS) με στόχο τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των ΠΑΥ αλλά και άλλων υδρογονανθράκων με στόχο την ταυτοποίηση της πηγής προέλευσής τους. Με βάση τις συγκεντρώσεις που βρέθηκαν προσδιορίστηκαν ως πιθανές πηγές προέλευσης αυτών των ρύπων, τα καυσαέρια των βενζινοκινητήρων των αυτοκινήτων και τα καυσαέρια των ντιζελομηχανών των λεωφορείων.

# 1 Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ)

Οι Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) είναι οργανικές ενώσεις που περιέχουν δυο ή και περισσότερους βενζολικούς δακτυλίους, συζυγείς σε διάφορες διευθετήσεις σχηματίζοντας ένα μεγάλο αριθμό ενώσεων, ισομερών και παραγώγων. Στην βιβλιογραφία ονομάζονται και πολυαρένια. Οι ΠΑΥ είτε παράγονται από ανθρώπινες δραστηριότητες, είτε υπάρχουν στη φύση. Συγκεντρώνουν το ενδιαφέρον των ερευνητών εξαιτίας της τοξικότητας που παρουσιάζουν αλλά και της ευρείας διάδοσής τους στο περιβάλλον.

Οι ΠΑΥ δημιουργούνται ως προϊόντα της ατελούς καύσης ή των υψηλών θερμοκρασιακά πυρολυτικών διαδικασιών κατά τη διάρκεια της καύσης καυσίμων-οργανικών υλικών, όπως επίσης φυσικών διεργασιών, π.χ. η πυροσύνθεση (η επανασύνδεση ασταθών προϊόντων, που έχουν προέλθει από την πυρόλυση οργανικών ενώσεων σε μεγαλύτερους σχετικά σταθερούς υδρογονάνθρακες). Συνεπώς, οι ΠΑΥ είναι συστατικά των προϊόντων της ατελούς καύσης (Products of Incomplete Combustion, PIC). Αντιδρώντας με άλλους ατμοσφαιρικούς ρύπους, όπως το διοξείδιο του θείου, το μονοξείδιο του θείου, το διοξείδιο του αζώτου κ.α. οι ΠΑΥ δημιουργούν ετερο-ΠΑΥ. Η πιθανότητα καρκινογένεσης ή μετάλλαξης στα ανθρώπινα κύτταρα που μπορεί να προκαλέσουν τα ετεροσυστατικά είναι μεγαλύτερη από αυτή των αντιδρώντων. Επίσης, δεν θα μπορούσαμε να έχουμε μέσα μεταφοράς ή οτιδήποτε χρησιμοποιεί οργανικά καύσιμα χωρίς την εκπομπή ΠΑΥ στο περιβάλλον.

Η θετική πλευρά των ΠΑΥ είναι ότι είναι χρήσιμα στην καθημερινότητα μας, καθώς περιέχονται σε διάφορα προϊόντα. Παράγουμε βιομηχανικούς ΠΑΥ για τη δημιουργία προϊόντων όπως πίσσα, κρεοζιτέλαιο (είδος αντισηπτικού στη βιομηχανία ξύλου), φάρμακα, βαφές και πλαστικά. Η ναφθαλίνη είναι ίσως ο πιο γνωστός ΠΑΥ και χρησιμοποιείται για την παρασκευή χρωμάτων, εκρηκτικών, πλαστικών, λιπαντικών και ως σκοροαπωθητικό. Υπάρχουν αρκετά θετικά στην χρήση των ΠΑΥ,. Είναι εντομοαπωθητικά και ως συστατικά δομικών υλικών, καίγονται δύσκολα αλλά και δε διαλύονται εύκολα στο νερό.

### *1.1.1 Φυσικές ιδιότητες*

Οι συνήθεις ΠΑΥ είναι πολύ περισσότεροι από 100 ενώσεις. Από αυτές συνήθως και σύμφωνα με την US EPA (United States Environmental Protection Agency) προσδιορίζουμε τις 16 πιο χαρακτηριστικές ενώσεις, οι οποίες παρουσιάζονται στον πίνακα 1.1. Είναι λιγότερο πτητικοί από άλλους υδρογονάνθρακες ίδιου μοριακού βάρους και τα σημεία ζέσεώς τους είναι πολύ υψηλότερα σε σύγκριση με των κ-αλκανίων με τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα, ενώ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος βρίσκονται σε στερεά μορφή. Οι μεγάλες σχετικές μοριακές τους μάζες και η έλλειψη πολικών υποκαταστατών στα μόρια τους, τους καθιστά δυσδιάλυτους στο νερό. Η διαλυτότητα των ΠΑΥ στο νερό και η τάση ατμών μειώνονται σχεδόν λογαριθμικά καθώς αυξάνεται η μοριακή μάζα.

Στον **πίνακα 1.1** δίνονται:

- οι συντακτικοί και μοριακοί τύποι,
- οι σχετικές μοριακές μάζες (μοριακή μάζα είναι ο αριθμός που εκφράζει πόσες φορές είναι μεγαλύτερη η μάζα του μορίου της χημικής ένωσης από το 1/12 της μάζας του ατόμου του $C^{12}$),
- τα σημεία τήξεως και ζέσεως,
- οι τάσεις ατμών,
- οι διαλυτότητες στο νερό,
- οι συντελεστές κατανομής οκτανόλης-νερού (μέτρο για το πώς μια οργανική ένωση θα κατανεμηθεί μεταξύ μιας οργανικής φάσης και του νερού) και
- οι σταθερές Henry (περιγράφει την τάση μιας οργανικής ουσίας που βρίσκεται διαλυμένη μέσα στο νερό να διαφύγει στην αέρια φάση)

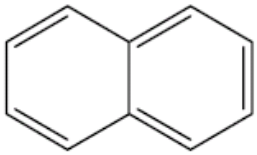
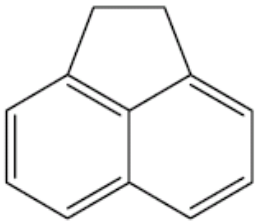
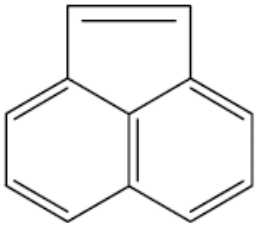
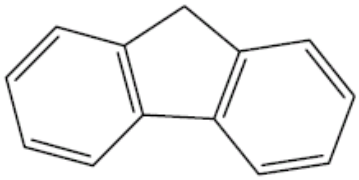
των 16 κύριων ΠΑΥ και του B[α]P(βενζο-α-πυρένιο). Το B[α]P θεωρείται το πιο επικίνδυνο από τους ΠΑΥ και χρησιμοποιείται ως ΠΑΥ αναφοράς, αν και σύμφωνα με νέες μελέτες[1] το dB[ah]An (διβενζοανθρακένιο) έχει 10 ή και παραπάνω φορές μεγαλύτερη καρκινική δραστικότητα-επικινδυνότητα από το B[a]P

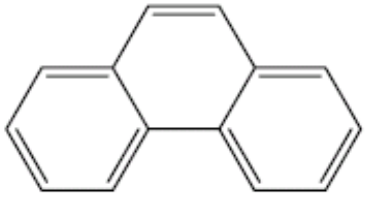
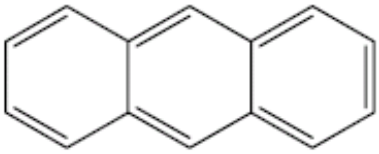
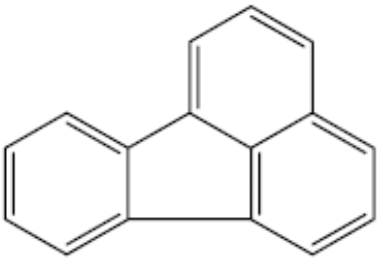
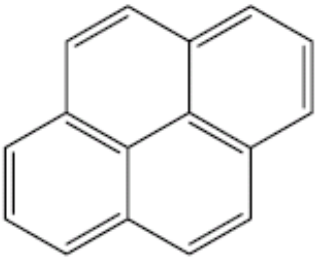
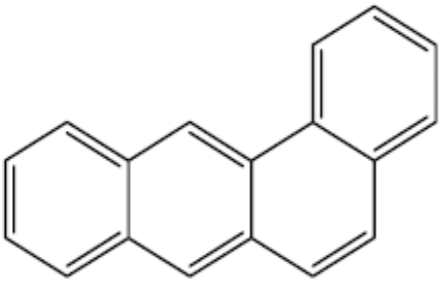
### *1.1.2 Χημικές ιδιότητες*

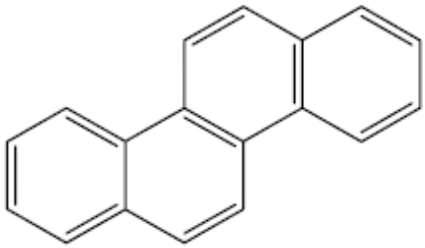
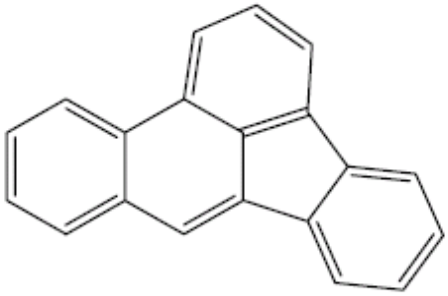
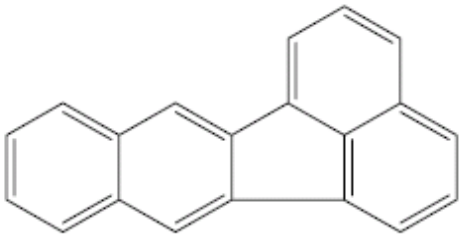
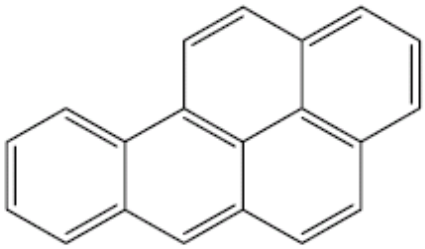
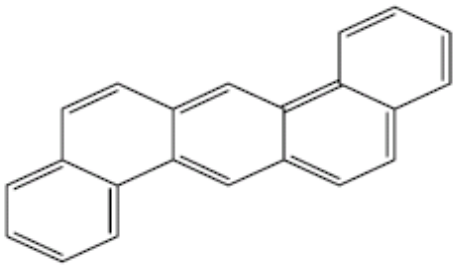
Οι ΠΑΥ ταξινομούνται στις σχετικά αδρανείς χημικά ενώσεις. Οι αντιδράσεις που δίνουν είναι κυρίως αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης (και όχι προσθήκης, γιατί υπάρχει τάση διατήρησης των κυκλικών συζυγών συστημάτων), οξείδωσης ή ανάγωγης. Έτσι όταν έρθουν σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα είναι πιθανό να συμβούν φωτοχημικές αντιδράσεις και να σχηματιστεί ένας τεράστιος αριθμός από διαφορετικά παράγωγα. Αντιδρώντας με άλλους ρύπους της ατμόσφαιρας όπως $O_3$, $SO_2$, $NO_2$, $HNO_3$ και $N_2O_5$, δημιουργούνται νιτρικά-ΠΑΥ (nitro-PAH), υδροξύλιο-ΠΑΥ (hydroxyl-PAH) και οξυγονούχα-ΠΑΥ (oxygenated-PAH). Αυτά τα παράγωγα μπορεί να είναι πιο τοξικά από τις αρχικές ενώσεις από τις οποίες προήλθαν. Γενικά, οι ΠΑΥ διαφέρουν μεταξύ τους ως προς την δραστικότητα. Ο κύριος παράγοντος των διαφορών τους είναι η αρωματικότητα, δηλαδή ο αριθμός των βενζολικών δακτυλίων στο μόριο τους. Για παράδειγμα, η τάση οξειδοαναγωγής αυξάνει με την αύξηση της μοριακής μάζας.

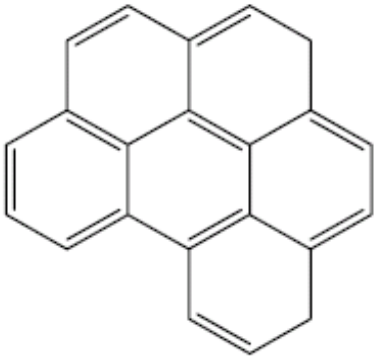
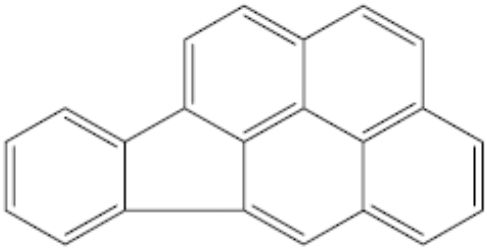
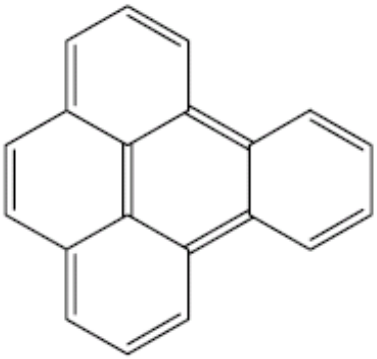
Τα παραπάνω έχουν ως αποτέλεσμα να διαφέρει τόσο η περιβαλλοντική συμπεριφορά των διαφόρων ΠΑΥ όσο και οι αλληλεπιδράσεις τους με τα βιολογικά συστήματα.

**Πίνακας 1.1:** Φυσικοχημικές ιδιότητες και συντακτικοί τύποι των ΠΑΥ[2]

| | |
|---|---|
| **Ναφθαλίνιο, Np**<br><br>Μοριακός τύπος: $C_{10}H_8$<br>Mr: 128,16<br>Σημείο Ζέσεως °C: 218<br>Σημείο Τήξεως °C: 80<br>Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 1,156<br>Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C): 31,2<br>$\log K_{OW}$: 3,45<br>Σταθερά Henry ($kPa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$, στους 25 °C): 0,405 |  |
| **Ακεναφθένιο, Ac**<br><br>Μοριακός Τύπος: $C_{12}H_{10}$<br>Mr: 154,21<br>Σημείο Ζέσεως °C: 279<br>Σημείο Τήξεως °C: 95<br>Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 0,29<br>Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C): 3,9<br>$\log K_{OW}$: 3,92<br>Σταθερά Henry ($kPa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$, στους 25 °C): 1,48 $10^{-2}$ |  |
| **Ακεναφθυλένιο, Acy**<br><br>Μοριακός Τύπος: $C_{12}H_8$<br>Mr: 152<br>Σημείο Ζέσεως °C: 280<br>Σημείο Τήξεως °C: 92-93<br>Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 0,89<br>Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C): 3,93<br>$\log K_{OW}$: 4,07<br>Σταθερά Henry ($kPa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$, στους 25 °C): 1,14 $10^{-3}$ |  |
| **Φλουορένιο, F**<br><br>Μοριακός Τύπος: $C_{13}H_{10}$<br>Mr: 166,22<br>Σημείο Ζέσεως °C: 295<br>Σημείο Τήξεως °C: 115-116<br>Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 8 $10^{-2}$<br>Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C): 1,98<br>$\log K_{OW}$: 4,18<br>Σταθερά Henry ($kPa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$ στους 25 °C): 1,01 $10^{-2}$ |  |

| | |
|---|---|
| **Φαινανθρένιο, Ph**<br><br>Μοριακός Τύπος: $C_{14}H_{10}$<br>Mr: 178,22<br>Σημείο Ζέσεως °C: 340<br>Σημείο Τήξεως °C: 100,5<br>Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 1,6 $10^{-2}$<br>Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C): 1,29<br>$\log K_{OW}$: 4,6<br>Σταθερά Henry (kPa·$m^3$·$mol^{-1}$, στους 25 °C): 3,98 $10^{-3}$ |  |
| **Ανθρακένιο, An**<br><br>Μοριακός Τύπος: $C_{14}H_{10}$<br>Mr: 178,22<br>Σημείο Ζέσεως °C: 342<br>Σημείο Τήξεως °C: 216,4<br>Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 8 $10^{-4}$<br>Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C): 0,073<br>$\log K_{OW}$:4,5<br>Σταθερά Henry(kPa·$m^3$·$mol^{-1}$, στους 25 °C): 7,3 $10^{-2}$ |  |
| **Φλουορανθένιο, Fl**<br><br>Μοριακός Τύπος: $C_{16}H_{10}$<br>Mr: 202,26<br>Σημείο Ζέσεως °C: 375<br>Σημείο Τήξεως °C: 108,8<br>Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 1,2 $10^{-3}$<br>Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C): 0,26<br>$\log K_{OW}$: 5,22<br>Σταθερά Henry (kPa·$m^3$·$mol^{-1}$, στους 25 °C): 6,5 $10^{-4}$ |  |
| **Πυρένιο, Py**<br><br>Μοριακός Τύπος: $C_{16}H_{10}$<br>Mr: 202,26<br>Σημείο Ζέσεως °C: 150,4<br>Σημείο Τήξεως °C: 393<br>Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 6 $10^{-4}$<br>Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C): 0,135<br>$\log K_{OW}$: 5,18<br>Σταθερά Henry (kPa·$m^3$·$mol^{-1}$, στους 25 °C): 1,1 $10^{-3}$ |  |
| **Βενζο[a]ανθρακένιο, B[a]An**<br><br>Μοριακός Τύπος: $C_{18}H_{12}$<br>Mr: 228,29<br>Σημείο Ζέσεως °C: 400<br>Σημείο Τήξεως °C: 160,7<br>Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 2,8 x $10^{-5}$<br>Διαλυτότητα (mg/L στους 20 °C): 0,014<br>$\log K_{OW}$: 5,61<br>Σταθερά Henry (kPa·$m^3$·$mol^{-1}$, στους 25 °C): 1,2 $10^{-4}$ |  |

| | |
|---|---|
| **Χρυσένιο, Chry**<br><br>Μοριακός Τύπος: $C_{18}H_{12}$<br>Mr: 228,29<br>Σημείο Ζέσεως °C: 448<br>Σημείο Τήξεως °C: 253,8<br>Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 8,4 $10^{-5}$<br>Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C): 0,002<br>$\log K_{OW}$: 5,91<br>Σταθερά Henry (kPa·$m^3$·$mol^{-1}$, στους 25 °C): 6,7 $10^{-5}$ |  |
| **Βενζο[b]φλουορανθένιο, B[b]Fl**<br><br>Μοριακός Τύπος: $C_{20}H_{12}$<br>Mr: 252,32<br>Σημείο Ζέσεως °C: 481<br>Σημείο Τήξεως °C: 168,3<br>Τάση Ατμών (Pa στους 20 °C): 6,7 $10^{-5}$<br>Διαλυτότητα (mg/L στους 20 °C): 0,0012<br>$\log K_{OW}$: 6,12<br>Σταθερά Henry(kPa·$m^3$·$mol^{-1}$, στους 25 °C): 5,1 $10^{-5}$ |  |
| **Βενζο[k]φλουορανθένιο, B[k]Fl**<br><br>Μοριακός Τύπος: $C_{20}H_{12}$<br>Mr: 252,32<br>Σημείο Ζέσεως °C: 480<br>Σημείο Τήξεως °C: 215,7<br>Τάση Ατμών (Pa στους 20 °C): 1,3 $10^{-8}$<br>Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C):7,6 $10^{-4}$<br>$\log K_{OW}$: 6,84<br>Σταθερά Henry(kPa·$m^3$·$mol^{-1}$, στους 20 °C): 4,4 $10^{-5}$ |  |
| **Βενζο[a]πυρένιο, B[a]Py**<br><br>Μοριακός Τύπος: $C_{20}H_{12}$<br>Mr: 252,32<br>Σημείο Ζέσεως °C: 496<br>Σημείο Τήξεως °C: 178,1<br>Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 7,3 $10^{-7}$<br>Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C): 0,0038<br>$\log K_{OW}$: 6,50<br>Σταθερά Henry(kPa·$m^3$·$mol^{-1}$, στους 25 °C): 3,4 $10^{-5}$ |  |
| **Διβενζο[a,h]ανθρακένιο, dB[a,h]An**<br><br>Μοριακός Τύπος: $C_{22}H_{14}$<br>Mr: 278,35<br>Σημείο Ζέσεως °C: 524<br>Σημείο Τήξεως °C: 266,6<br>Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): 1,3 $10^{-8}$<br>Διαλυτότητα (mg/L στους 27 °C): 5 $10^{-4}$<br>$\log K_{OW}$: 6,50<br>Σταθερά Henry(kPa·$m^3$·$mol^{-1}$, στους 25 °C): 7 $10^{-6}$ |  |

| | |
|---|---|
| **Βενζο[ghi]περυλένιο, B[ghi]Pe**<br><br>Μοριακός Τύπος: $C_{22}H_{12}$<br>Mr: 276,34<br>Σημείο Ζέσεως °C: 486<br>Σημείο Τήξεως °C: 277<br>Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): $6\ 10^{-8}$<br>Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C): $2{,}6\ 10^{-4}$<br>$\log K_{OW}$: 6,12<br>Σταθερά Henry(kPa·m$^3$·mol$^{-1}$, στους 25 °C): $2\ 10^{-5}$ |  |
| **Ινδενο[1,2,3-cd]πυρένιο, I[1,2,3-cd]Py**<br><br>Μοριακός Τύπος: $C_{22}H_{12}$<br>Mr: 276,34<br>Σημείο Ζέσεως °C: 536<br>Σημείο Τήξεως °C: 163,6<br>Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): $1{,}3\ 10^{-8}$<br>Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C): 0,062<br>$\log K_{OW}$: 6,58<br>Σταθερά Henry(kPa·m$^3$·mol$^{-1}$, στους 20 °C): $2{,}9\ 10^{-5}$ |  |
| **Βενζο[e]πυρένιο, B[e]Py**<br><br>Μοριακός Τύπος: $C_{20}H_{12}$<br>Mr: 252,32<br>Σημείο Ζέσεως °C: 442<br>Σημείο Τήξεως °C: 242<br>Τάση Ατμών (Pa στους 25 °C): $4{,}7\ 10^{-7}$<br>Διαλυτότητα (mg/L στους 25 °C): -<br>$\log K_{OW}$: 5,34<br>Σταθερά Henry(kPa·m$^3$·mol$^{-1}$, στους 25 °C): $1{,}0\ 10^{-5}$ |  |

## *1.2 Βιολογική δραστικότητα.*

Οι κίνδυνοι για την υγεία, από την έκθεση των ανθρώπων σε προϊόντα καύσης κατά την εργασία τους, επισημάνθηκαν για πρώτη φορά στα τέλη του 19$^{ου}$ αιώνα, όπου παρατηρήθηκαν στους καμινοκαθαριστές του Λονδίνου αυξημένα φαινόμενα κρουσμάτων καρκίνου του δέρματος. Πριν από μερικές δεκαετίες άρχισαν να πραγματοποιούνται επιστημονικές μελέτες για τη χημική σύσταση των προϊόντων καύσης, ενώ ήδη την εποχή εκείνη είχαν απομονωθεί αρκετοί ΠΑΥ και είχε προσδιοριστεί η δομή τους.

Από πειραματικές μελέτες και βιολογικές δοκιμές ενώσεων, που απομονώθηκαν ή συντέθηκαν χημικά, προκύπτει το συμπέρασμα ότι αρκετοί ΠΑΥ είναι τοξικοί. Λόγω της τοξικότητάς τους το επιστημονικό ενδιαφέρον αυξήθηκε ραγδαία, καθώς η τοξικότητα μιας ένωσης αναφέρεται στην ικανότητά της να προκαλεί βλάβες σε ζωντανούς οργανισμούς. Η τοξικότητα επάγει στους οργανισμούς καρκινογόνες και μεταλλαξιογόνες δράσεις ή φαινόμενα τερατογένεσης. Εξετάσεις τοξικότητας όπως το Ames test[3] χρησιμοποιούνται για να καθορίσουν την τοξικότητα των ΠΑΥ. Το Ames test είναι μια βιολογική δοκιμασία για την αξιολόγηση του μεταλλαξιογόνου δυναμικού των χημικών ενώσεων. Μια θετική δοκιμή δείχνει ότι η χημική ουσία θα μπορούσε να λειτουργήσει ως καρκινογόνο (μολονότι τα αποτελέσματά του δεν είναι πάντα αληθή). Κατά τη διαδικασία της δοκιμής αυτής τα βακτήρια Salmonella Typhinurium εκτίθενται σε διάφορα χημικά και οι ειδικοί παρατηρούν τις αλλαγές στον τρόπο με τον οποίο αυτά μεγαλώνουν. Αυτές οι αλλαγές οφείλονται στις μεταλλάξεις που συμβαίνουν στην δομή του DNA. Πολλές ουσίες, μια από αυτές και το βενζο(α)πυρένιο, δεν είναι από μόνες τους αυτές καθ' αυτές μεταλλαξιογόνες, αλλά προκαλούν μεταλλάξεις, καθώς μεταβολίζονται από τα ένζυμα του σώματος. Τα βακτήρια δεν είναι το καλύτερο μοντέλο προσομοίωσης του ανθρωπίνου σώματος και για αυτό στο Ames test[4] προστίθενται και ένζυμα που παράγονται στο συκώτι (τα ένζυμα αυτά παράγονται και απομονώνονται από ινδικά χοιρίδια).

Έχουν πραγματοποιηθεί πολυάριθμες επιστημονικές μελέτες[5, 6, 7] οι οποίες αποδεικνύουν ότι ένας μεγάλος αριθμός γνωστών ΠΑΥ μπορεί να προκαλέσει προβλήματα υγείας στους ανθρώπους. Από την στιγμή που θα εισέλθουν στον οργανισμό οι ΠΑΥ διαλύονται γρήγορα στους λιπιδικούς ιστούς των νεφρών, στο συκώτι, στη

σπλήνα, στις ωοθήκες κτλ. Οι περισσότεροι ΠΑΥ απομακρύνονται από τον οργανισμό με την εκκένωση ή την ούρηση. Παρόλα αυτά μερικοί συσσωρεύονται στον οργανισμό προκαλώντας προβλήματα στα πνευμόνια, εμφύσημα, άσθμα, δερματικές παθήσεις κ.α. Για τους περισσότερους ΠΑΥ έχει αποδειχθεί από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO) ότι η θέση ανάπτυξης του όγκου συνδέεται άμεσα με την οδό χορήγησης.

Το να εκτεθεί κάποιος σε ΠΑΥ είναι πολύ εύκολο καθώς συγκεντρώσεις αυτών υπάρχουν:

- στον αέρα, στο νερό και στο έδαφος περιοχών απόθεσης απορριμμάτων
- στον αέρα σε περιοχές όπου γίνεται η παραγωγή ασφάλτου (υπολείμματα απόσταξης πετρελαίου) ή πίσσας από την απόσταξη άνθρακα
- στον αέρα πόλεων με μεγάλη ρύπανση
- στον καπνό από τα τσιγάρα, από καμένα δέντρα, στα καυσαέρια αυτοκινήτων, στον καπνό από αγροτικές καύσεις (καύση ξερών χόρτων)
- στο πόσιμο νερό και στο γάλα

Τα προβλήματα, που συναντιόνται στην εκτίμηση της επικινδυνότητας για την πρόκληση καρκίνου από μίγματα ΠΑΥ, είναι πολλά και καθιστούν την περίπλοκη. Παρόλο που ο κίνδυνος πρόκλησης καρκίνου από μίγματα ΠΑΥ έχει εκτιμηθεί από επιδημιολογικές μελέτες, δεν είναι γνωστό σε ποιο βαθμό συνεισφέρει ο κάθε ΠΑΥ στο μίγμα. Τα διαθέσιμα δεδομένα που υπάρχουν προέρχονται από μελέτες πάνω σε πειραματόζωα και τα αποτελέσματα αυτών ανάγονται στις χαμηλές δόσεις στις οποίες εκτίθενται οι άνθρωποι. Πειράματα που έγιναν πάνω σε ινδικά χοιρίδια από το τμήμα υγείας της Υπηρεσίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α (Environmental Protection Agency, EPA) και την IRIS (Intergraded Risk Information) έδειξαν σημαντική αύξηση στα επίπεδα της χοληστερόλης και αύξηση του μεγέθους του συκωτιού.

Το πόσο μπορεί να επηρεάσει έναν οργανισμό η έκθεση του σε ΠΑΥ εξαρτάται σύμφωνα με τη βιβλιογραφία από :

- την ποσότητα των ΠΑΥ που έχει εισέλθει στον οργανισμό
- τον χρόνο έκθεσης σε ΠΑΥ
- το πώς αντιδρά ο κάθε οργανισμός στους ΠΑΥ

Είναι γενικά αποδεκτό, σύμφωνα με την βιβλιογραφία[8], ότι οι ΠΑΥ ευθύνονται για τις αυξημένες πιθανότητες καρκίνου καθώς είναι ικανοί να προκαλέσουν βλάβη στο γενετικό υλικό DNA. Οι ΠΑΥ είναι δυνατό να συνδεθούν με το DNA, με το RNA αλλά και με διάφορες πρωτεΐνες. Ο ακριβής μηχανισμός με τον οποίο προκαλούν οι ΠΑΥ καρκινογένεση δεν είναι πλήρως γνωστός, καθώς είναι αδιευκρίνιστες οι διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα και είναι υπεύθυνες για την ανάπτυξη των όγκων. Βέβαια σύμφωνα με μελέτες της Διεθνούς Υπηρεσίας Καρκινικών Ερευνών (IARC, International Agency of Cancer Research, Lyon, France), που αφορούσαν 800 ενώσεις ύποπτες για την πρόκληση καρκίνου στον άνθρωπο, το 30% των ΠΑΥ βρέθηκε να είναι σε αυτές. Στον **πίνακα 1.2** και στον **πίνακα 1.3** αναφέρεται η καρκινογόνος δραστικότητα του εκάστοτε ΠΑΥ.

**Πίνακας 1.2:** Δραστικότητα σε σχέση με τον εκάστοτε ΠΑΥ[9]

| Α/Α | **ΠΑΥ** | **Πιθανή καρκινογένεση** | **Βιοδραστικότητα** |
|---|---|---|---|
| 1. | Ανθρακένιο | 0 | 0 |
| 2. | Φθορανθρένιο | 0 | Β(α)Π |
| 3. | Πυρένιο | 0 | 0 |
| 4. | Βενζο(α)ανθρακένιο | + | Τ.Ι |
| 5. | Χρυσένιο | + | Τ.Ι |
| 6. | Βενζο(β)φθορανθρένιο | + + | Τ.Ι, C.C |
| 7. | Βενζο(κ)φθορανθρένιο | 0 | 0 |
| 8. | Βενζο(α)πυρένιο | + + + | Τ.Ι, C.C |
| 9. | Διβενζο(αθ)ανθρακένιο | + + + | Τ.Ι, C.C |
| 10. | Βενζο(ηθι)πυρένιο | 0 | C.C |
| 11. | Ινδενο(1,2,3-γδ)πυρένιο | + | Τ.Ι |

0:ανενεργό

+ έως +++ ενεργό

Τ.Ι : ( tumor initiator) πιθανότητα δημιουργίας όγκου

C.C :( complete carcinogen) εντελώς καρκινικό

Β(α)π: σε συνδυασμό με βενζο(α)πυρένιο

**Πίνακας 1.3:** Καρκινογόνος δραστικότητα των ΠΑΥ σύμφωνα με διάφορους φορείς[8]

| PAH | IARC Group (note 1) | US EPA 16 | UNECE POPs Protocol (note 2) | FRANCE (note 3) | GERMANY (note 4) | ITALY (note 5) | SWEDEN (note 6) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Acenaphthylene | n.e. | ✓ | | | | | |
| Acenaphthene | n.e. | ✓ | | | | | |
| Fluorene | 3 | ✓ | | | | | |
| Phenanthrene | 3 | ✓ | | | | | ✓ |
| Anthracene | 3 | ✓ | | | | | |
| Fluoranthene | 3 | ✓ | | | | | ✓ |
| Pyrene | 3 | ✓ | | | | | ✓ |
| Benz[a]anthracene | 2A | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | |
| Benzo[c]phenanthrene | 3 | | | | ✓ | | |
| Cyclopenta[cd]pyrene | 3 | | | | ✓ | | |
| Chrysene | 3 | ✓ | | | ✓ | | |
| Triphenylene | 3 | | | | ✓ | | |
| Benzo[b]fluoranthene | 2B | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| Benzo[j]fluoranthene | 2B | | | | ✓ | ✓ | |
| Benzo[k]fluoranthene | 2B | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| Benzo[ghi]fluoranthene | 3 | | | | ✓ | | |
| Benzo[e]pyrene | 3 | | | | ✓ | | |
| Benzo[a]pyrene | 2A | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| Indeno[1,2,3-cd]pyrene | 2B | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| Dibenz[a,h]anthracene | 2A | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| Dibenzo[a,l]pyrene | 2B | | | | | | ✓ |
| Methylanthracenes/ phenanthrenes | n.e. (note 7) | | | | | | ✓ |
| Retene (1-methyl-7-isopropylphenenthrene) | n.e. | | | | | | ✓ |
| Benzo[ghi]perylene | 3 | ✓ | | ✓ | ✓ | | ✓ |
| Anthanthrene | 3 | | | | ✓ | | |
| Coronene | 3 | | | | ✓ | | |
| Naphthalene | n.e. | ✓ | | | | | |

[1]Γενική εκτίμηση της καρκινογένεσης στον άνθρωπο:

2A: πιθανά καρκινογόνοι

2B: δύναται να είναι καρκινογόνοι

3: όχι ταξινομημένη (IARC, Supply. 7, 1987).

n.e.: όχι εκτιμημένη.

[2]ΠΑΥ που χρησιμοποιούνται σαν ενδεικτικοί για τις εκπομπές καταγράφονται από το πρωτόκολλο UNECE POPs 1979 του υπό την αιγίδα της UNECE (United Nations Economic Commission for Europe ) το 1998.

[3]λαμβάνοντας υπόψη την Γαλλική μέθοδο για τους αντιπροσωπευτικούς ΠΑΥ με βάση την δυνατότητα καρκινογένεσης

[4]Από το Γερμανικό Ινστιτούτο

[5]Από το Ιταλικό Ινστιτούτο (Italian National Advisory Toxicological Committee for health related studies)

[6]Από το Σουηδικό Ινστιτούτο (Swedish Environmental Protection Agency 1999)

[7]εκτιμήθηκε μονό το 1-μεθυλοφαινανθρένιο από την υποκλάση**.**

Το 1992 για 17 ΠΑΥ προτάθηκαν κάποιοι παράγοντες ισοδύναμης τοξικότητας (Toxicity Equivalent Factors) αντίστοιχοι με αυτούς που χρησιμοποιούνται στην εκτίμηση μιγμάτων ενώσεων διοξινών. Οι παράγοντες αυτοί αποδίδουν καλύτερα τη σχετική δραστικότητα των ενώσεων. Έτσι με βάση τους δείκτες σχετικής δραστικότητας, η συγκέντρωση κάθε ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα μετατρέπεται στην ισοδύναμη δόση B(a)P και στην συνέχεια υπολογίζεται η καρκινογόνος δραστικότητα υποθέτοντας ότι οι ΠΑΥ δρουν αθροιστικά. Στον **πίνακα 1.4** δίνονται οι συντελεστές με τους οποίους πολλαπλασιάζονται οι συγκεντρώσεις κάθε ΠΑΥ, έτσι ώστε να είναι ισοδύναμης δραστικότητας με το B(a)P. Πρέπει να σημειωθεί ότι μέχρι στιγμής το B(a)P χρησιμοποιείται για την εκτίμηση κινδύνου από τους ΠΑΥ και τα όρια που έχουν θεσπιστεί αφορούν κυρίως αυτό.

Ένας άλλος τρόπος αποτίμησης της επικινδυνότητας των ΠΑΥ για την ανθρώπινη υγεία είναι να χωρίσουμε τους ΠΑΥ σε δυο ομάδες και να διακρίνουμε το πόσο επικίνδυνοι είναι για την ανθρώπινη υγεία. Τους COMPAHs (combustion derived) οι οποίοι είναι οι Fl, Py, Chr, B(b)F, B(k)F, B(a)A, B(e)P, B(a)P, Ind και B(ghi)P και τους CANPAHs (carcinogenic) οι οποίοι είναι οι B(b)F, B(k)F, B(a)A, B(a)P και Ind. Βρίσκουμε τα ποσοστά των δυο αυτών ομάδων ως προς τους ολικούς ΠΑΥ και παρατηρούμε αν είναι υψηλό το ποσοστό της δεύτερης κυρίως ομάδας που μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα υγείας.

**Πίνακας 1.4:** Συντελεστές ισοδύναμης τοξικότητας ΠΑΥ με το B(a)P[10]

| **Όνομα ΠΑΥ** | **Συντελεστής ισοδύναμης τοξικότητας** |
|---|---|
| Np | 0.001 |
| Ac | 0.001 |
| Acy | 0.001 |
| F | 0.001 |
| Ph | 0.001 |
| Ant | 0.01 |
| FL | 0.001 |
| Pyr | 0.001 |
| B[a]An | 0.1 |
| Chr | 0.01 |
| B[b]Fl | 0.1 |
| B[k]Fl | 0.1 |
| BaP | 1 |
| I[123cd]P | 0.1 |
| dB[ah]An | 1 |
| B[ghi]Pe | 0.01 |

# 2 ΠΑΥ και Περιβάλλον

## *2.1 Πηγές των ΠΑΥ*

Οι πηγές των ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα μπορεί να είναι φυσικές ή και ανθρωπογενείς. Οι φυσικές πηγές είναι φωτιές σε δάση, ηφαιστειακή δραστηριότητα και η βακτηριακή αποσύνθεση οργανικών υλικών όπου παράγονται μικρές ποσότητες ΠΑΥ από φυτά, βακτήρια, άλγη και άλλους μικροοργανισμούς. Η συμμετοχή των φυσικών πηγών ρύπανσης του περιβάλλοντος είναι αμελητέα σε σύγκριση με τις ανθρωπογενείς πηγές. Οι ανθρωπογενείς πηγές μπορούν να ταξινομηθούν σε τέσσερις κατηγορίες:

- Βιομηχανικές (industrial)
- Αυτοκίνητα και μηχανές (βενζινοκινητήρες και ντιζελοκινητήρες)
- Μεταφορικών μέσων μεγάλου μεγέθους (ντιζελοκινητήρες)
- Οικιακές (domestic)

### *2.1.1 Βιομηχανικές*

Οι βιομηχανίες παραγωγής κάρβουνου, σιδήρου, αλουμινίου (κυρίως με την μέθοδο Soderberg), χάλυβα, εξαέρωσης άνθρακα είναι οι κύριες βιομηχανικές πηγές των ΠΑΥ. Τα διυλιστήρια πετρελαίου, τα ατμοηλεκτρικά εργοστάσια που χρησιμοποιούν ντίζελ και μαζούτ, εκπέμπουν αρκετούς ΠΑΥ και συμβάλλουν στην ρύπανση του αέρα. Οι ΠΑΥ που προέρχονται από βιομηχανικές διεργασίες συνδέονται-απορροφώνται κυρίως στα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας αεροδυναμικής διαμέτρου <2.5μm (στο επόμενο κεφάλαιο 2.3.2 αναλύεται η τάση των ΠΑΥ να απορροφώνται στα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας )

### *2.1.2 Αυτοκίνητα και μηχανές*

Τα μηχανοκίνητα οχήματα (ειδικά αυτά που καίνε ντίζελ) συνεισφέρουν σε μεγάλο βαθμό στην αύξηση της συγκέντρωσης των ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα λόγω της ατελούς καύσης του ντίζελ ή της βενζίνης. Οι παράμετροι που επηρεάζουν τις εκπομπές των ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα από τα αυτοκίνητα είναι:

- Το αρωματικό περιεχόμενο του καύσιμου
- Η περιεκτικότητα του καύσιμου σε μόλυβδο
- Η περιεκτικότητα του καύσιμου σε θείο
- Οι συνθήκες οδήγησης, οι εκπομπές των ΠΑΥ αυξάνονται με το χρόνο χρήσης, με την αύξηση της ταχύτητας και κατά την διάρκεια της εκκίνησης.
- Ο τύπος της μηχανής
- Ο καταλύτης
- Η ηλικία του αυτοκινήτου

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση έχουν τεθεί συγκεκριμένα όρια για τις επιτρεπόμενες εκπομπές διοξειδίου του θείου και διοξειδίου του αζώτου από τα καινούρια αυτοκίνητα (και οι αυτοκινητοβιομηχανίες υποχρεούνται να συμμορφώνονται με αυτά), αλλά για τους ΠΑΥ δεν υπάρχουν όρια.

### *2.1.3 Μεταφορικά μέσα μεγάλου μεγέθους*

Τα μεταφορικά μέσα που χρησιμοποιούν ντίζελ παράγουν διαφορετικούς ΠΑΥ, με πιο πολλούς δακτυλίους, από ότι οι μηχανές που χρησιμοποιούν βενζίνη. Η πλειοψηφία των ντιζελοκίνητων μηχανών χρησιμοποιείται σε βαριές εφαρμογές όπως στα φορτηγά, στον σιδηρόδρομο, στις θαλάσσιες μεταφορές και την οικοδομική βιομηχανία. Ως μεταφορικά μέσα μεγάλου μεγέθους θεωρούνται και τα αεροπλάνα τα οποία όμως χρησιμοποιούν κηροζίνη.

### *2.1.4 Οικιακές*

Είναι γνωστό ότι πολλοί ΠΑΥ υπάρχουν σε διάφορα τρόφιμα όπως σε φυσικά έλαια, μαργαρίνες και ψάρια. Έχει διαπιστωθεί ότι το τηγάνισμα, το ψήσιμο αλλά κυρίως το κάπνισμα των τροφίμων (κρεάτων και ψαριών) αποτελούν τις πιο σημαντικές διεργασίες παραγωγής βενζοπυρενίου. Η απόθεση και αποτέφρωση οικιακών απορριμμάτων είναι δυο αίτια που συμβάλλουν στην παραγωγή των ΠΑΥ. Επίσης το κάπνισμα τσιγάρων, καπνού και πούρων μπορούν να συμπεριληφθούν στις οικιακές πηγές δημιουργίας ΠΑΥ. Χίλιοι ΠΑΥ μαζί με τα αζωτούχα και άλλα ετεροκυκλικά

παράγωγα τους έχουν ανιχνευθεί στον καπνό του τσιγάρου, ένα σημαντικό ποσοστό των οποίων συγκρατείται στο φίλτρο. Υπολογίζεται ότι ένας καπνιστής 20 άφιλτρων τσιγάρων εισπνέει ημερησίως 1,5μg βενζοπυρενίου ενώ ένας καπνιστής 10 τσιγάρων με φίλτρο 0,2μg.

Ο **πίνακας 2.1** μας δίνει συνοπτικά τις κύριες πηγές των ΠΑΥ στο περιβάλλον. Στον **πίνακα 2.2** δίνεται η εκπομπή του BaP που παράγεται από την καύση 1kg καυσίμου.

**Πίνακας 2.1:** Πηγές παραγωγής ΠΑΥ

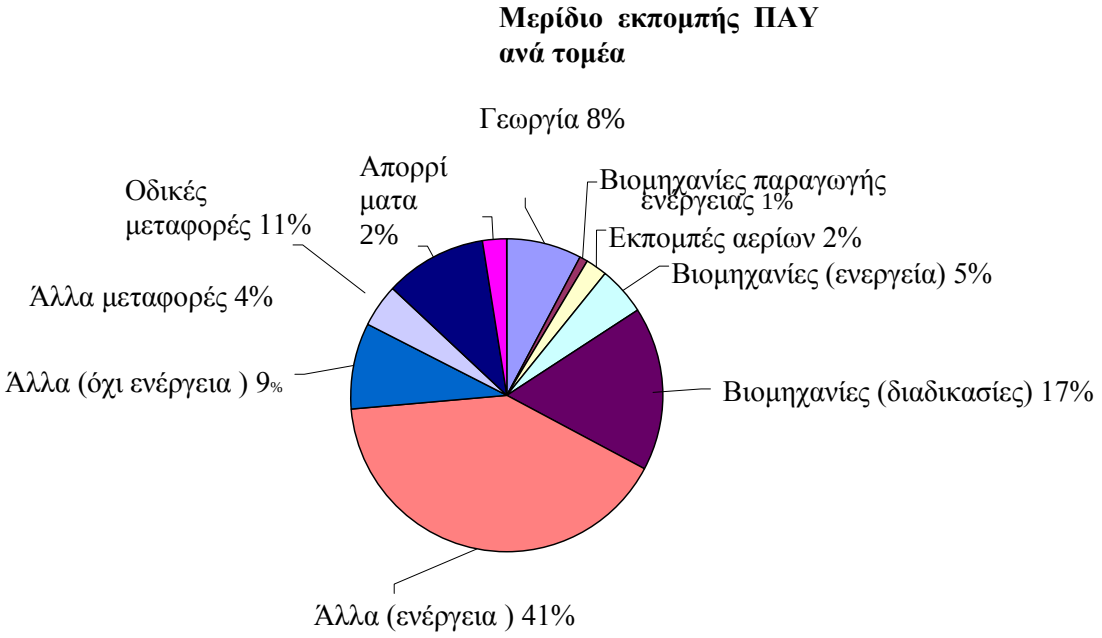
| |
|---|
| Καύση μη συνθετικών καυσίμων |
| Καυσαέρια |
| Ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας |
| Επεξεργασία απορριμμάτων πίσσας και άλλων υδρογονανθράκων |
| Εργοστάσια αλουμινίου |
| Διυλιστήρια και αποθήκες απορριμμάτων πετρελαίου |
| Πετρελαιοκηλίδες από ατυχήματα σε τανκ ή σε άλλα μέσα |
| Καπνός από τσιγάρα |
| Αποθέσεις και αποτέφρωση απορριμμάτων |
| Διαδικασίες αεριοποίησης και υγροποίησης κάρβουνου |
| Κριέζοτο και άλλες ουσίες συντήρησης του ξύλου |
| Εκπομπές πετροχημικής βιομηχανίας |
| Πυρκαγιές σε δάση και πεδιάδες |
| Αγροτικές και αστικές λυματολάσπες |
| Υγρά απόβλητα πόλεων |
| Καπνός, τηγάνισμα, ψήσιμο φαγητών με κάρβουνα |
| Ρύπανση ποταμών από οργανικά απόβλητα |
| Κίνηση εμπορικών και πλοίων αναψυχής |

**Πίνακας 2.2:** BαP που παράγεται από την καύση 1kg καύσιμου

| **Πηγές βενζο(α)πυρενίου (B(a)P)** | **Εκπομπές B(a)P (mg/kg)** | **Κατανάλωση [α] ανά χρόνο (tons)** |
|---|---|---|
| Μπριγκέτα σκληρού κάρβουνου (οικιακή θέρμανση) | 5-380 | 1128000 |
| Θέρμανση με λάδι (ελαφρύ) (οικιακή θέρμανση | 0.0001 | 426000000 |
| Επιβατηγά αυτοκίνητα | 0.10 | 20400000 |
| Αυτοκίνητα με ντιζελομηχανές | 0.03 | 7650000 |
| Εγκαταστάσεις ηλεκτρισμού | 0.005 | 268000000 |

[α] από την Ομοσπονδιακή Δημοκρατία της Γερμανίας

**Εικόνα 2.1: Εκπομπές που εκτιμηθήκαν σε χώρες της Ε.Ε-εκπομπές ΠΑΥ (τν /χρόνο)**
**από ανθρωπογενείς παράγοντες.**[11]




Σημείωση: πληροφορίες για τις χώρες Ελλάδα, Ιρλανδία, Μάλτα, Λιχτενστάιν και Τουρκία δεν είναι διαθέσιμες.

Η σχετική σπουδαιότητα των πηγών αυτών αναμένεται να αλλάξει με βάση τη νομοθεσία αλλά και την οικονομική εξέλιξη. Στον **πίνακα 2.3** και στην **εικόνα 2.1** βλέπουμε μια εκτίμηση των εκπομπών των ΠΑΥ στις Ευρωπαϊκές χώρες. Παρατηρείται ότι χώρες με μεγάλη βιομηχανική παραγωγή παρουσιάζουν και υψηλό επίπεδο εκπομπών ΠΑΥ, αν και για να γίνει μια σωστή σύγκριση τα εκάστοτε πειράματα θα πρέπει να γίνονται με τα ίδια όργανα, με την ίδια μεθοδολογία και με λήψη των ίδιων παραμέτρων υπόψη.

**Πίνακας 2.3:** Εκτίμηση ανθρωπογενών εκπομπών ΠΑΥ (τν/χρόνο) στις Ευρωπαϊκές χώρες [12, 13, 14]

| **ΧΩΡΑ** | ΠΑΥ (1,5) | ΠΑΥ (2) | B(a)P (3,4) |
|---|---|---|---|
| ΑΛΒΑΝΙΑ | | 35.8 | 0.22 |
| ΑΥΣΤΡΙΑ | 520.8 | 243 | 6.11 |
| ΒΕΛΑΡΟΥΣ | | 191 | 5.25 |
| ΒΕΛΓΙΟ | 274.5 | 818 | 3.35 |
| ΒΟΣΝΙΑ ΕΡΖΕΓΟΒΙΝΗ | | 47.8 | |
| ΒΟΥΛΓΑΡΙΑ | 521.4 | 54.9 | 6.71 |
| ΓΑΛΛΙΑ | 1887 (7) | 3479 | 26.4 |
| ΓΕΡΜΑΝΙΑ | | 420 | 26.4 |
| ΔΑΝΙΑ | 10.36 | 76.7 | 1.44 |
| ΕΛΒΕΤΙΑ | | 96.1 | 1.65 |
| **ΕΛΛΑΔΑ** | | 153 | 2.89 |
| ΕΣΘΟΝΙΑ | 0.19 | 28.4 | 0.37 |
| ΗΝΩΜΕΝΟ ΒΑΣΙΛΕΙΟ | 113.6 | 1437 | 12 |
| ΙΡΛΑΝΔΙΑ | | 73.7 | 1.24 |
| ΙΣΛΑΝΔΙΑ | | 6.35 | |
| ΙΣΠΑΝΙΑ | 232.5 | 521 | 9.61 |
| ΙΤΑΛΙΑ | | 694 | 13.9 |
| ΚΡΟΑΤΙΑ | 9.3 | 54 | |
| ΚΥΠΡΟΣ | | 0.18 | |
| ΛΑΤΒΙΑ | | 38.4 | 3 |
| ΛΙΘΟΥΑΝΙΑ | 71.2 | 52.3 | 2.2 |
| ΛΟΥΞΕΜΒΟΥΡΓΟ | 638 | 6.24 | 0.24 |
| ΜΑΚΕΔΟΝΙΑ | | 21.7 | |
| ΜΟΛΔΑΒΙΑ | 0.17 | 58 | 1.01 |
| ΝΟΡΒΗΓΙΑ | 172 | 140 | 2.24 |
| ΟΛΛΑΝΔΙΑ | 128 | 184 | 2.29 |
| ΟΥΓΓΑΡΙΑ | 67.6 | 192 | 10.3 |
| ΟΥΚΡΑΝΙΑ | 2.95 (6) | 1137 | 51.8 |
| ΠΟΛΩΝΙΑ | 242.3 | 372 | 65.2 |

| **ΧΩΡΑ** | ΠΑΥ (1,5) | ΠΑΥ (2) | B(a)P (3,4) |
|---|---|---|---|
| ΠΟΡΤΟΓΑΛΙΑ | | 138 | 1.64 |
| ΠΡΩΗΝ ΓΙΟΥΚΟΣΛΑΒΙΑ | | | 24.7 |
| ΡΟΥΜΑΝΙΑ | | 723 | 19 |
| ΡΩΣΙΑ | 15.28 (10) | 3146 | 262 |
| ΣΕΡΒΙΑ ΜΟΝΤΕΝΕΓΚΡΟ | | 172 | |
| ΣΛΟΒΑΚΙΑ | 30.1 | 310 | 6.71 |
| ΣΛΟΒΕΝΙΑ | | 50.5 | |
| ΣΟΥΗΔΙΑ | 153 | 282 | 6.78 |
| ΤΣΕΧΙΑ | 1357.2 | 259 | 14.3 |
| ΦΙΛΑΝΔΙΑ | | 104 | 6.88 |

1. οι πληροφορίες είναι για τους ολικούς ΠΑΥ, αλλιώς αναφέρονται ποια συστατικά αθροίζονται.
2. οι ΠΑΥ που αναφέρονται είναι οι εξής έξι (B(a)P, B[b]Fl, B [*ghi*]Pl, B[*k*]F, Fl και I[1,2,3-*c*,*d*]Pl).
3. B(a)P
4. το έτος αναφοράς είναι το 1995 ή για μερικές χώρες το 1993 ή το 1994.
5. το έτος αναφοράς είναι το 1995 εκτός της Λιθουανίας, της Ουκρανίας που είναι το 1997 και της Κροατίας το 1996.
6. 1997

## *2.2 ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα*

Οι ΠΑΥ που βρίσκονται σε αέρια φάση (αφού έχουν παραχθεί από τις πηγές που αναφέρθηκαν παραπάνω) απορροφημένοι από σωματιδιακή ύλη, παραμένουν στα χαμηλά στρώματα της ατμόσφαιρας για μια περίοδο που ποικίλει από λίγες μέρες μέχρι 2-3 εβδομάδες. Ο χρόνος αυτός είναι ικανός για τη μεταφορά και το διασκορπισμό τους σε μεγάλη κλίμακα (περιφερειακή, διηπειρωτική). Ειδικά στην χώρα μας σωματιδιακή ύλη μεταφέρεται συχνά από τις ερήμους της Λιβύης ή της Σαχάρας με τους ανέμους, όπως ο Λίβας ή ο Σιρόκος. Με την βοήθεια της βροχής οι απορροφημένοι ΠΑΥ σε σωματιδιακή ύλη μεταφέρονται στο υδάτινο περιβάλλον, όπου είναι δυνατόν να συσσωρευθούν στον πυθμένα. Στην ατμόσφαιρα υπάρχει μια τάση μείωσης της

συγκέντρωσής τους λόγω των φωτοχημικών αντιδράσεων ή και καταλυτικών μηχανισμών σε αντιδράσεις με το όζον, το οξυγόνο ή τις ρίζες υδροξυλίου. Οι ΠΑΥ συνεισφέρουν στη δημιουργία του φωτοχημικού νέφους, ενός είδους ομίχλης που προκύπτει από μια σειρά πολύπλοκων ατμοσφαιρικών αντιδράσεων, που συμβαίνουν όταν ενεργές οργανικές ουσίες και οξείδια του αζώτου (NOx) συσσωρεύονται στην ατμόσφαιρα και εκτίθενται στο ηλιακό φως.[15]

Πολλοί παράγοντες, φυσικοί και χημικοί, επηρεάζουν τη δειγματοληψία και τη μέτρηση των ατμοσφαιρικών ΠΑΥ. Μερικοί από αυτούς τους παράγοντες είναι: *η έκθεση σε ατμοσφαιρικά οξειδωτικά μέσα και στο ηλιακό φως, η ατμοσφαιρική θερμοκρασία, η υγρασία και η φύση του υποστρώματος (μήτρα)* στο οποίο απορροφήθηκαν οι ΠΑΥ. Ο καθένας από τους παραπάνω παράγοντες πρέπει να ληφθεί υπόψη στην προσπάθεια να παρουσιαστεί μια συνολική εικόνα που θα δείχνει την πολυπλοκότητα του προβλήματος της αποτίμησης των ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα

Οι αντιδράσεις των ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα είναι πολύ μεγάλης σημασίας. Παρακάτω αναφέρονται μερικές από τις πιο γνώστες και σημαντικές.

- Οι ΠΑΥ απορροφούν έντονα την υπεριώδη ακτινοβολία (UV) στα μήκη κύματος 300-420nm και υφίστανται οξείδωση. Τα προϊόντα μπορεί να είναι ενδοπεροξείδια, διόνες και γενικά καρβονυλικές ενώσεις. Η τάση για φωτοοξείδωση είναι μεγαλύτερη στους ΠΑΥ σε ‘σωματιδιακή’ μορφή. Έτσι, το 60% του Β(α)Π που είναι προσροφημένο σε σωματίδια αιθάλης διασπάται μέσα σε 40 λεπτά.
- Οι ΠΑΥ (κυρίως το περυλένιο) αντιδρούν με οξείδια του αζώτου και σχηματίζουν νιτροπαράγωγα.
- Τα οξείδια του θείου και το υδρόθειο αντιδρούν εύκολα με τους ΠΑΥ, ιδιαίτερα όταν είναι προσροφημένοι σε σωματίδια.
- Οι ΠΑΥ αντιδρούν με το όζον και σχηματίζουν οξείδια όπως το βενζο(α)πυρενιο4-5οξειδιο, που είναι ισχυρά μεταλλαξιογόνο.
- Τέλος οι ΠΑΥ αντιδρούν με υπεροξείδια, ρίζες και άλλα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας και σχηματίζουν κινόνες, ενώσεις, οι οποίες θεωρούνται καρκινογόνες.

### *2.2.1 Τάση ατμών και θερμοκρασία*

Ο βαθμός που θα καθορίσει αν κάποιος ΠΑΥ θα βρίσκεται σε αέρια φάση ή προσροφημένος σε κάποιο αιωρούμενο σωματίδιο εξαρτάται από την πίεση των ατμών του και τη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Στους 25ºC, οι ΠΑΥ με 3-δακτυλίους βρίσκονται κυρίως σε αέρια φάση, με 4 και 5-δακτυλίους και στις δύο φάσεις, και με πάνω από 6-δακτυλίους σχεδόν μόνο προσροφημένοι στην στερεή φάση των σωματιδίων.

Η θερμοκρασία του περιβάλλοντος έχει επίδραση πάνω στην κατανομή των ΠΑΥ μεταξύ της αέριας και της σωματιδιακής φάσης. Αν η θερμοκρασία ανέβει από τους 25ºC στους 35-40ºC, τότε οι ΠΑΥ όπως βενζο(α)πυρένιο και βενζο(ε)πυρένιο θα αρχίσουν να εμφανίζονται σε αέρια φάση. Κατά την διάρκεια των πιο ζεστών εβδομάδων του χρόνου, οι ΠΑΥ των 5 δακτυλίων απαντώνται τόσο σε αέρια όσο και σε σωματιδιακή φάση Αντιθέτως αν η θερμοκρασία πέσει -20ºC από τους 25ºC, η τάση ατμών θα μειώνεται κατά 3 τάξεις μεγέθους.

Οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ σε δείγματα αέρα είναι μεγαλύτερες το χειμώνα από το καλοκαίρι και αυτό με βάση τα παρακάτω κριτήρια:

- Μετεωρολογικοί παράγοντες (μεγαλύτερη σταθερότητα των αέριων ενώσεων των ΠΑΥ το χειμώνα).
- Περισσότερες εκπομπές το χειμώνα λόγω ανάγκης θέρμανσης.
- Μειωμένη αντιδραστικότητα των ΠΑΥ, όπως φωτοοξείδωση και αντιδράσεις με τα OH-ρίζες.

Με βάση τα προηγούμενα, σε δείγματα σκόνης δρόμου αναμένουμε να συμβεί το αντίστροφο: δηλαδή να έχουμε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις το καλοκαίρι και μικρότερες το χειμώνα.

### *2.2.2 Μέγεθος των σωματιδίων και κατανομή*

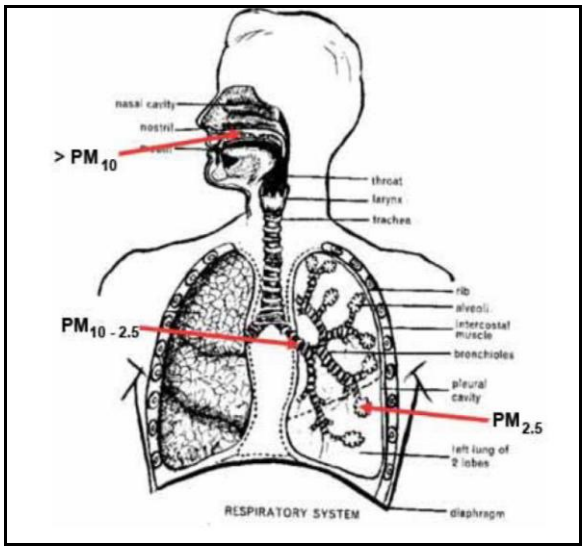
Τα αιωρούμενα σωματίδια από μόνα τους θεωρούνται επικίνδυνοι ατμοσφαιρικοί ρύποι[16] και μετρώνται καθημερινά στις μεγαλουπόλεις ανά τον κόσμο. Πολλές μελέτες[17] δείχνουν ότι οι ΠΑΥ συνδέονται κυρίως με σωματίδια αεροδυναμικής διαμέτρου <3μm. Επειδή τα σωματίδια έχουν ακανόνιστα σχήματα, χρησιμοποιούμε την αεροδυναμική

συμπεριφορά τους υποθέτοντας ένα μοντέλο σφαίρας η οποία καθιζάνει με την ίδια ταχύτητα. Έχει σημασία το μέγεθος των σωματιδίων για το λόγο ότι όσο πιο μικρά είναι τα σωματίδια τόσο πιο εύκολα μπορούν να εισέλθουν με την αναπνοή στο ανθρώπινο σώμα (**εικόνα 2.1**). Στον **πίνακα 2.4** βλέπουμε το χωρισμό των κλασμάτων των αιωρούμενων σωματιδίων ανάλογα με το μέγεθός τους. Οι ΠΑΥ συνδέονται κυρίως με το αναπνεύσιμο κλάσμα, οπότε η έκθεση του ανθρώπου σε σκόνη στην οποία είναι προσροφημένοι οι ΠΑΥ καθιστά εύκολη την είσοδο τους στον οργανισμό, με ότι πιθανούς κινδύνους συνεπάγεται αυτό για την υγεία του ατόμου.

**Πίνακας 2.4:** Χωρισμός των κλασμάτων των αιωρούμενων σωματιδίων ανάλογα με το μέγεθος τους.[18]

| **Κλάσμα** | **Εύρος μεγέθους** |
|---|---|
| PM10 (θωρακικό κλάσμα) | ≤10μm |
| PM2.5 (αναπνεύσιμο κλάσμα ) | ≤2.5μm |
| PM1 | ≤1μm |
| πολύ λεπτόκοκκο (ultrafine) | ≤0.1μm |
| PM10-PM2.5 (χονδρόκοκκο κλάσμα) | 2.5μm-10μm |

**Εικόνα 2.1:** Εναπόθεση αιωρούμενων σωματιδίων στο αναπνευστικό σύστημα ανάλογα με το μέγεθος τους



## *2.3 Δείκτες προσδιορισμού προέλευσης των ΠΑΥ*

Οι συγκεντρώσεις των επιμέρους ΠΑΥ σε περιβαλλοντικά δείγματα περιέχουν χρήσιμη πληροφορία για την πηγή προέλευσης των ρύπων αλλά και για τις συνθήκες υπό τις οποίες έχουν διατηρηθεί. Έχουν αναπτυχθεί και παρουσιάζονται στη βιβλιογραφία μια σειρά από δείκτες οι οποίοι χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό.

Η ταυτοποίηση των ΠΑΥ και ο προσδιορισμός της πηγής προέλευσής τους είναι μια δύσκολη διαδικασία λόγω της αλληλοεπικάλυψης των προϊόντων διαφορετικών πηγών και επιπλέον υπάρχουν πολυάριθμα επιστημονικά άρθρα[23-33] τα οποία παρουσιάζουν διαφορετικούς τρόπους προσδιορισμού της πηγής των ΠΑΥ. Παρακάτω παρουσιάζονται οι τρεις κυριότεροι τρόποι προσδιορισμού οι οποίοι έχουν χρησιμοποιηθεί σε μελέτες ανά τον κόσμο.

1. Οι παρακάτω ΠΑΥ αναγνωρίζονται ως δείκτες σε ποικίλες πηγές σε αστικές περιοχές[19] (ως μια ποιοτική προσέγγιση του προβλήματος).

**Καύση κάρβουνου:** φαινανθρένιο, φλωρανθρένιο και πυρένιο

**Παραγωγή κοκ:** ανθρακένιο, φαινανθρένιο, και βενζο(α)πυρένιο

**Αποτέφρωση:** πυρένιο, φαινανθρένιο, και φλωρανθρένιο

**Καύση ξύλου**: βενζο(α)πυρένιο και φαινανθρένιο

**Βιομηχανία – καύση πετρελαίου:** φλωρανθρένιο, πυρένιο και χρυσένιο

**Πετρελαιοκίνητα οχήματα:** βενζο(ghi)περιλένιο, ιντενο (123cd) πυρένιο και κορονένιο

**Ντιζελοκίνητα οχήματα:** φλωρανθρένιο και πυρένιο με υψηλές αναλογίες σε βενζο(β)φλωρανθρένιο και βενζο(k)φλωρανθρένιο, καθώς και μείγματα θειοφένιου ($C_4H_4S$)

Παρατηρείται ότι, στους παραπάνω δείκτες υπάρχει μεγάλη ομοιότητα και αλληλοεπικάλυψη, γεγονός που αναδεικνύει την πολυπλοκότητα του προβλήματος ταυτοποίησης των πηγών ρύπανσης.

2. Άλλος τρόπος προσδιορισμού της πηγής είναι με βάση τον **αριθμό των αρωματικών τους δακτυλίων**[20]. Υψηλό ποσοστό ΠΑΥ 2 δακτυλίων υποδεικνύει ότι η πηγή είναι πολύ πιθανόν βενζίνη, ενώ για 3-4 δακτυλίους η πηγή φαίνεται να είναι τα αυτοκίνητα με ντίζελ μηχανές. Παρακάτω παρουσιάζεται ο **πίνακας 2.5** ο οποίος ομαδοποιεί τους ΠΑΥ ανάλογα με

τον αριθμό των δακτυλίων τους. Ο **πίνακας 2.6** είναι ένα παράδειγμα, που δείχνει το ποσοστό ανά δακτύλιο που παράγεται ανάλογα με την πηγή

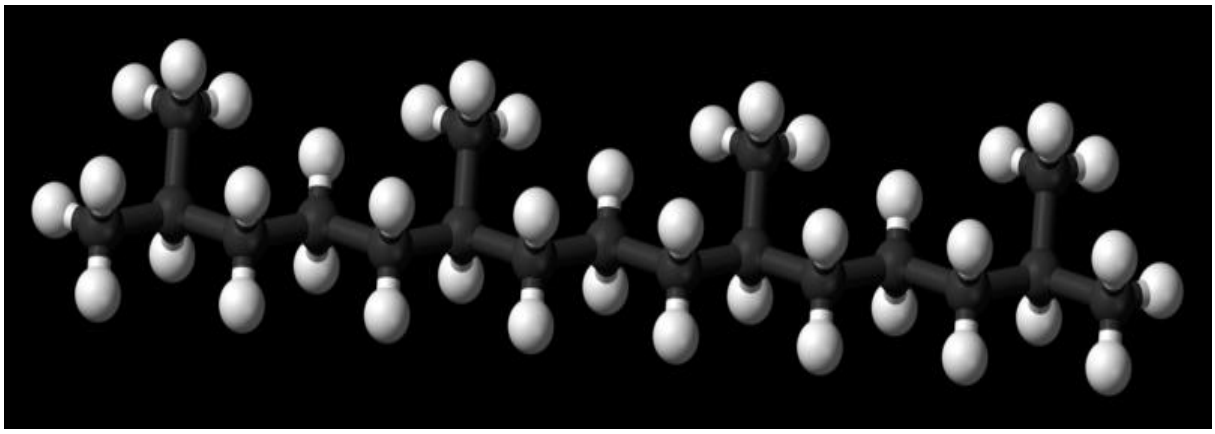
3. Τέλος, χρησιμοποιούνται κάποιοι λόγοι και όρια, συγκεκριμένων ΠΑΥ, για τον προσδιορισμό της πηγής και παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω.
    - **Ph/An** και **Fl/Py**, οι λόγοι αυτοί χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό της πηγής σε πυρολυτική (από διαδικασίες καύσης πετρελαίου, ξύλου, κάρβουνου καθώς και κριεζότου, πίσσας κ.α.) και πετρογενή (που προέρχονται από πετρέλαιο). Αν οι λόγοι Ph/An<10 και Fl/Py<1 ισχύουν δηλώνουν ότι οι ΠΑΥ προέρχονται από πυρογενή πηγή, ενώ αν ισχύει Ph/An>10 και Fl/Py>1 από πετρογενή πηγή. Ο λόγος Fl/Py σε ημιαστικές και αγροτικές περιοχές κυμαίνεται από 1,1-1,7 και συνήθως είναι μεγαλύτερος από αυτόν στις καθαρά αστικές περιοχές λόγω της καύσης κάρβουνου, που χρησιμοποιείται για την οικιακή θέρμανση. [21]
    - **B(α)P/B(ghi)P, Ph/An, B(e)P/B(a)P, Fl/(Fl+Py) (**αν ο λόγος Fl/(Fl+Py)<0.5 υποδηλώνει καυσαέρια βενζίνης ενώ αν είναι Fl/(Fl+Py)>0.5 καυσαέρια ντίζελ**)**[22], **An, I(1,2,3)Py και το B(ghi)P** στον **πίνακα 2.7** παρουσιάζονται οι τιμές αυτών για περιβαλλοντικά δείγματα. Αν **I(1,2,3)Py** και **B(ghi)P** έχουν τιμή μικρότερη των 0,1ppm σημαίνει ότι υπάρχει μικρή μόλυνση του περιβάλλοντος από τα συγκεκριμένα ΠΑΥ που ανήκουν στην ομάδα των CANPAH δηλαδή των καρκινικών ΠΑΥ.
    - Οι υψηλές συγκεντρώσεις Ph, Fl και Py δείχνουν κατάλοιπα ελαστικών λόγω τριβής. Στα ελαστικά προστίθενται από τις αυτοκινητοβιομηχανίες οργανικά πρόσθετα για να αυξήσουν τη διάρκεια ζωής τους[40].
    - Διαγνωστικά κριτήρια με την βοήθεια των **χαρακτηριστικών δεικτών,** του προφίλ των κ-αλκανίων, του δείκτη **CPI** (Carbon Preference Index) (**πίνακας 2.8**) και του δείκτη **WNA** (Wax n-alkenes)[23] που δείχνουν την συμβολή των φυτικών ή των

παραχθέντων από μικροοργανισμούς ελαίων στις συγκεντρώσεις κ-αλκανίων.

Το φυτάνιο (Phy), το διβενζοθειοφαίνιο και το πριστάνιο (Pr) είναι δείκτες που δεν ανήκουν στην ομάδα των ΠΑΥ. Το φυτάνιο και το πριστάνιο είναι ενώσεις που υπάρχουν στο πετρέλαιο. Χαρακτηρίζονται ως "βιοδείκτες" και είναι συστατικά πετρελαίου που έχει υποστεί όλες τις γεωλογικές διαδικασίες σε διάστημα χιλιάδων χρόνων και είναι σχετικά σταθεροί σε ποικίλα περιβάλλοντα. Πιο συγκεκριμένα, το φυτάνιο και το πριστάνιο ανήκουν στην κατηγορία άκυκλων ισοπρενοειδών. Ισοπρενοειδή ή τερπενοειδή ονομάζονται οι ενώσεις που αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες δομές ισοπρενίου με δεσμό κεφαλής ουράς, τα οποία αναφέρονται σαν τα προϊόντα μετατροπής της φυτόλης, μίας εστεροποιημένης αλκοόλης της χλωροφύλλης-α. Τα δύο ισοπρενοειδή προέρχονται από το φυτυλικό τμήμα της αλυσίδας της χλωροφύλλης φωτοτροφικών και άλλων οργανισμών. Κύριες πηγές σχηματισμού του φυτανίου είναι: οι χλωροφύλλες, οι βακτεριοχλωροφύλλες, τα φωσφολιπίδια και τα φύκη ενώ του πριστάνιου, η κύρια πηγή σχηματισμού του είναι το ζωοπλαγκτόν.[24] Σε οξειδωτικό περιβάλλον, το φυτυλικό τμήμα της αλυσίδας της χλωροφύλλης παράγει φυτόλη, η οποία οξειδώνεται σε ένα πρώτο στάδιο σε φυτενικό οξύ, που με τη σειρά του αποκαρβοξυλιώνεται και σχηματίζει πριστένιο. Τέλος, το παραγόμενο πριστένιο ανάγεται και σχηματίζει το πριστάνιο. Σε αναγωγικό περιβάλλον, το φυτυλικό τμήμα της αλυσίδας της χλωροφύλλης παράγει φυτόλη, η οποία ανάγεται σε ένα πρώτο στάδιο σε διϋδροφυτόλη και σε ένα δεύτερο στάδιο σε φυτάνιο.

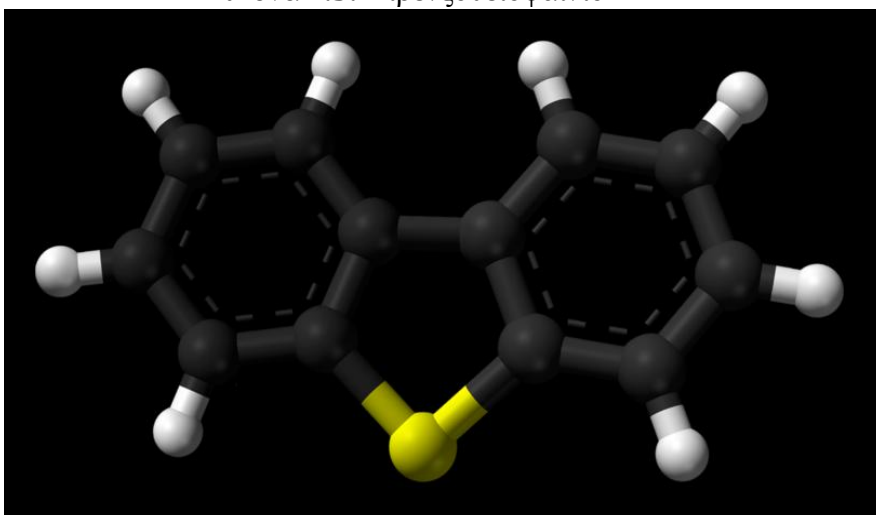
Συγκεντρώσεις φυτανίου και πριστανίου στα δείγματα μας υποδεικνύουν ότι τα δείγματά μας έχουν πιθανόν πετρελαϊκή προέλευση.

**Εικόνα 2.2:** Πριστάνιο



Το διβενζοθειοφαίνιο είναι μια ετεροκυκλική ένωση που αποτελείται από δυο βενζόλικους δακτυλίους και μια θειοφαινική ομάδα, είναι άχρωμο στερεό και χημικά έχει παρόμοιες ιδιότητες με το ανθρακένιο.

**Εικόνα 2.3:** Διβενζοθειοφαίνιο



Τα κανονικά αλκάνια είναι οι υδρογονάνθρακες οι συγκεντρώσεις των οποίων εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη βιοαποδόμηση για αυτό και βρίσκονται σε μεγαλύτερη αφθονία στα περισσότερα μη βιο-αποδομημένα πετρέλαια.[25] Η κατανομή των κανονικών αλκανίων παρέχει πληροφορίες σχετικές με την προέλευση της μητρικής οργανικής ύλης και το περιβάλλον στο οποίο διατηρήθηκε.

**Πίνακας 2.5:** Αριθμός δακτυλίων και ΠΑΥ

| | |
|---|---|
| **2 δακτύλιοι** | ναφθαλένιο |
| **3 δακτύλιοι** | ακεναφθένιο(Ac), ακεναφυθλένιο(Acy), φλουορένιο (F), φαινανθρένιο (Ph), ανθρακένιο (An) |
| **4 δακτύλιοι** | φλορανθρένιο( Fl), πυρένιο (Py), βενζο(α)ανθρακένιο (B(α)An) |
| **5 δακτύλιοι** | χρυσένιο (Chr), βενζο(β)φλορανθρένιο (B(β)Fl), βενζο(κ)φλορανθρένιο (B(κ)Fl), βενζο(α)πυρένιο (B(a)Py), διβενζο(α,h)ανθρακένιο (dB(a,h)An), βενζο(ε)πυρένιο (B(e)Py),περυλένιο |
| **6 δακτύλιοι** | βενζο(ghi)περυλένιο (B(ghi)Pe), ινδενο(123,cd)πυρένιο (I(123,cd)Py |

**Πίνακας 2.6:** Κατανομή πηγής και ΠΑΥ[26]

| ΠΑΥ | **Τούνελ (tunnel)( %)** | **Μηχανές ντίζελ ( %)** | **Μηχανές βενζίνης ( %)** | **Φούρνοι κάρβουνου (coke oven) ( %)** | **Καύση ξύλου ( %)** |
|---|---|---|---|---|---|
| **2-δακτύλιοι** | 76 | 8.7 | 89 | 89 | 11 |
| **3-δακτύλιοι** | 16 | 56 | 8.9 | 8.9 | 69 |
| **4-δακτύλιοι** | 4.3 | 10 | 0.97 | 0.97 | 6.6 |
| **5-δακτύλιοι** | 3.1 | 18 | 0.22 | 0.22 | 13 |
| **6-δακτύλιοι** | 0.38 | 5.2 | 0.014 | 0.014 | bd |
| **7-δακτύλιοι** | bd | 0.18+ | bd | bd | bd |

Bd: κάτω από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου συνεπώς μη εφικτή μέτρηση

**Πίνακας 2.7:** Τιμές ΠΑΥ για περιβαλλοντικά δείγματα [27,28]

| πηγή | An | Fl/(Fl+Py) | B(α)P/B(ghi)P | Ph/An | B(e)P/B(a)P |
|---|---|---|---|---|---|
| φωτιά θάμνων | - | 0,61 | | | |
| φωτιά φυτών της Σαββάνας | - | 0,59±0,01 | | | |
| σκόνη δρόμου | 0,18 | 0,42 | | 8 | 1,4 |
| λιπαντικά λάδια | - | 0,74 | | | |
| χρησιμοποιημένο καύσιμο μηχανής, επιβατηγών αυτοκινήτων | 0,22 | <0,5 | 0,3-0,78 | 3,4-8 | 1,1-13 |
| χρησιμοποιημένο καύσιμο αυτοκινήτων ντίζελ | - | >0,5 | 0,46-0,81 | 7,6-8,8 | 0,84-1,6 |
| τούνελ από το οποίο περνούν επιβατηγά αυτοκίνητα | - | 0,45±0,03 | | | |
| τούνελ από το οποίο περνούν επιβατηγά αυτοκίνητα αλλά και φορτηγά με ντιζελομηχανές | - | 0,41-0,44 | | | |
| τούνελ αυτοκινητοδρόμων | 0,13 | 0,43 | | | |
| αέρας αστικής περιοχής | 0,08±0,02 | 0,55--0,57 | | | |

**Πίνακας 2.8:** Διαγνωστικά κριτήρια υδρογονανθράκων για ορισμένου τύπου δείγματα

| Τύπος δείγματος | Cmax | CPI |
|---|---|---|
| Έλαια τραχειοφυτών | C29 | 6-10 |
| Καυσαέρια αυτοκινήτων μη καταλυτικά | C22 | 0.93 |
| Καυσαέρια αυτοκινήτων με ντιζελομηχανές | C21 | 1.02 |
| Λιπαντικά | C19 | - |

# 3 Εργαστηριακές μεθοδολογίες μέτρησης των ΠΑΥ

Οι ΠΑΥ μετρώνται, στην Ευρώπη και παγκοσμίως, τις περισσότερες φορές για λόγους υγείας του κοινού και οι μετρήσεις επικεντρώνονται σε ένα συγκεκριμένο αριθμό ή μόνο σε έναν ΠΑΥ, το (B(a)P). Ο αριθμός δειγμάτων, ο τύπος της περιοχής και η τεχνική των μετρήσεων εξαρτάται από την κατηγορία της τοποθεσίας (αστική περιοχή, αγροτική, βιομηχανική και ημιαστική). Χρησιμοποιούνται διαφορετικές τεχνικές ανάλυσης των δειγμάτων οι οποίες καθορίζονται από τη μήτρα (matrix) του δείγματος, από την επιδιωκόμενη ακρίβεια και από το κόστος της ανάλυσης. Οι παρακάτω παράγοντες δυσκολεύουν τη δειγματοληψία και τις μετρήσεις των ΠΑΥ:

- Οι ΠΑΥ απορροφώνται σε διαφορετικό βαθμό σε μια πολύπλοκη μήτρα.
- Πολλές μελέτες δε μπορούν να συγκριθούν γιατί λόγω διαφορετικών τεχνικών προετοιμασίας ή ανάλυσης δίνουν διαφορετικά αποτελέσματα. Οι ΠΑΥ σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις μπορούν να ανιχνευθούν μόνο με πολύ ευαίσθητες αναλυτικές μεθόδους ακατάλληλες για μεγάλες συγκεντρώσεις και αντιστρόφως.
- Οι περισσότερες μέθοδοι μέτρησης ατμοσφαιρικών ΠΑΥ χρησιμοποιούν φίλτρα (ή προσροφητές) τα οποία συγκρατούν σωματίδια αλλά και αέριους ΠΑΥ, όμως δεν είναι κατάλληλα για πτητικούς ΠΑΥ. Επίσης μερικοί ΠΑΥ από τη στιγμή που απορροφηθούν δε μπορούν να εξαχθούν-εκχυλιστούν πλήρως.
- Η απόθεση των ΠΑΥ σε PM (particulate matter) μεγαλύτερα των 3-5μm ή και η επανεξάτμιση των ΠΑΥ μετά την απόθεση.
- Μεγάλες επιρροές λόγω μετεωρολογικών συνθηκών.
- Μεγάλες επιρροές λόγω άλλων περιβαλλοντικών παραγόντων (βλέπε αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα).

Παρόλο όμως που υπάρχουν οι δυσκολίες σύγκρισης των ΠΑΥ από διαφορετικές μεθοδολογίες, έχουν γίνει πολλές μελέτες, οι οποίες λαμβάνοντας υπόψη όσο καλύτερα γίνεται τις παραπάνω παραμέτρους έχουν οδηγήσει σε συμπεράσματα για τον τρόπο δειγματοληψίας, τον καθαρισμό των δειγμάτων και τη μέθοδο ανάλυσής τους. Ο

**πίνακας 3.1** παρουσιάζει συγκεντρωτικά την περιοχή δειγματοληψίας, τη συσκευή δειγματοληψίας, τη διαδικασία προετοιμασίας-καθαρισμού του δείγματος και την τεχνική ανάλυσης σε 6 ασιατικές χώρες οι οποίες τα τελευταία χρόνια παρουσιάζουν μεγάλη βιομηχανική αλλά και πληθυσμιακή ανάπτυξη[29]. Ο **πίνακας 3.2** παρουσιάζει τους ΠΑΥ που προσδιορίστηκαν, τον τρόπο δειγματοληψίας, τον τύπο εκχύλισης, τον καθαρισμό, τις μεθόδους βαθμονόμησης και τις πρότυπες μεθόδους που ακολουθούν διάφορες ευρωπαϊκές χώρες με βάση στοιχεία της Ευρωπαϊκής Επιτροπής[18]. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα δείγματα των πινάκων 3.1 και 3.2 είναι δείγματα αέρα και όχι δείγματα σκόνης (street dust), οπότε η μέθοδος δειγματοληψίας διαφέρει (τα δείγματα αέρα συλλέγονται με τη βοήθεια σακκόφιλτρων ή άλλων φίλτρων, που κατακρατούν τα αιωρούμενα σωματίδια, ενώ τα δείγματα σκόνης συλλέγονται με πινελάκι από το έδαφος), αλλά οι τεχνικές καθαρισμού και ανάλυσης είναι όμοιες.

Παρατηρούμε ότι στον **πίνακα 3.1** και στον **πίνακα 3.2** δεν υπάρχει ένα κοινό σύστημα με το οποίο να μετράμε τους ΠΑΥ. Έτσι δεν μπορούμε να κάνουμε αξιόπιστες συγκρίσεις των αποτελεσμάτων μας.

Η εκχύλιση είναι μια διαδικασία κατά το δυνατό πλήρους διαχωρισμού όλων των αναλυτών όσο πιο καλά γίνεται από τη μάζα της μήτρας. Παρόλο που η επιλεκτική εκχύλιση ενός συστατικού από ένα οργανικό μείγμα φαίνεται εύκολη, στην πραγματικότητα δεν είναι μια απλή διαδικασία. Τα συστατικά που επιδιώκουμε να εκχυλίσουμε καλύπτουν μια ευρεία κλίμακα από πολικότητες, ενεργότητες και μοριακά βάρη. Επιπλέον, η εκχύλιση θα φέρει αναπόφευκτα πολλά ανεπιθύμητα συνεξαγώμενα συστατικά. Η επιλεκτική εκχύλιση έχει πιο καλό βαθμό ανάκτησης μόνο όταν έχουμε μικρό αριθμό συστατικών με παρόμοιες ιδιότητες να διαχωρίσουμε. Η επιλογή της μεθόδου εκχύλισης εξαρτάται από τους παρακάτω παράγοντες:

- Τον τύπο της μήτρας από τον οποίο θέλει να εκχυλίσει τα συστατικά
- Το είδος των συστατικών που θέλει να εκχυλίσει
- Τα μέσα που διαθέτει για να κάνει τα πειράματα, τα όργανα, το κόστος και το διαθέσιμο χρόνο.

**Πίνακας 3.1:** Ενδεικτικές μελέτες προσδιορισμού ΠΑΥ σε χώρες τις Ασίας.[17]

| ΧΩΡΑ | ΤΟΠΟΣ/ΟΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ | ΣΥΣΚΕΥΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ | ΤΕΧΝΙΚΗ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ | ΑΝΑΛΥΣΗ |
|---|---|---|---|---|
| ΤΑΫΛΑΝΔΗ | Κοντά στο δρόμο | High-volume sampler,HVC-1000,SIBATA, Japan | εκχύλιση υπερήχων, εξάτμιση και συμπύκνωση σε περιστροφικό εξατμιστήρα, καθαρισμός με διοξείδιο του πυριτίου (silica gel) | GC/FID |
| ΜΑΛΑΙΣΙΑ | Πόλη | High-volume sampler | εκχύλιση με συσκευή Soxhlet, καθαρισμός με διοξείδιο του πυριτίου (silica gel) | HPLC/FLD και UV GC-MS |
| ΚΙΝΑ | Εσωτερικός χώρος κουζίνα | MP-15CF mini pump, Shibita, Japan with glass fiber filter PM10 and PM2.5 | εκχύλιση υπερήχων, εξάτμιση και συμπύκνωση σε περιστροφικό εξατμιστήρα, καθαρισμός με διοξείδιο του πυριτίου (silica gel) | HLPC |
| ΚΙΝΑ | Πόλη και δρόμος | MP-15CF mini pump, Shibita, Japan with glass fiber filter PM10 and PM2.5 | εκχύλιση υπερήχων, εξάτμιση και συμπύκνωση σε περιστροφικό εξατμιστήρα, καθαρισμός με διοξείδιο του πυριτίου (silica gel) | GC-MS |

| ΧΩΡΑ | ΤΟΠΟΣ/ΟΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ | ΣΥΣΚΕΥΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ | ΤΕΧΝΙΚΗ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ | ΑΝΑΛΥΣΗ |
|---|---|---|---|---|
| ΚΟΡΕΑ | Πόλη | $PM_{2.5}$ with PUF sampler quartz fiber filter | Εκχύλιση υπερήχων | GC-MS |
| ΙΑΠΩΝΙΑ | Κατοικίες -Βιομηχανική περιοχή | Photoelectric aerosol sensor (PAS2000CE,EchoChem, Germany) | - | HLPC |
| ΤΑΙΒΑΝ | Δρόμος- βιομηχανική περιοχή- αστική | high volume sampler- high volume sampler- $PM_{10}$/$PM_{2.5}$ sampler | εκχύλιση με συσκευή Soxhlet, συμπύκνωση με καθαρό αέριο $N_2$ και καθαρισμός με διοξείδιο του πυριτίου (silica gel) | GC-MS |

**Πίνακας 3.2:** Ενδεικτικές μελέτες προσδιορισμού ΠΑΥ σε ευρωπαϊκές χώρες[30]

| ΧΩΡΑ | ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ | ΕΚΧΥΛΙΣΗ | ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ | ΑΝΑΛΥΣΗ | ΠΑΥ | ΜΕΘΟΔΟΣ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ | ΠΡΟΤΥΠΗ ΜΕΘΟΔΟΣ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ΗΝΩΜΕΝΟ ΒΑΣΙΛΕΙΟ | HVS (particules+gas), TSP filter, PUF | εκχύλιση Soxhlet, DCM, εξάνιο ή τολουένιο | SPE | HLPC-UV, HLPC-FLUO, GC-MS | Λίστα της EPA +COR+BNT | SRM 1647 | |
| ΦΙΛΑΝΔΙΑ | HVS (particle), PM10 66m³/h (24h), Teflon filters,6 samples/month | συσκευή Soxhlet | LLE | GC-MS,SIM, I.S δευτεριομένοι ΠΑΥ | ΠΑΥ, μεθυλ-ΠΑΥ,BNT, 31 ΠΑΥ και παράγωγα | CRM-088 ,SRM 1650 | US-EPA TO-13A |
| ΑΥΣΤΡΙΑ | HVS (particle gas),15m³/h (24h), GFF, 5 samples /month | συσκευή Soxhlet, εξάνιο, διαιθυλαιθέρας (20h) | SPE | GC-MS,SIM, I.S δευτεριομένοι ΠΑΥ | Λίστα της EPA +4 ειδικοί ανιχνευτές που παράγοντ | Διάλυμα δευτεριομένων ΠΑΥ | ISO 12884 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | αι από αυτοκίνη τα | | |
| **ΧΩΡΑ** | **ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ** | **ΕΚΧΥΛΙΣΗ** | **ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ** | **ΑΝΑΛΥΣΗ** | **ΠΑΥ** | **ΜΕΘΟΔΟΣ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ** | **ΠΡΟΤΥΠΗ ΜΕΘΟΔΟΣ** |
| ΙΤΑΛΙΑ | HVS (particle), TSP or PM10 (24h), GFF/3-6days | εκχύλιση υπερήχων, κυκλοεξάνιο | λεπτής στιβάδας χρωματογραφία με στήλη διοξειδίου του πυριτίου | GC-FID, GC-MS (εξωτερικό πρότυπο) | τις 2A και 2B τάξεις των IARC ΠΑΥ | πρότυπο διάλυμα | DM (ministerial degree) (1994) |
| ΙΣΠΑΝΙΑ | HVS (particle),TSP cascade impactor, GFF | συσκευή Soxhlet, κυκλοεξάνιο ή DCM ή DCM ακετόνη | χρωματογραφικές στήλες αλούμινας ή διοξειδίου του πυριτίου | GC-MS | 17 ΠΑΥ | - | |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **ΕΛΛΑΔΑ** | HVS (particle),TSP 60m³/h (24h), GFF cascade impactor (particle) 60m³/h HVS (particle gas) | εκχύλιση Soxhlet με κυκλοεξάνιο ή βενζίνη, εκχύλιση με υπερήχους με DCM ή εξάνιο ή κυκλοεξάνιο ή CAN | χρωματογραφικές στήλες αλούμινας ή διοξειδίου του πυριτίου, LLE | GC-FID, GC-MS I.S, HLPC-FLUO I.S | Λίστα της EPA | - | |
| **ΧΩΡΑ** | **ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ** | **ΕΚΧΥΛΙΣΗ** | **ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ** | **ΑΝΑΛΥΣΗ** | **ΠΑΥ** | **ΜΕΘΟΔΟΣ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ** | **ΠΡΟΤΥΠΗ ΜΕΘΟΔΟΣ** |
| ΓΕΡΜΑΝΙΑ | HVS (particle+gas) filter PUF | | - | HLPC-FLUO, GC-FID I.S | 32 ΠΑΥ | - | VDI Guideline 3875 part 1 (1996) |
| ΣΟΥΗΔΙΑ | HVS (particle+gas) filter PUF 1week/month | | - | GC-MS | 16 ΠΑΥ | Διάλυμα δευτεριομένων ΠΑΥ | |
| ΒΕΛΓΙΟ-ΒΡΥΞΕΛΛΕΣ | particulate phase only fluoroporo filters 1sample/week | | - | HLPC-FLUO | 8 ΠΑΥ | - | |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ΒΕΛΓΙΟ-ΦΛΑΜΑΝΔΙΑ | LVS (particle),40 min, TSP 40 1/min, GFF 1sample/day | εκχύλιση υπερήχων DCM | - | HLPC-FLUO | 10 ΠΑΥ από το Fl έως το IP | SRM 1647 | |
| ΓΑΛΛΙΑ (ΠΑΡΙΣΙ) | HVS (particle+gas), 15m³/h, QFF, PUF, LVS (particle+gas) XAD | - | - | HLPC-UV, HLPC-FLUO (εξωτερικό πρότυπο) | Λίστα της EPA | - | |
| ΔΑΝΙΑ | LVS (particle), 40 min, cellulosa nitrate/acetate filters | εκχύλιση Soxhlet με τολουένιο | χρωματογραφικές στήλες αλούμινας ή διοξειδίου του πυριτίου | GC-FID, GC-MS | 6 ΠΑΥ | Διάλυμα δευτεριωμένων ΠΑΥ | |
| ΛΟΥΞΕΜΒΟΥΡΓΟ | particule phase only | - | - | | Λίστα της EPA | - | |
| ΝΟΡΒΗΓΙΑ | - | | | GC-MS | 38 ΠΑΥ | - | |

Παρακάτω παρουσιάζονται συνοπτικά οι βασικές μέθοδοι εκχύλισης οργανικών συστατικών, προσυγκέντρωσης, καθαρισμού και ανάλυσης δειγμάτων από στερεές και υγρές μήτρες.

## *3.1 Εκχύλιση Soxhlet*

Η μέθοδος Soxhlet χρησιμοποιείται για την εκχύλιση μη πολικών και ημιπολικών οργανικών ενώσεων από μια ευρεία κλίμακα στερεών φάσεων (π.χ. ιζήματα, εδάφη κ.τ.λ.) [12]. Το μέγεθος του συστήματος ποικίλει, αλλά οι πιο συνηθισμένες διατάξεις χρησιμοποιούν μεταξύ 100ml και 200ml διαλύτη για να εκχυλίσουν 20-200gr δείγματος. Μεγαλύτερα συστήματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν, αλλά απαιτείται αναλογικά περισσότερος διαλύτης. Είναι αναγκαίο να ταιριάζει η πολικότητα του διαλύτη και της διαλυμένης ουσίας και να διαβρέχεται επιμελώς η μήτρα στην αρχή της εκχύλισης, ειδικά για ιζήματα και εδάφη. Η επιφανειακή τάση του διαλύτη πρέπει να είναι τέτοια ώστε να αποτρέψει την πλήρη διάχυση του υγρού μέσα στις μικροκοιλότητες των κόκκων του ιζήματος. Με τους μη πολικούς διαλύτες δεν χρειάζεται άμεση διαβροχή της επιφάνειας των στεγνών ιζημάτων. Επίσης, πολλοί από τους διαλύτες δεν είναι αναμείξιμοι με το νερό. Αυτό το πρόβλημα μπορεί να λυθεί αν βυθίσουμε το ίζημα σε έναν ηλεκτρολύτη (π.χ. 1% χλωρίδιο του αμμωνίου) ή χρησιμοποιώντας αζεοτροπικά ή δυαδικά μείγματα, όπως ακετόνη με εξάνιο ή διχλωρομεθάνιο, που έχουν αρκετή πολικότητα και είναι υδατοδιαλυτά για να διαβρέξουμε τις επιφάνειες των σωματιδίων. Το δείγμα πρώτα σαπωνοποιείται, αν υπάρχει η ανάγκη, για να απομακρυνθούν οι στερεοί κηροί (waxes) και τα λιπίδια.

## *3.2 Εκχύλιση υπερήχων (Blending and ultrasonic extraction)*

Η πιο απλή τεχνική εκχύλισης είναι η ανάδευση και η δείγματος σε λουτρό υπερήχων, έχοντας προσθέσει τον κατάλληλο οργανικό διαλύτη, σε θερμοκρασία δωματίου (στα άγνωστα δείγματα για προσδιορισμό ΠΑΥ οι πιο συνηθισμένοι διαλύτες είναι το διχλωρομεθάνιο (DCM), το εξάνιο, το κυκλοεξάνιο και η ακετόνη). Με τους υπερήχους αυξάνεται η κινητική ενέργεια των μορίων και η θερμοκρασία τοπικά, με αποτέλεσμα να μπορούν πιο εύκολα να αποκολληθούν οι προσροφημένες ενώσεις και να αυξηθεί η συγκέντρωσή τους στο διαλύτη. Εκτός από την πολικότητα του διαλύτη, η

αποδοτικότητα της εκχύλισης εξαρτάται από την ομοιογένεια του δείγματος (διότι όσο πιο ομοιογενές είναι ένα δείγμα τόσο πιο εύκολα δρα επάνω του ο διαλύτης). Για τον καλό διαχωρισμό του δείγματος και του οργανικού διαλύτη, χρησιμοποιείται η φυγοκέντρηση. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται σε στερεές φάσεις και σε άλλα περιβαλλοντικά δείγματα, όπως δείγματα σκόνης.

## *3.3 Εκχύλιση Υγρής-Υγρής Φάσης (Liquid-Liquid Extraction (LLE))*

Η LLE βασίζεται στον διαχωρισμό των οργανικών στοιχείων μεταξύ της υδατικής φάσης του δείγματος και μιας μη αναμίξιμης οργανικής φάσης. Η αποδοτικότητα της εκχύλισης από το διαλύτη εξαρτάται από τη συγγένεια του συστατικού με το διαλύτη, όπως μετράται από το συντελεστή διαχωρισμού. Η επιλογή του διαλύτη για μια εκχύλιση σε περιβαλλοντικά δείγματα έχει περιγραφεί και αναφερθεί σε πολλά επιστημονικά άρθρα[31] και συνδέεται άμεσα με τη φύση του διαλύτη. Γενικά, επιλέγονται μη πολικοί ή ελαφρώς πολικοί διαλύτες. Οι τυπικοί διαλύτες για να εκχυλίσουμε αλειφατικούς υδρογονάνθρακες και άλλους μη πολικούς ρύπους, όπως οργανοχλωριωμένες ή οργανοφωσφορικές ενώσεις, είναι το εξάνιο και το κυκλοεξάνιο. Το διχλωρομεθάνιο (DCM) και το χλωροφόρμιο είναι οι πιο κοινοί διαλύτες για εκχύλιση μη πολικών έως μεσαίας πολικότητας οργανικών ρύπων. Μεγάλη ευχέρεια επιλογής έχουμε στους καθαρούς διαλύτες, οι οποίοι παρέχουν μεγάλο εύρος διαλυτότητας και εκλεκτικών ιδιοτήτων, το οποίο είναι και το κύριο πλεονέκτημα της υγρής-υγρής εκχύλισης (LLE). Στην πραγματικότητα κάθε διαλύτης είναι εξειδικευμένος απέναντι σε μια ομάδα ενώσεων και η LLE χρησιμοποιείται για ένα ευρύ φάσμα εκχυλίσεων.

Η LLE μπορεί να εφαρμοστεί απλά με τη χρήση διαχωριστικής χοάνης (funnels). Ο συντελεστής διαχωρισμού των δυο φάσεων (δείχνει το πόσο διαχωρίζεται η οργανική από την υδατική φάση) πρέπει να είναι μεγάλος ώστε να είναι ευδιάκριτη η γραμμή διαχωρισμού. Όταν ο συντελεστής διαχωρισμού είναι μικρός και το δείγμα πολύ αραιό (dilute), μεγάλος όγκος πρέπει να υποστεί πολλές συνεχόμενες LLE, για πιο ακριβή διαχωρισμό. Οι εκχυλίσεις διαρκούν αρκετές ώρες. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται τρόποι μείωσης του χρόνου εκχύλισης με ρύθμιση του pH. Επίσης, πρέπει να αναφερθεί ότι είναι δύσκολη η σύγκριση των συντελεστών διαχωρισμού από διάφορα εργαστήρια

λόγω των διαφορετικών συνθηκών σε καθένα από αυτά (pH, αριθμός και χρόνος εκχυλίσεων, αλατότητα).

## *3.4 Εκχύλιση Στερεάς Φάσης (Solid Phase Extraction, SPE)*

Η εκχύλιση στερεής φάσης (SPE), είναι μια γρήγορη μέθοδος προσυγκέντρωσης του δείγματος, η οποία χρησιμοποιείται κυρίως για υδατικά δείγματα και για την εκχύλιση ΠΑΥ[32]. Η SPE χρησιμοποιείται πολύ συχνά, αναφέρεται σε πολλά ερευνητικά άρθρα και τείνει να αντικαταστήσει την 'παραδοσιακή' μέθοδο LLE. Αυτό συμβαίνει γιατί με τη μέθοδο SPE έχουμε καλύτερο βαθμό ανάκτησης[33].

Η εκχύλιση στερεής φάσης (SPE) είναι μια διαδικασία διαχωρισμού κατά την οποία οι ενώσεις που διαλύονται ή αιωρούνται στο υγρό μείγμα διαχωρίζονται από τα άλλα συστατικά του μείγματος ανάλογα με τις ιδιότητές τους, φυσικές και χημικές. Τα αναλυτικά εργαστήρια χρησιμοποιούν την εκχύλιση στερεής φάσης για να συγκεντρώσουν και να καθαρίσουν τα προς ανάλυση δείγματα. Η εκχύλιση στερεής φάσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να απομονώσει ουσίες που ενδιαφέρουν από μια μεγάλη ποικιλία από μήτρες. Εκχύλιση και συγκέντρωση επομένως πραγματοποιούνται ταυτόχρονα. Η SPE χρησιμοποιεί την αρχή των διαλυτών «όμοιος διαλύει όμοιο». Ο διαλυτής (γνωστός ως κινητή ή κινούμενη φάση) περνάει διαμέσου ενός στερεού, (γνωστό ως στατική ή στάσιμη φάση), για να διαχωριστεί το μείγμα σε επιθυμητά και ανεπιθύμητα στοιχεία. Οι ανεπιθύμητες προσμείξεις παραμένουν στην στατική φάση. Στερεά φυσίγγια εκχύλισης και δίσκοι είναι διαθέσιμα σε μια ποικιλία από στατικές φάσεις, καθεμία από τις οποίες μπορούν να διαχωρίσουν συγκεκριμένο είδος αναλυτών, σύμφωνα με τις διαφορετικές χημικές ιδιότητες. των αναλυτών. Οι περισσότερες στατικές φάσεις βασίζονται στο διοξείδιο του πυριτίου. Η SPE μπορεί να χρησιμοποιηθεί:

1. εκτός σειράς (off-line), δηλαδή η προετοιμασία του δείγματος είναι εντελώς ξεχωριστή από την επακόλουθη χρωματογραφική ανάλυση,
2. σε σειρά (on line), με άμεση σύνδεση με ένα χρωματογραφικό σύστημα συνήθως αέριο χρωματογράφο (GC).

Στον **πίνακα 3.3** παρουσιάζονται τύποι μήτρας, τύποι των αναλυτών, η τεχνική εκχύλισης και οι τελικοί αποδέκτες της εκχύλισης που χρησιμοποιούνται συχνά.

**Πίνακας 3.3:** Τύποι μήτρας, αναλυτές, τεχνική εκχύλισης και τεχνική τελικής ανάλυσης[34].

| Τύπος μήτρας | Τύπος αναλυτή | Τεχνική εκχύλισης | Τελική ανάλυση |
|---|---|---|---|
| εδαφή, ιζήματα | PAHs, PCBs, σωματίδια | PLE | GC-MS |
| νερό | σωματίδια | C18 | GC-MS |
| νερό | σωματίδια | SPE | GC-MS |

## *3.5 Αέρια χρωματογραφία- φασματοσκοπία μάζας (GC-MS)*

Στο σύστημα ανάλυσης αέριας χρωματογραφίας-φασματοσκοπίας μάζας, ο αέριος χρωματογράφος χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό των συστατικών του δείγματος πριν την εισαγωγή τους στο φασματογράφο μάζας, όπου ταυτοποιούνται ποιοτικά και προσδιορίζεται η συγκέντρωση τους.

### *3.5.1 Αέρια χρωματογραφία (GC)*

Η τεχνική ανάλυσης δειγμάτων με την μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας περιλαμβάνει την αεριοποίηση του υγρού δείγματος κατά την εισαγωγή του σε τριχοειδή χρωματογραφική στήλη και το διαχωρισμό των συστατικών του ανάμεσα σε μια ακίνητη, υγρή ή στερεά φάση και μια κινητή, αέρια φάση. Η στήλη είναι συνήθως από πυρίτιο αρκετά μεγάλου μήκους, πολύ μικρής διαμέτρου και βρίσκεται μέσα σε κλίβανο τυλιγμένη σπειροειδώς. Η μια άκρη της στήλης (κεφαλή) είναι προσαρμοσμένη σε θερμαινόμενο μέσο εισόδου (injection port), μέσω του οποίου εισάγεται στη στήλη το δείγμα, με χρήση μικροσύριγγας. Η άλλη άκρη της, είναι προσαρμοσμένη σε έναν ανιχνευτή (detector) που έχει τη δυνατότητα να ‘παρακολουθεί’ τις ενώσεις κατά την έξοδο τους από τη στήλη, αφού έχουν διαχωριστεί.

Το δείγμα εισάγεται στο χρωματογράφο με την βοήθεια μικροσύριγγας (microsyringe) όπου μέσω ενός ελαστικού διαφράγματος (septum) οδηγείται απευθείας στην κεφαλή της στήλης. Η εισαγωγή των δειγμάτων μπορεί να γίνει με αραίωση ή όχι (split ή splitless).

Ο εισαγωγέας περιέχει ένα θερμαινόμενο θάλαμο ο οποίος καλύπτεται εσωτερικά από ένα γυάλινο περίβλημα στο οποίο εγχύεται το δείγμα μέσω του διαφράγματος Το φέρον αέριο εισέρχεται στο θάλαμο από τον οποίο μπορεί να φύγει από τρεις διαδρομές (split injector). Το δείγμα ατμοποιείται προκειμένου να δημιουργηθεί ένα αέριο μίγμα αποτελούμενο από το φέρον αέριο και το μίγμα προς ανάλυση. Ένα ποσοστό αυτού του μίγματος εισέρχεται στη στήλη, αλλά το περισσότερο εξέρχεται μέσω της εξόδου split (split outlet). Χρησιμοποιείται μια επιπλέον έξοδος (septum purge outlet) του φέροντος αερίου για τον συνεχή καθαρισμό της εισόδου του εισαγωγέα.

Οι στήλες που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι δυο τύπων: οι πακτωμένες (packed) ή οι τριχοειδείς (capillary). Οι πακτωμένες στήλες περιέχουν ένα λεπτά διαιρεμένο, αδρανές, στερεό υλικό υποστήριξης (π.χ. γη διατόμων) που περιβάλλεται από την υγρή ακίνητη φάση, ενώ το μήκος τους μπορεί να φτάσει και τα 10m και η εσωτερική διάμετρος είναι της τάξης των 2-4mm. Αντίθετα, η εσωτερική διάμετρος των τριχοειδών στηλών είναι της τάξης των μερικών δεκάτων του χιλιοστού. Υπάρχουν δύο τύποι τριχοειδών στηλών.

- Οι WCOT-wall coated open tubular, οι οποίες αποτελούνται από ένα τριχοειδή σωλήνα του οποίου τα τοιχώματα καλύπτονται από την υγρή ακίνητη φάση.
- Οι SCOT-support-coated open tubular, στις οποίες τα εσωτερικά τοιχώματα περιβάλλονται από ένα λεπτό στρώμα υλικού υποστήριξης (π.χ. γη διατόμων) πάνω στο οποίο έχει προσροφηθεί η υγρή στάσιμη φάση.

Η θερμοκρασία των στηλών πρέπει να ελέγχεται με ακρίβεια της τάξης του ενός δεκάτου του βαθμού Κελσίου (°C). Η βέλτιστη θερμοκρασία ανάλυσης εξαρτάται από τα σημεία βρασμού των συστατικών του δείγματος. Εμπειρικά, επιλέγεται συνήθως μια θερμοκρασία ελαφρώς πάνω από το μέσο σημείο βρασμού του δείγματος. Οι χαμηλές θερμοκρασίες δίνουν καλό διαχωρισμό, αλλά αυξάνουν τους χρόνους έκλουσης των συστατικών, για αυτό απαιτείται προγραμματισμός της θερμοκρασίας της στήλης έτσι ώστε να επιτυγχάνεται ο καλύτερος δυνατός διαχωρισμός σε ανεκτό χρόνο ανάλυσης.

Το δείγμα μεταφέρεται διαμέσου της στήλης εξαιτίας της συνεχούς ροής του αδρανούς φέροντος αερίου (άζωτο, ήλιο ή αργό) σε αυτή. Η επιλογή του αερίου της κινητής φάσης της στήλης εξαρτάται συχνά από τον τύπο ανιχνευτή που χρησιμοποιείται.

Οι ανιχνευτές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην αέρια χρωματογραφία είναι πολλοί και μπορούν να ομαδοποιηθούν σε:

- ανιχνευτές συγκέντρωσης (concentration dependant detectors), των οποίων το σήμα σχετίζεται με τη συγκέντρωση της αναλυόμενης ουσίας στον ανιχνευτή
- ανιχνευτές μαζικής ροής (mass flow dependant detectors), των οποίων το σήμα είναι ανάλογο του ρυθμού εισαγωγής των μορίων της διαλυτής ουσίας στον ανιχνευτή
- μη εκλεκτικούς (non-selective) ανιχνευτές, οι οποίοι αποκρίνονται σε όλες τις ενώσεις εκτός από το φέρον αέριο
- εκλεκτικούς (selective) ανιχνευτές, οι οποίοι αποκρίνονται σε συγκεκριμένες ενώσεις με μια κοινή φυσική ή χημική ιδιότητα
- εξειδικευμένους (specific) ανιχνευτές, οι οποίοι αποκρίνονται σε μια και μοναδική χημική ένωση ή ομάδα ενώσεων.

Ένας από τους ευρύτερα γνωστούς ανιχνευτές, που χρησιμοποιείται στην ανάλυση των οργανικών ενώσεων, είναι ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID-flame ionization detector) λόγω της υψηλής του ευαισθησίας, της δυνατότητας μεγάλου εύρους γραμμικής απόκρισης και του χαμηλού θορύβου στη γραμμή βάσης. Οι ανιχνευτές αυτού του τύπου είναι ευαίσθητοι στη μαζική ροή, γεγονός που τους δίνει το πλεονέκτημα του ανεπηρέαστου σήματος από οποιαδήποτε μεταβολή στη ροή της κινητής φάσης, ενώ το βασικό τους μειονέκτημα είναι ότι καταστρέφουν το δείγμα.

### *3.5.2 Φασματοσκοπία μάζας (MS)*

Ο φασματογράφος μάζας αποτελείται από μια πηγή ιόντων, έναν επιλεκτικό αναλυτή μάζας και έναν ανιχνευτή ιόντων και χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό και την αναγνώριση των χημικών ενώσεων, το οποίο επιτυγχάνει διασπώντας τις ενώσεις σε ηλεκτρικά φορτισμένα μέρη, ιόντα. Η πορεία διάσπασης της κάθε μια ένωσης εξαρτάται από την χημική της δομή και παρέχει ένα και μοναδικό αποτύπωμα (ίχνος) που είναι χαρακτηριστικό για αυτή. Εν συντομία η λειτουργία του φασματογράφου μάζας έχει ως εξής:

Εισάγεται μια ένωση στην πηγή ιονισμού (source) του φασματογράφου, βομβαρδίζεται με μια δέσμη ηλεκτρονίων με ενέργεια της τάξης των 70eV ή και χαμηλότερη. Με αυτό τον τρόπο, επιτυγχάνεται ο ιονισμός της ένωσης αποβάλλοντας ένα ηλεκτρόνιο, ώστε να σχηματισθεί τελικά ένα θετικά φορτισμένο, μοριακό ιόν, το οποίο έχει το ίδιο μοριακό βάρος με την αρχική ένωση (η ενέργεια που απαιτείται για την μετακίνηση ενός ηλεκτρονίου από ένα οργανικό μόριο είναι της τάξης των 10eV). Προσφέροντας, λοιπόν, ενέργεια της τάξης των 70eV, στο μόριο προσλαμβάνει ενέργεια αρκετή ώστε να διασπαστεί. Τα μοριακά ιόντα έχουν την δυνατότητα να διασπαστούν περαιτέρω και να σχηματίσουν μικρότερα ηλεκτρικά φορτισμένα μέρη, έως ότου η διαθέσιμη ενέργειά τους να μην είναι αρκετή για επιπλέον διάσπαση. Τα μοριακά ιόντα αλλά και τα μικρότερα ηλεκτρικά φορτισμένα μέρη (fragment ions), με την είσοδο τους στο μαγνητικό πεδίο που υπάρχει στο θάλαμο του φασματογράφου μάζας, ακολουθούν μια τροχιά της οποίας η ακτίνα εξαρτάται από δυο παράγοντες, την αναλογία μάζας προς φορτίο (m/z) του ιόντος και την ένταση του μαγνητικού πεδίου.

Είναι δυνατή εξαρχής η επιλογή της τιμής της αναλογίας (m/z) μάζας προς φορτίο ιόντος κατά την διάρκεια διαχωρισμού. Δίνοντας μια συγκεκριμένη ένταση πεδίου, παρέχεται η δυνατότητα μόνο στα ιόντα που έχουν μια συγκεκριμένη τιμή αναλογίας m/z να περάσουν μέσα από το κέντρο του θαλάμου και να προσκρούσουν τελικά στον ανιχνευτή. Βέβαια, η ένταση του πεδίου κατά την διάρκεια της ανάλυσης μεταβάλλεται συνεχώς με ταχύτατο ρυθμό, με αποτέλεσμα, πολλαπλά ιόντα με διαφορετική τιμή λόγου m/z να έχουν την δυνατότητα να ανιχνευθούν. Το φάσμα μάζας στην ουσία είναι ένα γράφημα (ιστόγραμμα) όπου απεικονίζεται η τιμή του λόγου μάζα προς φορτίο (m/z) του ιόντος (άξονας x), συναρτήσει της συγκέντρωσής του (άξονας y).

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης αέριου χρωματογράφου και φασματογράφου μάζας παρουσιάζονται μέσω ενός καταγραφέα (H/Y) με την μορφή χρωματογραφημάτων. Ο άξονας x είναι χρόνος συγκράτησης (retention time) των συστατικών του δείγματος και ο άξονας y αντιστοιχεί στην ένταση του σήματος (relative abundance).

# 4 Νομοθεσία και επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης ΠΑΥ

Οι περισσότερες ευρωπαϊκές χώρες μέχρι το 2001 δεν είχαν θεσπίσει όρια για την ποιότητα του αέρα όσο αναφορά τους ΠΑΥ, όπως παρατηρούμε στον **πίνακα 4.1**. Είναι, επίσης, παρατήρηση της Κομισιόν, ότι ενώ υπάρχουν στοιχεία και πληροφορίες για την ποιότητα του περιβάλλοντος αέρα αυτά δεν είναι διαθέσιμα στο ευρύ κοινό.

Το 1999, η Κομισιόν δημιούργησε μια ομάδα ειδικών, οι οποίοι δεν προέρχονταν από τη βιομηχανία ή μη κυβερνητικές οργανώσεις, αλλά κατείχαν τις απαραίτητες γνώσεις ώστε να προτείνουν νομοθεσία και όρια σχετικά με τους ΠΑΥ, με βάση την οδηγία 96/62/ΕΚ.

Προς το παρόν **δεν** υπάρχουν σαφείς κοινοτικές οδηγίες ή κατευθυντήριες γραμμές για τα κράτη μέλη οι οποίες να κινούνται ακριβώς είτε στις εκπομπές είτε στην ποιότητα του αέρα για τους ΠΑΥ (με βάση την ιστοσελίδα της Κομισιόν 15/2/2011). Παρόλα αυτά οι εκπομπές των ΠΑΥ καλύπτονται έμμεσα από το πρωτόκολλο UN ECE CLRTAP (United Nation Economic Commission for Europe's Convention on Long Rang Transboundary Air Pollution). Μέσω αυτού του πρωτοκόλλου τέσσερις ΠΑΥ πρέπει να αναφέρονται ετησίως. Επιπλέον τα όρια του 2010 δεν πρέπει να ξεπερνούν τα όρια του 1990 (σε άλλη βάση τα όρια του 1995 δεν πρέπει να ξεπερνούν τα όρια του 1985). Ως δείκτης χρησιμοποιείται το BaP (δηλαδή με χρήση συντελεστών ανάγονται οι τιμές των υπολοίπων ΠΑΥ σε BaP). Μονό η Σουηδία έχει θεσπίσει όρια ξεχωριστά και για το Fl (όπως φαίνεται και στον **πίνακα 4.1**).

Υπάρχουν μια σειρά από κοινοτικές οδηγίες οι οποίες έμμεσα ελέγχουν τις εκπομπές των ΠΑΥ. Στις 21 Μαΐου του 2008 το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο και το Συμβούλιο της Ευρωπαϊκής Ένωσης, εξέδωσε την οδηγία 2008/50/ΕΚ με βάση την οποία κατοχυρώνονται προηγούμενες οδηγίες σε σχέση με την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα στην Ευρώπη. Το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο και το Συμβούλιο της Ευρωπαϊκής Ένωσης στις 22 Ιουλίου του 2002, με την απόφαση υπ' αριθμόν 1600/2002/ΕΚ αναγνωρίζει την ανάγκη να μειωθεί η ρύπανση του ατμοσφαιρικού αέρα σε επίπεδα που θα ελαχιστοποιούν τις αρνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Για να προστατευθεί η ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον είναι ιδιαιτέρα σημαντικό να εντοπισθούν οι πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης και να εφαρμοστούν τα αποτελεσματικότερα μέτρα για την

μείωση των εκπομπών σε τοπικό, εθνικό και κοινοτικό επίπεδο. Το 2004 το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο και το Συμβούλιο της Ευρωπαϊκής Ένωσης ψήφισε την οδηγία υπ' αριθμό 2004/107/ΕΚ σχετικά με τον υδράργυρο, το νικέλιο, το κάδμιο και τους Πολυκυκλικούς Αρωματικούς Υδρογονάνθρακες στον ατμοσφαιρικό αέρα μπορεί να ενσωματωθεί στην οδηγία του 2008 αφ' της στιγμής συγκεντρωθεί η απαραίτητη πείρα ως προς την εφαρμογή της.

**Πίνακας 4.1:** Όρια περιβάλλοντος αέρα για τους ΠΑΥ στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης [35]

| **ΧΩΡΑ** | **ΟΡΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΑΕΡΑ** | | **ΣΧΟΛΙΑ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΙΣ ΕΚΠΟΜΠΕΣ** |
|---|---|---|---|
| | **ΑΝΑΦΟΡΕΣ** | **ΟΡΙΑ** | |
| ΑΥΣΤΡΙΑ | Χ | Χ | |
| ΒΕΛΓΙΟ-ΒΡΥΞΕΛΛΕΣ | | όχι νομοθεσία | |
| ΒΕΛΓΙΟ-ΦΛΑΜΑΝΔΙΑ | προτεινόμενες τιμές | ΒαΡ (μέσος όρος ανα χρόνο) 1ng/m³ ως τιμή ορίου, 0.5ng/m³ ως επιθυμητή τιμή, 0.017ng/m³ ως τιμή στόχου | Όλες οι εγκαταστάσεις που έχουν άδεια κατηγορίας 1 ή 2 υποχρεούνται να παραδίδουν ετήσιες αναφορές αν έχουν όριο πάνω από 4kg/year (1) |
| ΚΡΟΑΤΙΑ | οδηγίες | ΒαΡ (μέσος όρος ανά χρόνο) 2ng/m³ ως επιθυμητή τιμή, 0.1ng/m³ ως τιμή στόχου | |
| ΔΑΝΙΑ | Χ | Χ | Προτεινόμενες τιμές εκπομπής για το σύνολο των ΠΑΥ (3) 0.1-0.5mg/normal m³ (10%O2, 0° C, 101.3Pa) |

| ΧΩΡΑ | ΟΡΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΑΕΡΑ | | ΣΧΟΛΙΑ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΙΣ ΕΚΠΟΜΠΕΣ |
|---|---|---|---|
| | **ΑΝΑΦΟΡΕΣ** | **ΟΡΙΑ** | |
| ΓΑΛΛΙΑ | προτεινόμενες τιμές | ΒαΡ (μέσος όρος ανα χρόνο) 0.7ng/m³ ως τιμή ορίου, 0.1ng/m³ ως τιμή στόχου | Τα όρια του BaP και του dB(ah)A αν η εκπομπή ξεπερνάει τα 0.5gr/h τότε η περίπτωση εξετάζεται ξεχωριστά με βάση την περιοχή και τη βιομηχανία |
| ΓΕΡΜΑΝΙΑ | τιμή στόχου | ΒαΡ (μέσος όρος ανα χρόνο) 1.3ng/m³ | TA-LUFT (1986) No 2.3 μέγιστη εκπομπή καρκινογόνων ουσιών για το BaP 0.1mg/m³, dB(ah)A 0.1mg/m³ για μια παροχή 0.5g/h ή και περισσότερο |
| **ΕΛΛΑΔΑ** | Χ | Χ | |
| ΙΡΛΑΝΔΙΑ | Χ | Χ | |
| ΙΤΑΛΙΑ | νομικά κατοχυρωμένο όριο | ΒαΡ (μέσος όρος ανα χρόνο) 1ng/m³ | κλίβανοι αποτέφρωσης: νομικό όριο για άθροισμα 11 ΠΑΥ, εργοστάσια: νομικό όριο για άθροισμα 10 ΠΑΥ |
| ΙΣΛΑΝΔΙΑ | Χ | Χ | |
| ΛΟΥΞΕΜΒΟΥΡΓΟ | Χ | Χ | |
| **ΧΩΡΑ** | **ΟΡΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΑΕΡΑ** | | **ΣΧΟΛΙΑ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΙΣ ΕΚΠΟΜΠΕΣ** |

| | **ΑΝΑΦΟΡΕΣ** | **ΟΡΙΑ** | |
|---|---|---|---|
| ΠΟΡΤΟΓΑΛΛΙΑ | Χ | Χ | |
| ΙΣΠΑΝΙΑ | Χ | Χ | |
| ΣΟΥΗΔΙΑ | προτεινόμενες τιμές | ΒαΡ 0.1ng/m³, Fl 2ng/m³ | |
| ΝΟΡΒΗΓΙΑ | Χ | Χ | |
| ΕΛΒΕΤΙΑ | Χ | Χ | έχει όρια εκπομπής για μερικούς ΠΑΥ: Np 100mg/m³, BaP 0.1mg/m³, dB(a,h)A 0.1mg/m³ |
| ΗΝΩΜΕΝΟ ΒΑΣΙΛΕΙΟ | προτεινόμενες τιμές | ΒαΡ (μέσος όρος ανα χρόνο) 0.25ng/m³ | |

(1)άθροισμά των 16 ΠΑΥ που αναφέρει η EPA

# 5 Εργαστηριακός προσδιορισμός οργανικών ρύπων σε επιλεγμένες περιοχές της πόλης των Χανίων

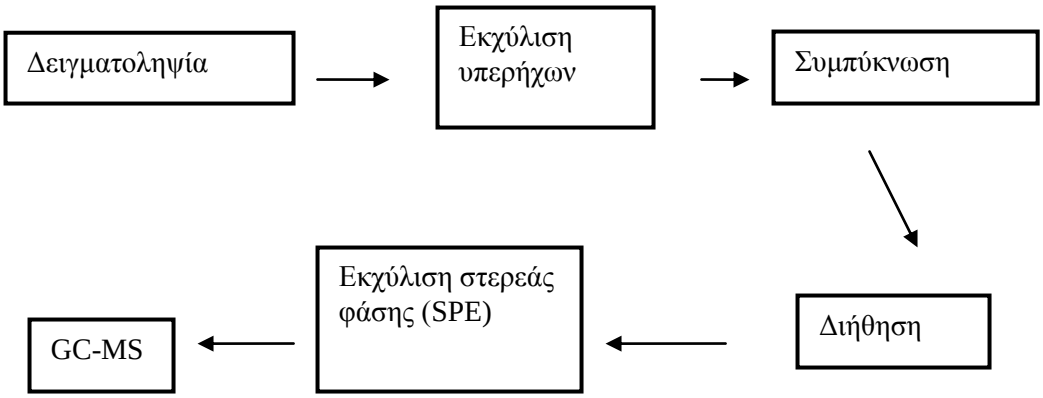
Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι περιοχές συλλογής των δειγμάτων καθώς και ο τρόπος προετοιμασίας, καθαρισμού και ανάλυσής τους. Στη συνέχεια παρουσιάζεται αναλυτικά ο τρόπος επεξεργασίας των αποτελεσμάτων και τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την επεξεργασία των μετρήσεων. Τέλος, γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα αποτελέσματα αντίστοιχης εργασίας, που πραγματοποιήθηκε στην ίδια περιοχή από το ΤΕΙ Κρήτης και το Πολυτεχνείο Κρήτης[41], και αφορά τις συγκεντρώσεις των ΠΑΥ σε αιωρούμενα σωματίδια σε περιοχές της πόλης των Χανίων, καθώς και με αντίστοιχα αποτελέσματα από άλλες περιοχές του κόσμου σε δείγματα σκόνης δρόμου[42].

Για την αποτίμηση του επιπέδου συγκέντρωσης των ΠΑΥ επιλέχθηκαν οι περιοχές της Πλατείας Δημοτικής Αγοράς, της Πλατείας 1866, του Δημοτικού Κήπου, του Παλιού Λιμανιού, (όπως φαίνονται και στον παρακάτω χάρτη, **εικόνα 5.1** (κόκκινες τέλειες)), των Τάφων του Βενιζέλου και του Πολυτεχνείου Κρήτης.

**Εικόνα 5.1:** Χάρτης πόλης των Χανίων

## 5.1 *Στάδια πειραματικής διαδικασίας*

Παρακάτω παρουσιάζονται σχηματικά τα στάδια της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για την προετοιμασία και ανάλυση των δειγμάτων.




**Διάγραμμα 5.1:** Στάδια πειραματικής διαδικασίας

### 5.1.1 *Πειραματική διαδικασία εκχύλισης*

Αρχικά συλλέγεται δείγμα σκόνης δρόμου βάρους περίπου 10gr, με πινελάκι από συγκεκριμένο σημείο της κάθε περιοχής. Το δείγμα τοποθετείται σε κωνική φιάλη όπου εκχυλίζεται σε λουτρό υπερήχων (ultrasonic extraction) Transonic 460 Elma® με 50ml διχλωρομεθάνιο *(DCM)* καθαρότητας 99.9% (*suprasolv)*, το ίζημα παραμένει στην κωνική φιάλη ενώ το υγρό μεταφέρεται με σιφώνιο σε φιάλη της φυγοκέντρου MLV T23D, όπου φυγοκεντρείται για 5 λεπτά σε 2000rpm. Έπειτα το ίζημα μεταφέρεται πίσω στην κωνική φιάλη. Η διαδικασία αυτή (εκχύλισης υπερήχων και φυγοκέντρησης) επαναλαμβάνεται 3 φορές.

### 5.1.2 *Πειραματική διαδικασία συμπύκνωσης*

Το συνολικό υγρό εκχύλισμα από τα τρία στάδια, μετά τη φυγοκέντρηση μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη όπου συμπυκνώνεται σε περιστροφικό εξατμιστήρα (rotary evaporator) Büchi RE111, σε θερμοκρασία 60°C και υπό ατμοσφαιρική πίεση.

### *5.1.3 Πειραματική διαδικασία διήθησης*

Μετά την συμπύκνωση ακολουθεί διήθηση (φιλτράρισμα) με DCM χρησιμοποιώντας αρχικά χαρτί *Whatman 4Qualitative Circles 90mm Cat no 1004 090* και στη συνεχεία φίλτρο σύριγγας *Whatman 0.45μm PTFE (polytetrafuethylene)* (**εικόνα 5.2** και **εικόνα 5.3**). Το τελικά διηθημένο εκχύλισμα συγκεντρώνεται σε φιαλίδιο των 4ml. Η διήθηση γίνεται για την απομάκρυνση της ανόργανης ύλης από τα δείγματα.

**Εικόνα 5.2:** Σύστημα διήθησης δειγμάτων

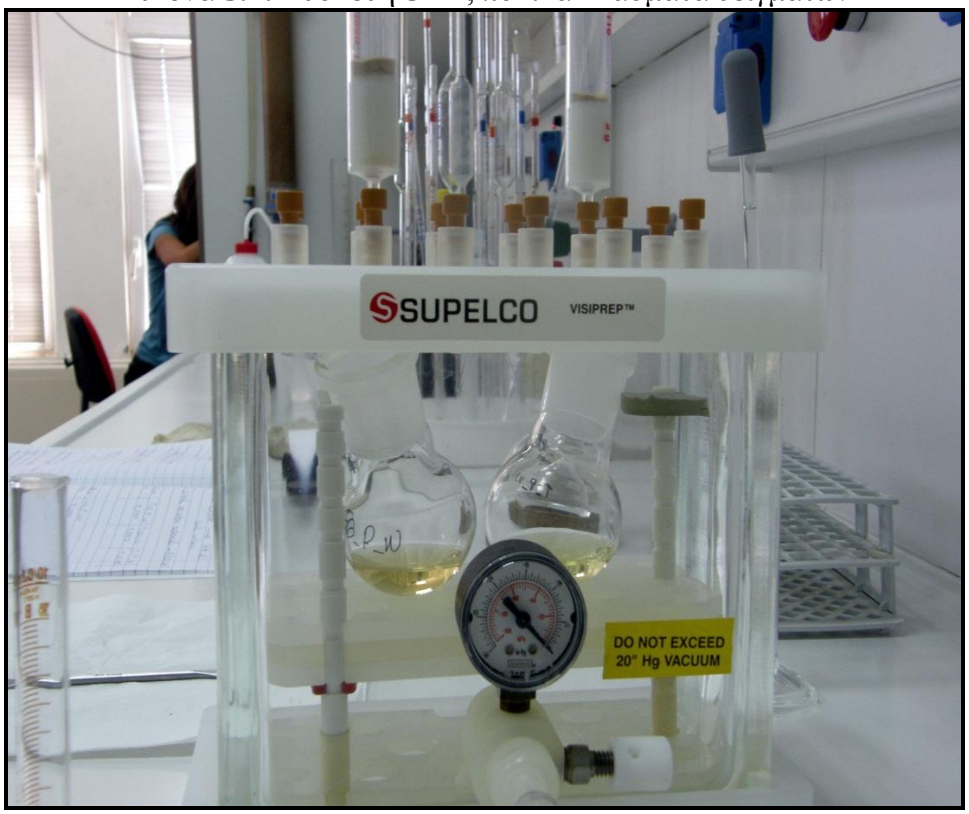
Το δείγμα συμπυκνώνεται μέχρι ξηρού με θέρμανση, σε ατμόσφαιρα αζώτου για να αποτραπεί οξείδωση, και τοποθετείται σε κενό. Μετά από 24 ώρες καταγράφεται το βάρος του και υπολογίζεται το βάρος του εκχυλίσματος (mg/gr σκόνης).

**Εικόνα 5.3:** Σύστημα διήθησης δειγμάτων

### *5.1.4 Πειραματική διαδικασία καθαρισμού του δείγματος (Εκχύλιση στερεάς φάσης, SPE)*

Το εκχύλισμα μεταφέρεται σε στήλη εκχύλισης στερεάς φάσης (Solid Phase extraction SPE με πυριτική γέλη (silica gel) (*Superlco superclean LC-SI 12ml tubes 57116 LOT no SP11526C)* προσροφημένο σε μικρή ποσότητα ενεργοποιημένου οξειδίου του πυριτίου (αλούμινα) 0,5gr, με τη βοήθεια χλωροφορμίου (**εικόνα 5.4**). Η στήλη είναι κατάλληλη για την κατακράτηση των βαρέων πολικών συστατικών του δείγματος τα οποία δεν είναι δυνατόν να αναλυθούν με την τεχνική της αέριας χρωματογραφίας. Τα συστατικά αυτά συνήθως είναι ‘φρέσκα’ λιπίδια από οργανισμούς τα οποία δυσκολεύουν τον χρωματογραφικό διαχωρισμό των οργανικών ρύπων.

**Εικόνα 5.4:** Συσκευή SPE , πολικά κλάσματα δειγμάτων




Για την έκλουση των μη πολικών ενώσεων (RH) χρησιμοποιούνται 10ml κανονικού επτανίου (n-$C_7$) υψηλής καθαρότητας (pestanal) και για των πολικών (NSO) 10ml ακετόνης υψηλής καθαρότητας (suprasolv). Οι ποσότητες των διαλυτών που χρησιμοποιούνται έχουν επιλέγει βάση της βιβλιογραφίας.

### *5.1.5 Πειραματική διαδικασία δεύτερης συμπύκνωσης*

Τα παραχθέντα κλάσματα των μη πολικών και των πολικών ενώσεων οδηγούνται σε περιστροφικό εξατμιστήρα Büchi RE111 (**εικόνα 5.5**) για συμπύκνωση. Οι συνθήκες που απαιτούνται για την εξάτμιση του n-$C_7$ είναι πίεση 120mbar για θερμοκρασία βρασμού 40°C και για την ακετόνη πίεση 556mbar και θερμοκρασία 40°C (**εικόνα 5.6**)

Τα συμπυκνωμένα δείγματα μεταφέρονται προσεχτικά σε προ-ζυγισμένα φιαλίδια των 4ml με τον αντίστοιχο διαλύτη και έπειτα εξατμίζονται μέχρι ξηρού με θέρμανση σε ατμόσφαιρα αζώτου (**εικόνα 5.7**). Στον **πίνακα 5.1** παρουσιάζονται αναλυτικά τα βάρη

της σκόνης, του εκχυλίσματος, του πολικού και του μη πολικού κλάσματος, καθώς και το ποσοστό ανάκτησης του εκχυλίσματος.

**Εικόνα 5.5:**Περιστροφικός εξατμιστήρας Büchi RE111

**Εικόνα 5.6:** Μανόμετρο του Büchi RE111

**Πίνακας 5.1:**Στοιχεία δειγμάτων πριν την εισαγωγή τους για ανάλυση στο GC-MS

| **Δείγματα από την περιοχή Πλατείας Δημοτικής Αγοράς** | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ημερομηνία συλλογης δείγματος** | **Όνομα δείγματος** | **Βάρος σκόνης (gr)** | **Εκχύλισμα(gr)** | **RH (gr)** | **NSO (gr)** | **Εκχύλισμα ανα gr σκόνης (ppm)** | **Ανάκτηση (SPE) %** | **%RH** | **%NSO** |
| 20/7/2009 | **AG1** | 15,115 | 0,041 | 0,007 | 0,022 | 2,7 | 70,8 | 23 | 77 |
| 9/12/2009 | **AG2** | 5,245 | 0,059 | 0,004 | 0,027 | 11,2 | 52,7 | 12 | 88 |
| 3/3/2010 | **AG3** | 9,313 | 0,044 | 0,005 | 0,010 | 4,7 | 34,2 | 33 | 67 |
| 3/3/2010 | **AG4** | 4,170 | 0,092 | 0,018 | 0,021 | 22,1 | 43,3 | 46 | 54 |
| 15/4/2010 | **AG5** | 6,066 | 0,024 | 0,005 | 0,043 | 4,0 | 80,3 | 10 | 90 |
| 1/7/2010 | **AG6** | 7,892 | 0,022 | 0,004 | 0,005 | 2,8 | 43,0 | 38 | 62 |
| **Δείγματα από περιοχή της Πλατείας1866** | | | | | | | | | |
| 20/7/2009 | **P66_1** | 5,941 | 0,012 | 0,002 | 0,006 | 2,0 | 63,3 | 28 | 72 |
| 9/12/2009 | **P66_2** | 7,892 | 0,015 | 0,004 | 0,006 | 1,8 | 64,1 | 40 | 60 |
| 15/4/2010 | **P66_3** | 5,669 | 0,010 | 0,003 | 0,016 | 1,8 | 79,6 | 15 | 85 |
| 1/7/2010 | **P66_4** | 7,627 | 0,013 | 0,005 | 0,005 | 1,6 | 80,0 | 51 | 49 |
| **Δείγματα από την περιοχή Παλιού Λιμανιού** | | | | | | | | | |
| 3/3/2010 | **PL1** | 13,199 | 0,059 | 0,003 | 0,008 | 4,4 | 18,9 | 24 | 76 |
| 15/4/2010 | **PL2** | 8,852 | 0,030 | 0,008 | 0,008 | 3,4 | 52,2 | 49 | 51 |
| 1/7/2010 | **PL3** | 11,775 | 0,075 | 0,001 | 0,058 | 6,4 | 79,5 | 2 | 98 |
| **Δείγμα από το Πολυτεχνείο Κρητής -** | | | | | | | | | |
| 26/7/2009 | **TUC** | 18,676 | 0,006 | 0,001 | 0,0034 | 0,3 | 78,7 | 29 | 71 |
| **Δείγμα από την περιοχή των Τάφων των Βενιζέλων** | | | | | | | | | |
| 26/7/2009 | **BENI1** | 7,013 | 0,015 | 0,003 | 0,0044 | 2,1 | 52,3 | 44 | 56 |
| **Δείγματα από την περιοχή του Δημοτικού Κήπου** | | | | | | | | | |
| 3/3/2010 | **K1** | 10,064 | 0,029 | 0,003 | 0,003 | 2,8 | 19,3 | 49 | 51 |
| 15/4/2010 | **K2** | 8,207 | 0,051 | 0,002 | 0,006 | 6,2 | 16,7 | 25 | 75 |
| 1/7/2010 | **K3** | 8,740 | 0,011 | 0,034 | 0,002 | 1,3 | 78,8 | 94 | 6 |

### *5.1.6 Ανάλυση δειγμάτων με αέριο χρωματογράφο-φασματογράφο μάζας-Βαθμονόμηση της μεθόδου*

Τα δείγματα των μη πολικών δειγμάτων (RH) αραιώνονται κατάλληλα σε κανονικό εξάνιο (n-$C_6$) ώστε το διάλυμα να έχει συγκέντρωση από 375-425ppm σε 1ml δείγματος, και προστίθενται 20μl εσωτερικού προτύπου (internal standard). Τέλος από το εκάστοτε δείγμα εισάγεται 1μl στον αέριο χρωματογράφο-φασματογράφο μάζας (GC-MS) της J&W Agilent Technologies 7890A για ανάλυση. Το φέρον αέριο, που χρησιμοποιεί ο GC-MS, είναι το ήλιο. Η στήλη είναι της εταιρίας Agilent 5%, μη πολική με διαστάσεις μήκος 30m, εσωτερική διάμετρος 250μm και πάχος φιλμ 0.25μm. Η εισαγωγή είναι splitless σε θερμοκρασία εισαγωγέα 250°C. Η θερμοκρασία του χρωματογραφικού φούρνου από 60°C αρχική στα 0min ανεβαίνει στους 300°C με ρυθμό 6°C/min. Η θερμοκρασία της πηγής ιονισμού είναι 230°C, του τετραπόλου είναι 150°C και της γραμμής σύνδεσης του αέριου χρωματογράφου και του φασματογράφου μάζας είναι 280°C.

Η ταυτοποίηση των ενώσεων έγινε με βάση τους χρόνους συγκράτησης από την ανάλυση των πρότυπων μιγμάτων και οι συντελεστές απόκρισης υπολογίστηκαν για κάθε συστατικό.

#### *5.1.6.1 Εσωτερικό πρότυπο (Internal Standard, IS)*

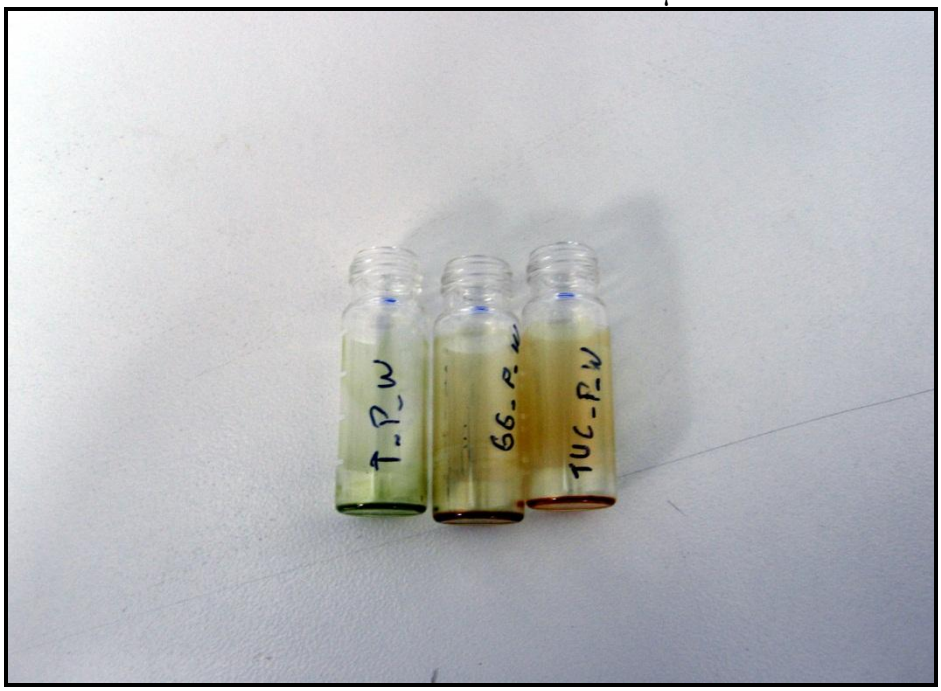
Εσωτερικό πρότυπο είναι ένα συστατικό ή μίγμα συστατικών γνωστής συγκέντρωσης το οποίο προστίθεται στο προς ανάλυση δείγμα ακριβώς πριν την εισαγωγή του για ανάλυση. Το σήμα από τον αναλυτή για κάθε συστατικό συγκρίνεται με αυτό του εσωτερικού προτύπου για να προσδιορισθεί η συγκέντρωσή του. Το εσωτερικό πρότυπο χρησιμοποιείται στις αναλύσεις που η ποσότητα του δείγματος που αναλύεται ή η απόκριση του μηχανήματος διαφέρει από εισαγωγή σε εισαγωγή, γιατί η αύξηση ή μείωση του σήματος του εσωτερικού προτύπου είναι ανάλογη της αύξησης ή της μείωσης του σήματος του αγνώστου. Αποτελέσματα με μεγαλύτερη ακρίβεια δίνει η αέρια χρωματογραφία με την χρήση εσωτερικού προτύπου, ωστόσο είναι δύσκολο να επιλεγεί. Η κατάλληλη ένωση ως εσωτερικό πρότυπο πρέπει να πληρεί τις παρακάτω προϋποθέσεις[36]:

- Να αποδίδει μια πλήρως διακριτή κορυφή

- Να εκλούεται κοντά στο χρόνο που τα αναλυόμενα-άγνωστα συστατικά ανιχνεύονται
- Να μην υπάρχει στο αρχικό δείγμα
- Να μην αντιδρά χημικά με το δείγμα
- Να έχει συγκέντρωση ίδιας τάξης μεγέθους με τα αναλυόμενα συστατικά

Για τους ΠΑΥ στην αέρια χρωματογραφία ως εσωτερικό πρότυπο χρησιμοποιούνται δευτεριωμένοι ΠΑΥ (δηλαδή στο μόριο τους αντί υδρογόνου έχουν δευτέριο). Σύμφωνα με την μέθοδο 8270C της EPA (με την οποία υπολογίζονται και οι συντελεστές απόκρισης) ως εσωτερικό πρότυπο συνιστάται μίγμα αποτελούμενο από 1,4-διχλοροβενζένιο-d4, ναφθαλένιο-d8, ακεναφθένιο-d8, φαινανθρένιο-d10, χρυσένιο-d12 και περιλένιο-d12. Το εσωτερικό πρότυπο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία για τον προσδιορισμό των 16 ΠΑΥ από δείγματα σκόνης από την πόλη των Χανίων ήταν το TCL489054 της εταιρίας Supelco και περιείχε τα συστατικά ναφθαλένιο-d8, φαινανθρένιο-d10, χρυσένιο-d12 και περιλένιο-d12, όπως παρουσιάζονται και στον **πίνακα 5.2** και η συγκέντρωση αυτού 200ppm. Το εσωτερικό πρότυπο διατίθεται είτε σε καθαρή μορφή είτε σε διάλυμα τολουολίου ή κυκλοεξανίου[37].

**Εικόνα 5.7:** Φιαλίδια πολικών κλασμάτων



## *5.2 Ποσοτικός προσδιορισμός-συντελεστές απόκρισης*

Στην εργασία αυτή εκτός από τους ΠΑΥ ποσοτικοποιήθηκαν και τα κανονικά αλκάνια από C10-C35, το φυτάνιο, το πριστάνιο και το διβενζοθειοφαίνιο καθώς και αυτά τα συστατικά παρέχουν πληροφορίες σχετικές με τον προσδιορισμό της πηγής των ρύπων. Για τη βαθμονόμηση της μεθόδου χρησιμοποιήθηκε το πρότυπο, oil analysis standard της εταιρίας ASOLUTE STANDARDS, INC. το οποίο περιείχε τα συστατικά του **πίνακα 5.3** σε συγκέντρωση (nominal concentration) 100μg/ml**.** Η ανάλυση των αποτελεσμάτων έγινε με βάση την οδηγία της EPA no 8270. Για να προσδιοριστούν οι άγνωστες συγκεντρώσεις των συστατικών, το σύστημα GC-MS βαθμονομήθηκε με στόχο τον προσδιορισμό των συντελεστών απόκρισης RF (response factor). Οι συντελεστές απόκρισης που παρουσιάζονται στον **πίνακα 5.4** για κάθε συστατικό είναι ο μέσος όρος των RF που υπολογίστηκαν από την παρακάτω εξίσωση

**RF=As*Cis/Ais*Cs**

όπου:

- As: εμβαδό κορυφής του αναλυτή,
- Ais: εμβαδό κορυφής του εσωτερικού προτύπου
- Cs: συγκέντρωση του αναλυτή
- Cis: συγκέντρωση του εσωτερικού προτύπου.

Ο μικρότερος αποδεκτός μέσος όρος του συντελεστή απόκρισης (RFav) είναι 0,050. Η σχετική τυπική απόκλιση (Relative Standard deviation, RSD) που υπολογίζεται από την εξίσωση

**RSD=SD/RFav*100**

Όπου:

- SD(Standar Deviation): τυπική απόκλιση
- RFav: μέσος συντελεστής απόκρισης

να κυμαίνεται από 15% έως 30% για να έχουμε την καλύτερη δυνατή βαθμονόμηση (σύμφωνα με τη μέθοδο 8270C της EPA)

Τα διαφορετικά χρώματα με τα οποία παρουσιάζονται τα συστατικά του εσωτερικού προτύπου αντιστοιχούν σε ομάδες οι οποίες ποσοτικοποιούνται με βάση το αντίστοιχο εσωτερικό πρότυπο (περισσότερα για το εσωτερικό πρότυπο παρουσιάζονται στην ενότητα 5.1.6.1).

**Πίνακας 5.2:** Εσωτερικό πρότυπο

| **Εσωτερικό πρότυπο** | |
|---|---|
| **naphthalene-d8** | **chrysene-d12** |
| **phenanthrene-d10** | **perylene-d12** |

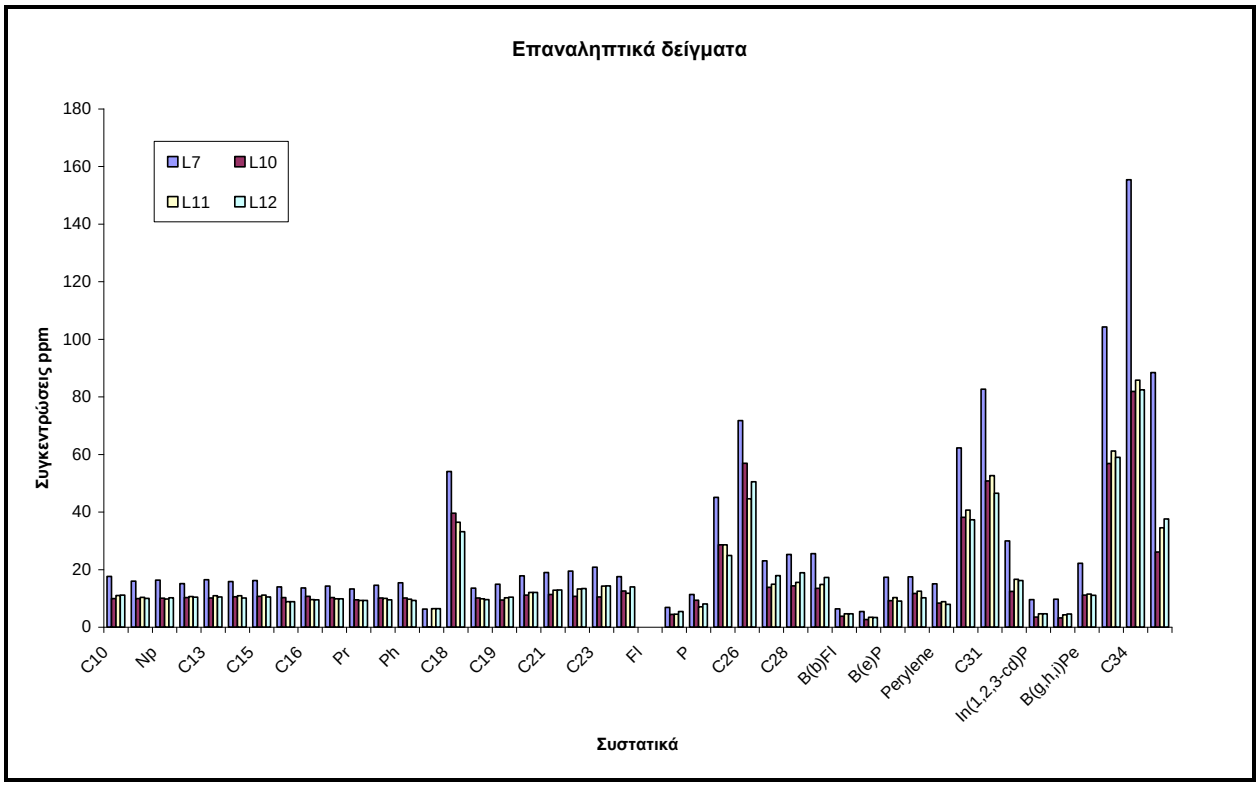
Οι συντελεστές απόκρισης προσδιορίζονται με βάση τα πρότυπα δείγματα βαθμονόμησης (L4-L15). Αυτά περιέχουν όλα τα συστατικά προς προσδιορισμό στα 'άγνωστα' δείγματα σε γνωστές συγκεντρώσεις. Τα πρότυπα που χρησιμοποιήθηκαν περιείχαν 1ppm, 1.25ppm, 10ppm, 20ppm και 25ppm αντίστοιχα των αναλυτών και εσωτερικό πρότυπο σε συγκέντρωση 10ppm σε διάλυμα εξανίου. Με βάση τις αναλύσεις των δειγμάτων αυτών δημιουργήθηκαν οι καμπύλες βαθμονόμησης για κάθε συστατικό οι οποίες παρουσιάζονται στο παράρτημα (όπου ο άξονας-χ concentration ratio είναι ο λόγος Cis/Cs και ο άξονας-ψ response ratio είναι ο λόγος Ais/ As) Οι πρότυπες καμπύλες προκύπτουν από τη γραμμική σχέση της συγκέντρωσης και της απόκρισης κάθε συστατικού (εμβαδόν κορυφής).

Τα δείγματα L7, L10, L11 και L12 είναι επαναληπτικά δείγματα διότι περιέχουν αναλυτές 20ppm και εσωτερικό πρότυπο 10ppm. Στο **γράφημα 5.1** φαίνεται η καλή επαναληψημότητα της μεθόδου ανάλυσης.

**Πίνακας 5.3:** Συστατικά προτύπου ανάλυσης

| | | | |
|---|---|---|---|
| C10 | C21 | n-C32 | B(b)Fl |
| C11 | C22 | n-C33 | B(k)Fl |
| C12 | C23 | n-C34 | B(e)P |
| C13 | C24 | n-C35 | B(a)P |
| C14 | C25 | Np | Pe |
| C15 | C26 | F | In(1,2,3-cd)P |
| C16 | n-C27 | DBT | dB(ghi)Pe |
| C17 | C28 | Ph | dB(ah)An |
| C18 | n-C29 | Fl | 2,6,10,14tMthC15 |
| C19 | n-C30 | P | Phy |
| C20 | n-C31 | Chr | An |

**Γράφημα 5.1:** Συγκεντρώσεις (ppm) πρότυπων επαναληπτικών δειγμάτων



**Πίνακας 5.4:** Συντελεστές απόκρισης αναλυτών (RF)

| Συστατικά | L4 | L5 | L6 | L7 | L8 | L9 | L10 | L11 | L12 | L13 | L14 | L15 | RSD (%) | RFav |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C10 | 0.151 | 0.147 | 0.140 | 0.129 | - | 0.144 | 0.150 | 0.164 | 0.163 | 0.136 | 0.121 | 0.121 | 26,5 | 0.133 |
| C11 | 0.143 | 0.175 | 0.151 | - | 0.162 | 0.157 | 0.168 | 0.180 | 0.173 | 0.176 | 0.156 | 0.139 | 31,4 | 0.149 |
| Np | 1.246 | 1.479 | 1.339 | 1.162 | 1.226 | 1.379 | 1.426 | 1.388 | 1.474 | 1.401 | 1.383 | 1.205 | 8,0 | 1.342 |
| C12 | 0.163 | 0.204 | 0.171 | 0.149 | 0.196 | 0.180 | 0.205 | - | 0.206 | 0.194 | 0.183 | 0.156 | 32,9 | 0.167 |
| C13 | 0.186 | 0.225 | 0.188 | 0.177 | 0.215 | 0.210 | 0.235 | 0.235 | 0.236 | 0.205 | 0.192 | 0.158 | 12,4 | 0.205 |
| C14 | 0.203 | 0.248 | 0.199 | 0.195 | 0.232 | 0.219 | 0.261 | - | 0.254 | 0.252 | 0.298 | 0.161 | 35,8 | 0.210 |
| C15 | 0.223 | 0.271 | 0.206 | 0.207 | 0.260 | 0.235 | 0.271 | - | 0.269 | 0.253 | 0.226 | 0.157 | 35,0 | 0.215 |
| F | 0.847 | 1.242 | 1.161 | 0.934 | 1.248 | 1.203 | 1.364 | 1.188 | 1.191 | 1.494 | 1.241 | 1.947 | 22,0 | 1.255 |
| C16 | 0.317 | 0.381 | - | - | 0.396 | - | 0.456 | 0.410 | 0.407 | 0.485 | 0.404 | 0.597 | 62,8 | 0.322 |
| C17 | 0.442 | 0.384 | 0.335 | 0.298 | 0.395 | 0.382 | 0.447 | 0.416 | 0.419 | 0.463 | 0.393 | 0.404 | 11,7 | 0.398 |
| Pr | 0.331 | 0.298 | 0.248 | 0.228 | 0.316 | 0.288 | 0.335 | 0.316 | 0.315 | 0.393 | 0.335 | 0.445 | 18,0 | 0.321 |
| dBP | 1.167 | 1.403 | 1.178 | 0.000 | 1.406 | 1.347 | 1.463 | 1.396 | 1.330 | 1.388 | 1.396 | 1.292 | 32,3 | 1.230 |
| Phy | 1.325 | 1.606 | 1.305 | 1.214 | 1.597 | 1.556 | 1.588 | 1.530 | 1.468 | 1.614 | 1.518 | 1.338 | 9,5 | 1.471 |
| An | 1.326 | 1.655 | 1.220 | 1.224 | 1.631 | 1.567 | 1.637 | 1.524 | 0.999 | 1.601 | 1.509 | 1.304 | 14,8 | 1.433 |
| C18 | 0.601 | 0.397 | 0.301 | 0.284 | 0.413 | 0.367 | 0.441 | 0.411 | 1.382 | 0.435 | 0.396 | 0.308 | 62,1 | 0.478 |
| Ph | 0.475 | 0.385 | 0.316 | 0.290 | 0.400 | 0.368 | 0.401 | 0.408 | 0.399 | 0.427 | 0.407 | 0.403 | 12,4 | 0.390 |
| C19 | 0.473 | 0.392 | 0.332 | 0.321 | 0.407 | 0.398 | 0.410 | 0.432 | 0.418 | 0.331 | 0.341 | 0.199 | 19,2 | 0.371 |
| C20 | 0.396 | 0.367 | 0.277 | 0.313 | 0.383 | 0.388 | 0.367 | 0.421 | 0.442 | 0.258 | 0.253 | 0.116 | 27,8 | 0.332 |
| C21 | 0.338 | 0.355 | 0.248 | 0.307 | 0.381 | 0.388 | 0.330 | 0.415 | 0.423 | 0.187 | 0.182 | - | 36,4 | 0.302 |
| C22 | 0.302 | 0.339 | 0.233 | 0.314 | 0.385 | 0.389 | 0.308 | 0.421 | 0.417 | 0.143 | 0.118 | - | 44,0 | 0.284 |
| C23 | 0.258 | 0.301 | 0.236 | 0.316 | 0.379 | 0.392 | 0.277 | 0.417 | 0.424 | 0.112 | 0.081 | 0.031 | 49,5 | 0.269 |
| C24 | 0.423 | 0.626 | 0.436 | 0.451 | 0.500 | 0.530 | 0.593 | 0.599 | 0.724 | 0.437 | 0.296 | 0.176 | 30,9 | 0.483 |
| Fl | 1.840 | 3.196 | 2.229 | 1.485 | 1.880 | 1.823 | 2.553 | 1.895 | 0.000 | 3.131 | 4.056 | 4.457 | 50,6 | 2.379 |
| Chr | 1.303 | 1.343 | 1.213 | 1.043 | 1.355 | 1.261 | 1.380 | 1.371 | 0.720 | 1.089 | 1.216 | 1.371 | 15,8 | 1.222 |
| Py | 1.862 | 3.318 | 2.181 | 1.562 | 2.017 | 1.923 | 2.529 | 1.979 | 2.163 | 3.055 | 4.038 | 4.980 | 39,0 | 2.634 |

| Συστατικά | L4 | L5 | L6 | L7 | L8 | L9 | L10 | L11 | L12 | L13 | L14 | L15 | RSD (%) | RFav |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C25 | 0.382 | 0.512 | 0.450 | 0.452 | 0.510 | 0.523 | 0.550 | 0.591 | 1.204 | 0.393 | 0.205 | 0.152 | 52,7 | 0.494 |
| C26 | 0.289 | 0.402 | 0.430 | 0.453 | 0.476 | 0.512 | 0.514 | 0.554 | 2.245 | 0.370 | 0.173 | 0.089 | 87,9 | 0.542 |
| C27 | 0.227 | 0.329 | 0.407 | 0.445 | 0.429 | 0.489 | 0.464 | 0.517 | 0.707 | 0.331 | 0.137 | - | 46,1 | 0.379 |
| C28 | 0.195 | 0.267 | 0.363 | 0.400 | 0.406 | 0.446 | 0.437 | 0.479 | 0.673 | 0.252 | 0.142 | - | 50,0 | 0.342 |
| C29 | 0.190 | 0.268 | 0.343 | 0.426 | 0.358 | 0.403 | 0.383 | 0.454 | 0.602 | 0.375 | 0.135 | - | 45,3 | 0.332 |
| B(b)Fl | 1.317 | 1.178 | 1.788 | 1.313 | 1.522 | 1.656 | 1.492 | 1.671 | 0.680 | 1.144 | 0.935 | 0.766 | 28,0 | 1.288 |
| B(k)Fl | 2.097 | 1.838 | 2.048 | 2.862 | 1.998 | 1.801 | 1.832 | 1.962 | 0.603 | 1.699 | 1.855 | 1.422 | 28,1 | 1.835 |
| B(e)Py | 3.392 | 1.361 | 3.737 | 1.343 | 1.609 | 1.592 | 1.518 | 1.611 | 1.460 | 1.410 | 1.388 | 1.416 | 45,3 | 1.820 |
| B(a)Py | 3.351 | 1.358 | 1.755 | 1.380 | 1.595 | 1.601 | 1.506 | 1.607 | 1.579 | 1.380 | 1.290 | 1.302 | 33,9 | 1.642 |
| Pe | 1.968 | 1.377 | 1.870 | 1.302 | 1.630 | 1.768 | 1.668 | 1.721 | 1.420 | 1.922 | 1.529 | 1.988 | 14,0 | 1.680 |
| C30 | 0.204 | 0.238 | 0.464 | 0.517 | 0.388 | 0.501 | 0.425 | 0.568 | 1.461 | 0.318 | 0.212 | 0.048 | 79,8 | 0.446 |
| C31 | 0.145 | 0.193 | 0.411 | 0.512 | 0.307 | 0.417 | 0.370 | 0.488 | 1.500 | 0.409 | 0.172 | 0.040 | 90,1 | 0.414 |
| C32 | 0.123 | 0.182 | 0.376 | 0.491 | 0.261 | 0.333 | 0.328 | 0.443 | 0.545 | 0.082 | 0.271 | - | 58,4 | 0.286 |
| I(1,2,3-cd)Py | 0.582 | 0.826 | 1.190 | 0.000 | 1.009 | 1.053 | 1.299 | 1.352 | 0.481 | 0.692 | 0.475 | - | 61,6 | 0.747 |
| dB(a,h)An | 0.654 | 0.874 | 1.209 | 1.391 | 1.105 | 1.182 | 1.327 | 1.426 | 0.458 | 0.749 | 0.330 | - | 51,6 | 0.892 |
| B(g,h,i)Pe | 0.031 | 1.047 | 1.501 | 1.350 | 1.248 | 1.161 | 1.431 | 1.520 | 1.285 | 0.999 | 0.066 | - | 60,6 | 0.970 |
| C33 | 0.076 | 0.157 | 0.275 | 0.478 | 0.166 | 0.171 | 0.268 | 0.353 | 1.437 | - | | - | 95,3 | 0.288 |
| C34 | 0.068 | 0.004 | 0.240 | 0.496 | 0.012 | 0.131 | 0.253 | - | 1.430 | - | - | - | 95,6 | 0.222 |
| C35 | 0.037 | 0.004 | 0.157 | 0.416 | 0.012 | 0.063 | 0.192 | - | 0.386 | - | - | - | 97,3 | 0.109 |

## *5.3 Παρουσίαση αποτελεσμάτων*

Τα δείγματα αναλύθηκαν με το GC-MS υπό τις συνθήκες που περιγράφηκαν στην ενότητα 5.1.6. Τα χρωματογραφήματα παρέχουν πληροφορίες για την ποιοτική και ποσοτική σύσταση των δειγμάτων. Με βάση τους χρόνους συγκράτησης και το φάσμα μάζας τους ταυτοποιούνται τα 'άγνωστα' συστατικά, που περιέχονται στο προς ανάλυση δείγμα. Με βάση τους μέσους συντελεστές απόκρισης των πρότυπων δειγμάτων για κάθε συστατικό (πίνακας 5.3) και τα αντίστοιχα εμβαδά των κορυφών των συστατικών προς ανάλυση υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις τους στα άγνωστα δείγματα, σύμφωνα με την εξίσωση:

**Cs =As*Cis/Ais* RF**

Τα αποτελέσματα του αναλυτικού προσδιορισμού παρουσιάζονται ανά περιοχή συλλογής δείγματος. Το προφίλ των συγκεντρώσεών τους χρησιμοποιείται για την αποτίμηση της προέλευσης, ενώ οι ίδιες οι τιμές των συγκεντρώσεων για την αξιολόγηση της επικινδυνότητάς τους. Η εκτίμηση της κάθε περιοχής στηρίζεται στις απόλυτες συγκεντρώσεις, το προφίλ των ΠΑΥ και των κανονικών αλκανίων, των ισοπρενοειδών φυτανίου και πριστανίου καθώς και του διβενζοθειοφαινίου

Επιπλέον, οι συγκεντρώσεις αυτές συγκρίνονται με αντίστοιχα βιβλιογραφικά δεδομένα. Συγκεκριμένα, για την αποτίμηση των ΠΑΥ χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω λόγοι:

- **Ph/An** και **Fl/Py**, οι λόγοι αυτοί χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό της πηγής σε πυρολυτική ή μη.
- **Fl/Py** σε ημιαστικές και αγροτικές περιοχές κυμαίνεται από 1,1-1,7 και συνήθως είναι μεγαλύτερος από αυτόν στις καθαρά αστικές περιοχές λόγω της καύσης κάρβουνου που χρησιμοποιείται για την οικιακή θέρμανση. [38]
- **I(1,2,3)Py** και **B(ghi)P** έχουν τιμή μικρότερη των 0,1ppm σημαίνει ότι υπάρχει μικρή μόλυνση του περιβάλλοντος από τα συγκεκριμένα ΠΑΥ.
- **B(α)P/B(ghi)P, Ph/An, B(e)P/B(a)P, Fl/(Fl+Py), An, I(1,2,3)Py και το B(ghi)P** οι οποίοι έχουν συγκεκριμένο εύρος τιμών για περιβαλλοντικά δείγματα.
- **Phy** και **Pr** οι συγκεντρώσεις τους υποδεικνύουν πετρελαϊκή προέλευση του δείγματος.

- Το ποσοστό **του αριθμού των δακτυλίων των ΠΑΥ** υποδηλώνει πιθανή πηγή προέλευσης αυτών.
- **COMPAH** ποσοστό των ΠΑΥ που προέρχονται από καύση και **CANPAH** καρκινογόνοι ΠΑΥ.
- Δείκτες **CPI** (ΣCodd/ΣCeven) και **WNA** (WNA=Cn-[(Cn+1 + Cn-1)/2]) για τον προσδιορισμό πηγής των κ-αλκανίων.

### *5.3.1 Δείγματα Πλατείας Δημοτικής Αγοράς*

Το **γράφημα 5.2** απεικονίζει τις απόλυτες συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στα δείγματα της περιοχής της πλατείας της Αγοράς των Χανίων που συλλέχθηκαν από 20/7/09 έως 1/7/10. Παρατηρείται ότι στα έξι αυτά δείγματα, οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ δεν εμφανίζουν ένα συγκεκριμένο προφίλ σε αντίθεση με τις συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων (**γράφημα 5.4**).

Στον **πίνακα 5.5** φαίνονται οι χαρακτηριστικοί δείκτες που χρησιμοποιούνται στο χαρακτηρισμό της προέλευσης των ΠΑΥ. Όπως ήταν αναμενόμενο, σε όλα τα δείγματα της πλατείας της Δημοτικής Αγοράς οι ΠΑΥ προέρχονται από πυρογενή πηγή, δηλαδή από διαδικασίες καύσης, διότι ο *λόγος Ph/An<10 και ο λόγος Fl/Py<1*. Ο λόγος *B(a)P/B(ghi)P* στα δείγματα είναι αμελητέος, διότι στα δείγματα υπήρχαν πολύ μικρές συγκεντρώσεις B(α)P. Ο λόγος *B(e)P/B(a)P* στο δείγμα 3 δείχνει πιθανή προέλευση των ΠΑΥ από έκλυση (καύση ή διαρροή) βενζίνης, ενώ στα δείγματα 4,5 και 6 από ντιζελομηχανές. Ο λόγος Fl/(Fl+Py) στα δείγματα AG2, AG3 καιAG6 είναι μεγαλύτερος από 0,5 που υποδηλώνει καύση ντίζελ ενώ στα δείγματα AG4 και AG5 είναι μικρότερος που υποδηλώνει καύση βενζίνης[20]. Ο λόγος Fl/Py των δειγμάτων AG2, και AG3 δείχνει ημιαστικό περιβάλλον.

Η ποσοστιαία κατανομή των ΠΑΥ ανάλογα με τον αριθμό των δακτυλίων τους φαίνεται στον **πίνακα 5.6**. Παρατηρείται ότι στα δείγματα AG2 και AG5 της πλατείας της Αγοράς το μεγαλύτερο ποσοστό ΠΑΥ κατανέμεται στους ΠΑΥ με 3-δακτυλίους που εκλύονται κυρίως από μηχανές καύσης ντίζελ. Το ναφθαλένιο είναι πολύ πτητικό και δεν έχει μεγάλη συγκέντρωση στα δείγματα σκόνης το οποίο φαίνεται από τα μικρά ποσοστά ΠΑΥ 2-δακτυλίων (ναφθαλενίου).

Στον **πίνακα 5.7** παρουσιάζονται οι COMPAH και CANPAH, όπου οι COMPAHs (προέρχονται από καύση) κατέχουν μεγάλα ποσοστά της συνολικής συγκέντρωσης των ΠΑΥ και μικρό ποσοστό οι CANPAH, οι οποίοι θεωρούνται καρκινογόνοι. Το ποσοστό των COMPAH υποδηλώνει ότι η πιθανή προέλευση αυτών είναι καυσαέρια αυτοκινήτων [39]. Σημειώνεται ότι, το άθροισμα των CANPAH και COMPAH δε δίνει 100%, διότι πολλοί ΠΑΥ ανήκουν και στις δυο κατηγορίες.

Η εξάρτηση της συνολικής συγκέντρωσης των ΠΑΥ με το χρόνο (ημερομηνία συλλογής των δειγμάτων) παρουσιάζεται στο **γράφημα 5.3**. Υπάρχει η τάση εποχιακά η συνολική συγκέντρωση των ΠΑΥ να διατηρείται στα ίδια επίπεδα. Στο δείγμα AG5, το οποίο συλλέχθηκε 15/4/2010, έχει μεγάλη συνολική συγκέντρωση ΠΑΥ, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί σε τυχαία επιμόλυνση του δείγματος από κάποιο υγρό πετρελαϊκό κλάσμα.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στην πλατεία της Δημοτικής Αγοράς πιθανότατα προέρχονται από καυσαέρια ντιζελομηχανών και κατάλοιπα ελαστικών αυτοκινήτων λόγω τριβής[40].

Το **γράφημα 5.4** απεικονίζει τις συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων στην περιοχή της πλατείας της Αγοράς των Χανίων**.** Η κατανομή των συγκεντρώσεων των κ-αλκανίων δείχνει την πετρελαϊκή προέλευσή τους. Σε όλα τα συστατικά υπάρχει τάση αύξησης της συγκέντρωσής τους με το χρόνο. Ταυτόχρονα παρατηρείται πτώση των συγκεντρώσεων τους χειμερινούς σε σχέση με τους καλοκαιρινούς μήνες. Οι συγκεντρώσεις κ-αλκανίων από C20-C30 προέρχονται είτε από ατμούς λιπαντικών ελαίων είτε είναι ένα μέρος ντίζελ που έχει χάσει τα ελαφριά του στοιχεία στην ατμόσφαιρα (<C21) Το ίδιο φαίνεται και στο **γράφημα 5.5** το οποίο απεικονίζει τη συνολική συγκέντρωση των κ-αλκανίων ανάλογα με το χρόνο.

Ο **πίνακας 5.8** παρουσιάζει χαρακτηριστικούς δείκτες των κ-αλκανίων. Παρατηρείται ότι το σύνολο των κ-αλκανίων με μονό αριθμό είναι μεγαλύτερο από το σύνολο των κ-αλκανίων με ζυγό αριθμό ανθράκων. Αυτό συμβαίνει στις αστικές περιοχές ειδικά τους καλοκαιρινούς μήνες και είναι γνωστό με το όνομα ‘ συστατικά κεριά των φυτών ’ (‘plant wax components’). Ο δείκτης CPI κυμαίνεται από 1,4819 έως 2,1202 πράγμα συνηθισμένο στις αστικές περιοχές[41]. Παρατηρείται επίσης ότι το ποσοστό %WNA στα δείγματα της περιοχής της Δημοτικής Αγορά κυμαίνεται από 21%-

41%, ποσοστό που υποδεικνύει την συνεισφορά κ-αλκανίων που παρήχθησαν από ζωντανούς οργανισμούς, κυρίως φυτά.

Η ύπαρξη έστω και μικρών συγκεντρώσεων *φυτανίου και πριστανίου* στα δείγματα υποδηλώνει ότι έχουν πετρελαϊκή προέλευση (**πίνακας 5.9).** Οι λόγοι Pr/Phy σε όλα τα δείγματα εκτός του AG5 είναι στα όρια 0.7-1.5 που δηλώνει ότι υπάρχουν υπολείμματα άκαυστου πετρελαίου[42].

Άρα, οι κύριες πηγές κ-αλκανίων στα δείγματα της Πλατείας της Δημοτικής Αγοράς φαίνεται να είναι με ελάσσονα σειρά ατμοί λιπαντικών ελαίων, καυσαέρια ντίζελ, υπολείμματα άκαυστου πετρελαίου και φυτά.

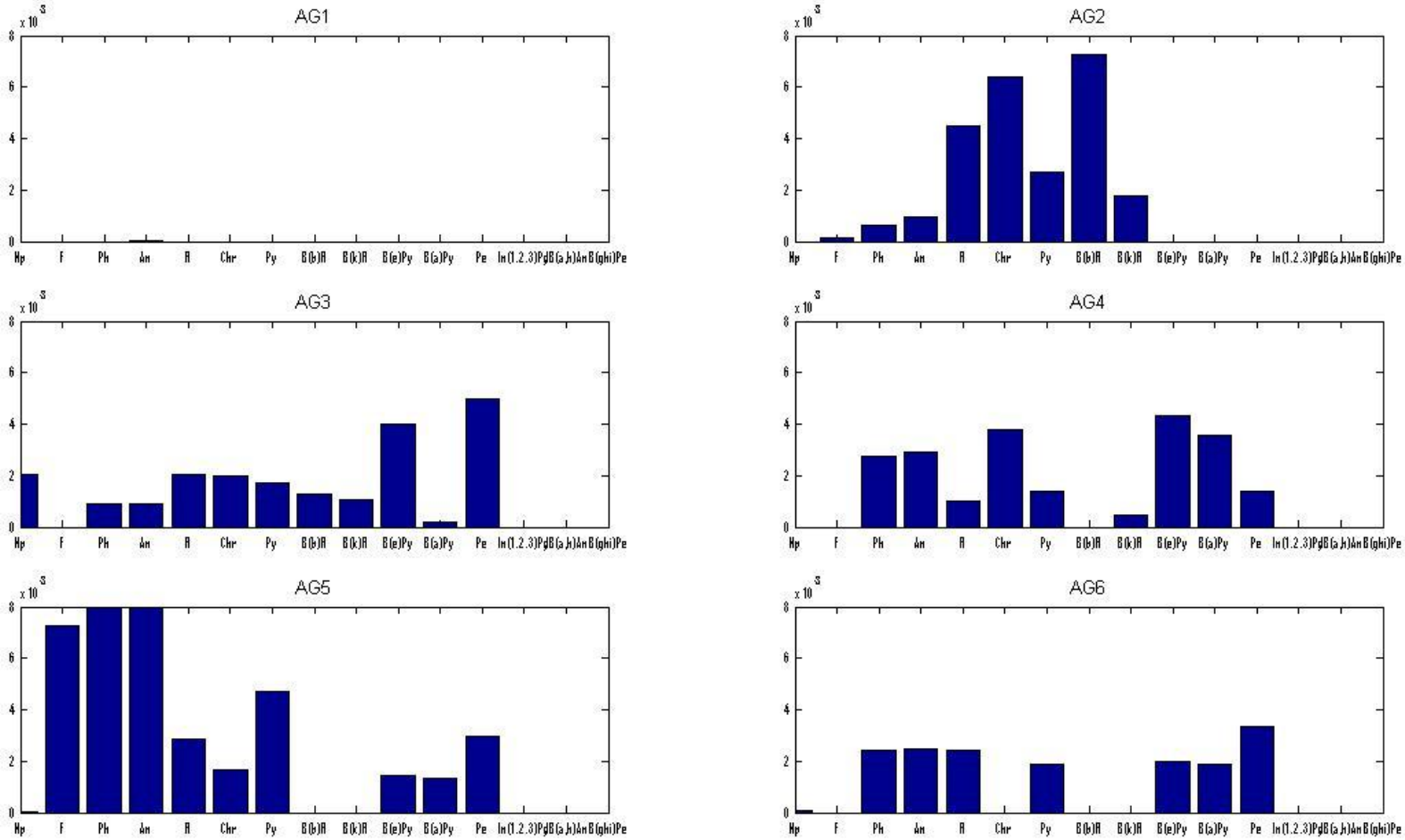
**Πίνακας 5.5:**Δείκτες προέλευσης ΠΑΥ στα δείγματα της Πλατείας της Δημοτικής Αγοράς

| **δείκτες** | **AG1** | **AG2** | **AG3** | **AG4** | **AG5** | **AG6** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ph/An** | 0,00 | 0,62 | 1,00 | 0,94 | 0,96 | 0,96 |
| **Fl/Py** | 0,00 | 1,66 | 1,17 | 0,72 | 0,60 | 1,28 |
| **An** | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,06 | 0,00 |
| **Fl/(Fl+Pyrene)** | 0,00 | 0,62 | 0,54 | 0,41 | 0,37 | 0,56 |
| **I(1,2,3)Py/( I(1,2,3)Py +B(ghi)P)** | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| **B(ghi)P** | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| **I(1,2,3)Py** | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| **B(a)P/ B(ghi)Pe** | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| **B(e)P/Benzo(a)P** | 0,00 | 0,00 | 21,12 | 1,22 | 1,10 | 1,06 |

**Πίνακας 5.6:** Κατανομή αριθμού αρωματικών δακτυλίων στα δείγματα της Πλατείας Αγοράς

| **αριθμός δακτυλίων /όνομα δειγματός** | **AG1** | **AG2** | **AG3** | **AG4** | **AG5** | **AG6** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **2** | 0% | 0% | 9,7% | 0,00% | 0,02% | 0,6% |
| **3** | 7,0% | 100% | 8,4% | 26,1% | 89,7% | 29,8% |
| **4** | 29,4% | 0% | 0,3% | 10,9% | 5,2% | 26,2% |
| **5** | 63,4% | 0% | 64,0% | 62,9% | 5,1% | 41,1% |
| **6** | 0,0% | 0% | 0,0% | 0,0% | 0,0% | 0,0% |
| **7** | 0,0% | 0% | 0,0% | 0,0% | 0,0% | 0,0% |
| sum | 100% | 100% | 82,5 | 100% | 100% | 97,6% |

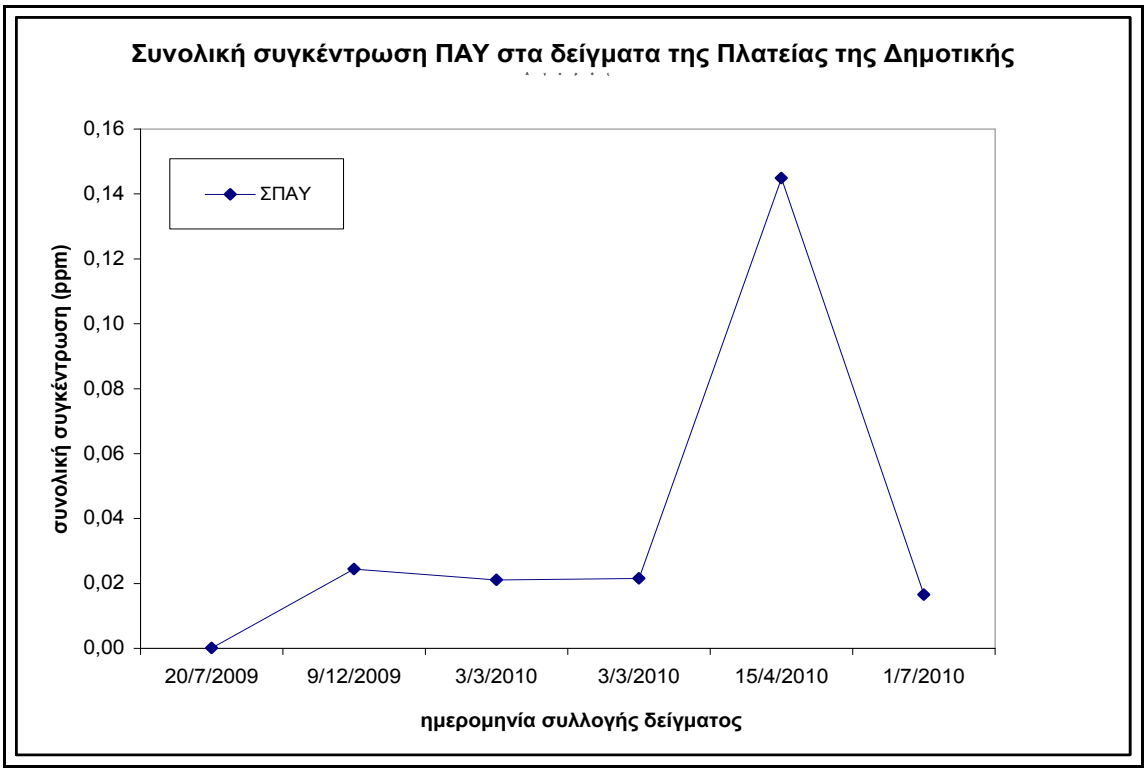
**Γράφημα 5.2:** Συγκεντρώσεις (ppm) ΠΑΥ στα δείγματα της Πλατείας της Δημοτικής Αγοράς



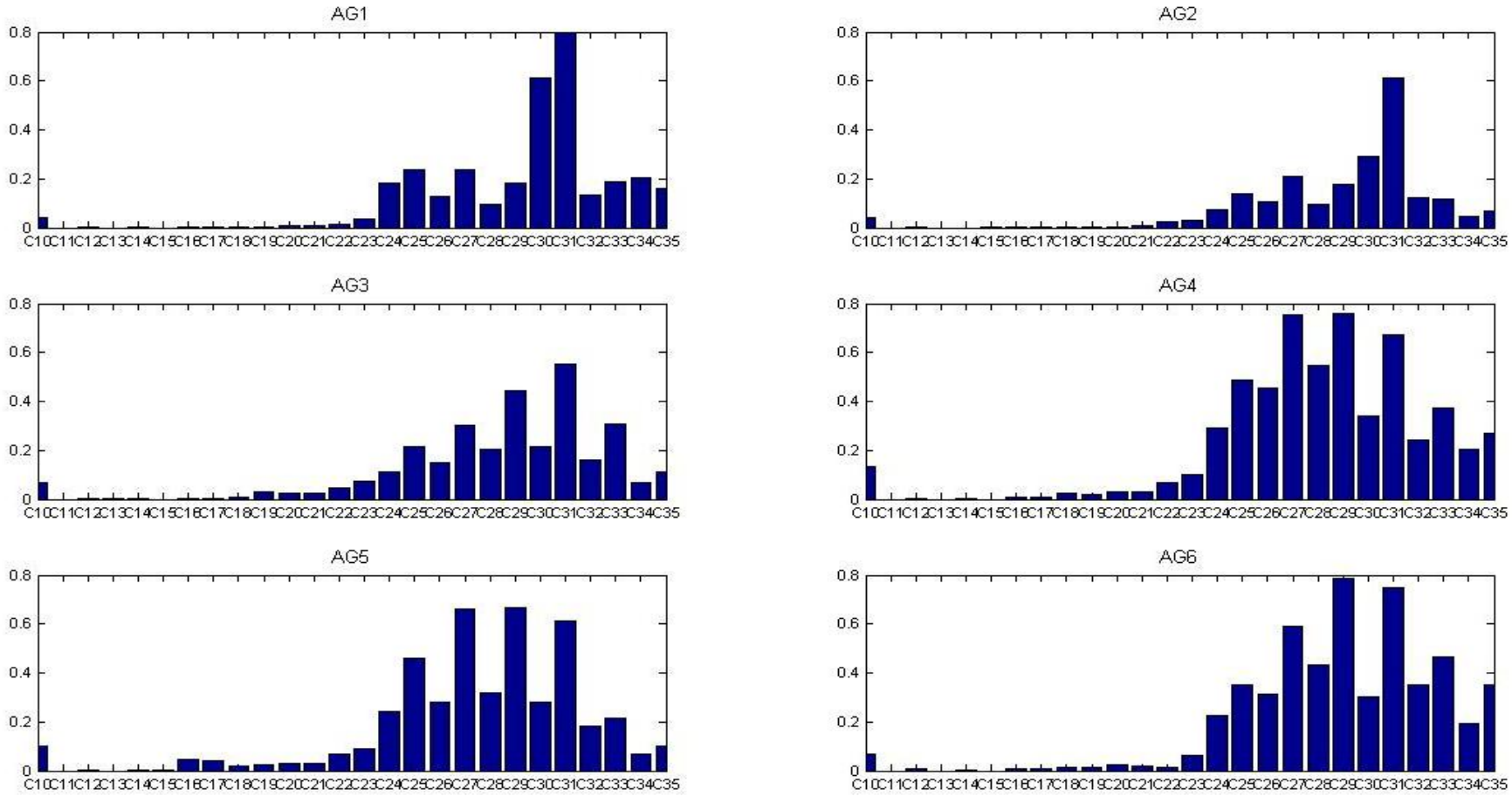
**Πίνακας 5.7:** COMPAHs και CANPAHs στα δείγματα της Πλατείας της Δημοτικής Αγοράς

| | AG1 | AG2 | AG3 | AG4 | AG5 | AG6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **(COMPAHs/ΣΠΑΥ) *100** | 0,0 | 93,0 | 58,2 | 67,4 | 8,3 | 49,5 |
| **(CANPAHs/ΣΠΑΥ) *100** | 0,0 | 37,2 | 12,1 | 18,6 | 0,9 | 11,3 |

**Γράφημα 5.3:** Συνολική συγκέντρωση (ppm) ΠΑΥ στα δείγματα της Πλατείας Δημοτικής Αγοράς ανάλογα με το χρόνο



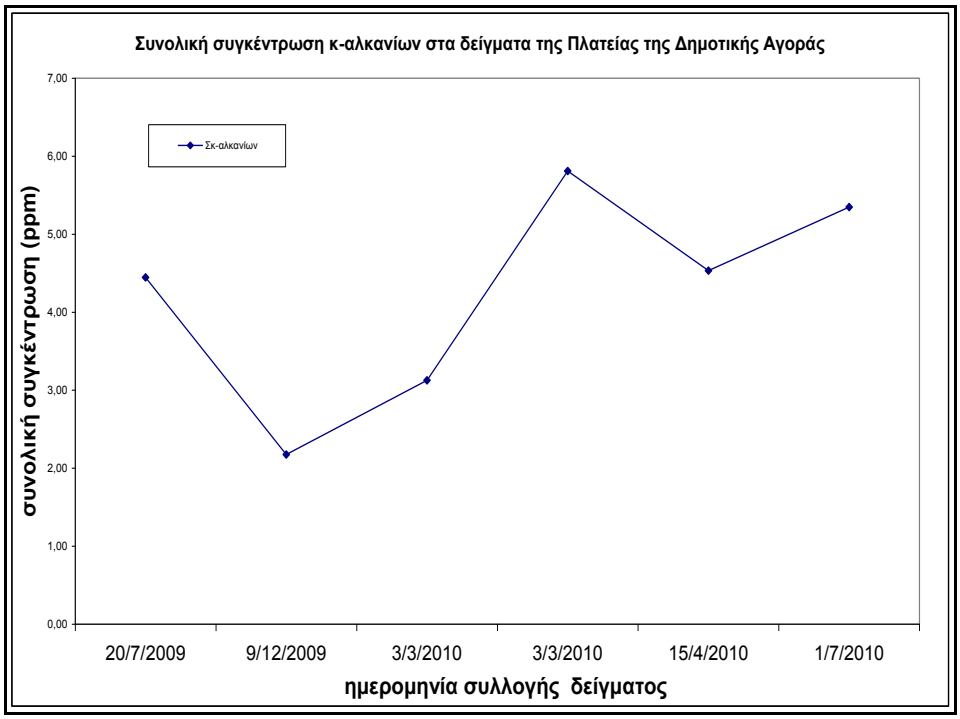
**Γράφημα 5.4:** Συγκεντρώσεις (ppm) των κ-αλκάνια στα δείγματα στην Πλατεία της Δημοτικής Αγοράς



**Πίνακας 5.8:** Χαρακτηριστικοί δείκτες των κ-αλκανίων των δειγμάτων Πλατείας Δημοτικής Αγοράς

| | AG1 | AG2 | AG3 | AG4 | AG5 | AG6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **ΣCeven** | 1,42 | 0,80 | 1,07 | 2,34 | 1,63 | 1,96 |
| **ΣCodd** | 3,02 | 1,36 | 2,06 | 3,47 | 2,90 | 3,39 |
| **C17/Pr** | 1,12 | 0,22 | 2,09 | 1,86 | 2,59 | 3,56 |
| **C18/Phy** | 3,30 | 0,14 | 1,81 | 0,20 | 8,41 | 3,16 |
| **CPI=ΣCodd/ΣCeven** | 2,12 | 1,69 | 1,93 | 1,48 | 1,78 | 1,73 |
| **CPI 25-33** | 2,89 | 2,04 | 2,49 | 1,92 | 2,48 | 2,10 |
| **%WNA=ΣWNA/ΣCi** | 41% | 28% | 32% | 21% | 31% | 25% |

**Γράφημα 5.5:** Συνολική συγκέντρωση (ppm) κ-αλκανίων στα δείγματα της πλατείας Δημοτικής Αγοράς ανάλογα με το χρόνο




**Πίνακας 5.9:** Συγκεντρώσεις (ppm) Pr, Phy και DBT στα δείγματα της Πλατείας της Δημοτικής Αγοράς

| | AG1 | AG2 | AG3 | AG4 | AG5 | AG6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Pr** | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,02 | 0,00 |
| **Phy** | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,00 |
| **Pr/Phy** | 1,38 | 0,51 | 0,43 | 0,04 | 6,36 | 0,44 |
| **DBT** | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,00 |

### *5.3.2 Δείγματα Πλατείας 1866*

Στην Πλατεία 1866 συλλέχθηκαν 4 δείγματα στο διάστημα από 20/7/2009 έως 1/7/2010. Στο **γράφημα 5.6** παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ**.** Γενικά οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στην Πλατεία 1866 είναι μικρότερες σε σύγκριση με αυτές της πλατείας της Δημοτικής Αγοράς.

Ο **πίνακας 5.10** δείχνει ότι τα δείγματα της πλατείας 1866 προέρχονται από πυρογενείς πηγές επειδή όλοι οι λόγοι είναι Ph/An<10 και οι λόγοι Fl/Py<1. Τα B(ghi)Pe και I(1,2,3)Py έχουν μηδενικές συγκεντρώσεις που σημαίνει ότι δεν υπάρχει ρύπανση από ΠΑΥ. Τα δείγματα P66_1, P66_3 και P66_4 έχουν λόγο Fl/(Fl+Py)<0,5 που υποδηλώνει ως πηγή τα καυσαέρια βενζινομηχανών[20].

Στα δείγμα P66_1 έχει μεγάλο ποσοστό ΠΑΥ 5 δακτυλίων και η πιθανή προέλευση αυτών είναι καύση ξύλου, ενώ στο P66_3 έχουμε μεγάλο ποσοστό στους ΠΑΥ που έχουν 4 δακτυλίους με πιθανή πηγή προέλευσης μηχανές καύσης ντίζελ όπως φαίνεται στον **πίνακα 5.11.** Επίσης πρέπει να σημειωθεί ότι και στην Πλατεία 1866 θα έπρεπε να έχουμε την συμβολή της καύσης βενζίνης, επειδή όμως το ναφθαλένιο είναι πτητικό παρουσιάζεται σε μικρές συγκεντρώσεις στα δείγματα.

Στα δείγματα της Πλατείας 1866 το ποσοστό των COMPAHs είναι πολύ μεγάλο ενώ αντίθετα των CANPAHs μηδενικό όπως παρατίθενται στον **πίνακα 5.12**.

Η συνολική συγκέντρωση των ΠΑΥ αυξάνεται με το χρόνο όπως φαίνεται στο **γράφημα 5.7** με μια τάση μείωσης κατά τη χειμερινή περίοδο**.**

Στο **γράφημα 5.8** παρατηρείται ότι η κατανομή των κ-αλκανίων των δειγμάτων της Πλατείας 1866 είναι παρόμοια με αυτήν της Πλατείας της Δημοτικής Αγοράς. Επίσης, οι συγκεντρώσεις κ-αλκανίων είναι μικρότερες από εκείνες των δειγμάτων της Πλατείας της Δημοτικής Αγοράς. Οι συγκεντρώσεις κ-αλκανίων από C20-C30 προέρχονται είτε από ατμούς λιπαντικών ελαίων είτε από ένα μέρος ντίζελ που έχει χάσει τα ελαφριά του στοιχεία στην ατμόσφαιρα. Η συνολική συγκέντρωση των κ-αλκανίων αυξάνεται με το χρόνο όπως φαίνεται στο **γράφημα 5.9** με μια μικρή μείωση κατά τους χειμερινούς μήνες.

Παρατηρείται ότι ο συνολικός αριθμός των μονών κ-αλκανίων είναι μεγαλύτερος από το συνολικό αριθμό των ζυγών κ-αλκανίων (**πίνακας 5.13**), πράγμα το οποίο υποδηλώνει ότι οι συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων πιθανά προέρχονται από έλαια- κεριά

φυτών ή φύλλων. Σε αυτό το συμπέρασμα συμβάλλουν και τα ποσοστά WNA που κυμαίνονται από 35%-56%. Ο δείκτης CPI στα δείγματα της πλατείας 1866 δείχνει ότι είναι μια αστική περιοχή.

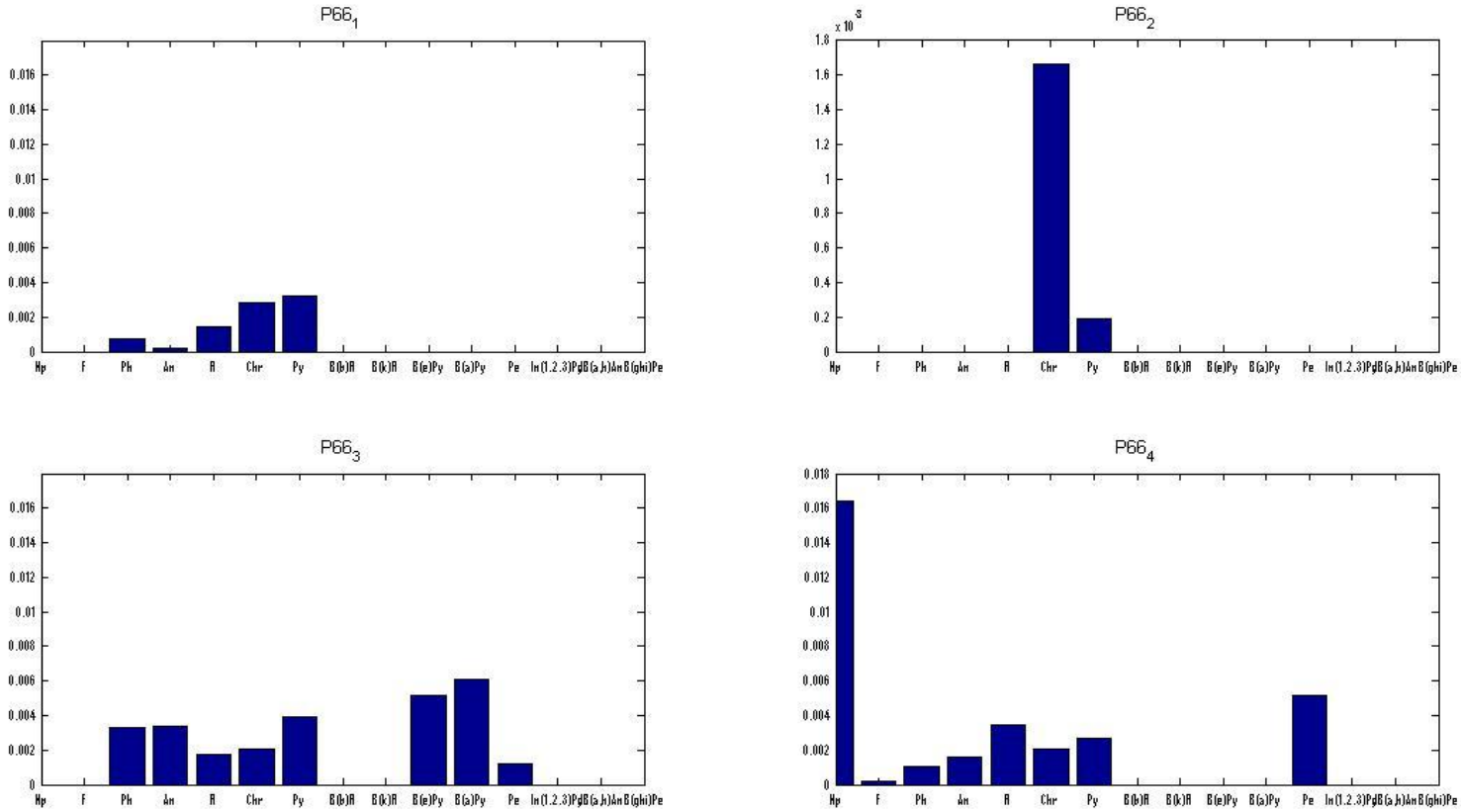
Σε αυτά τα δείγματα υπάρχουν συγκεντρώσεις φυτανίου και πριστανίου, όπως παρουσιάζεται στον **πίνακα 5.14**, ένδειξη ότι τα δείγματα έχουν πετρελαϊκή προέλευση. Στο δείγμα P66_4 ο λόγος Pr/Phy=0,9 υποδηλώνει την παρουσία άκαυστων υδρογονανθράκων.

Συμπερασματικά, οι κύριες πήγες των ΠΑΥ στην Πλατεία 1866 φαίνεται να είναι καυσαέρια βενζίνης και ντίζελ, καύση ξύλου, ενώ των κ-αλκανίων ατμοί λιπαντικών ελαίων, καυσαέρια ντίζελ και κεριά φυτών.

**Πίνακας 5.10:** Δείκτες προέλευσης ΠΑΥ στα δείγματα της Πλατείας 1866

| **δείκτες** | **P66_1** | **P66_2** | **P66_3** | **P66_4** |
|---|---|---|---|---|
| **Ph/An** | 3,36 | 0,00 | 0,97 | 0,67 |
| **Fl/Py** | 0,45 | 0,00 | 0,44 | 1,28 |
| **An** | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| **Fl/(Fl+Py)** | 0,31 | 0,00 | 0,31 | 0,56 |
| **I(1,2,3)Py/(In(1.2.3)Py+B(ghi)Pe)** | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| **B(ghi)Pe** | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| **I(1,2,3)Py** | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| **B(a)P/ B(ghi)Pe** | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| **B(a)P/B(e)P** | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |

**Γράφημα 5.6:** Συγκεντρώσεις (ppm) των ΠΑΥ στην Πλατεία 1866



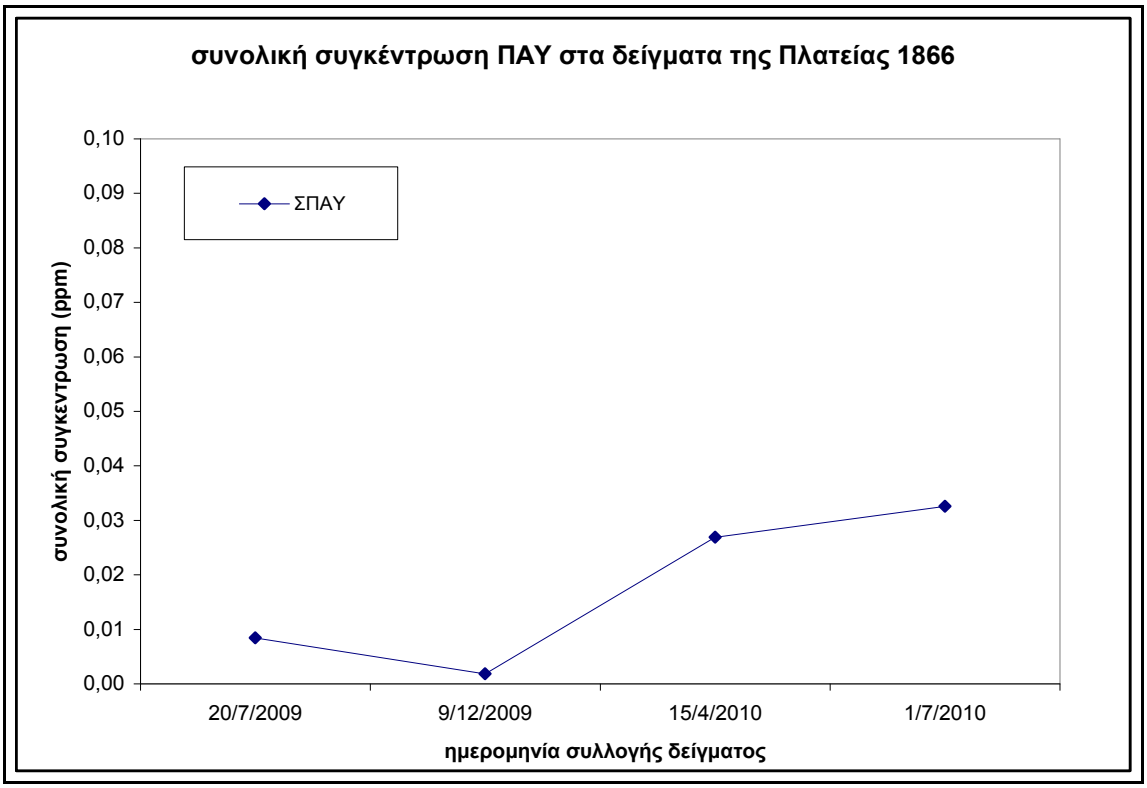
**Πίνακας 5.11:** Κατανομή αριθμού αρωματικών δακτυλίων ΠΑΥ στα δείγματα της Πλατείας 1866

| αριθμός δακτυλίων /όνομα δείγματος | P66_1 | P66_2 | P66_3 | P66_4 |
|---|---|---|---|---|
| **2** | 0,0% | 0,0% | 0,0% | 25,4% |
| **3** | 10,8% | 0,0% | 22,9% | 4,3% |
| **4** | 55,7% | 1,2% | 19,6% | 9,5% |
| **5** | 33,5% | 10,7% | 50,1% | 11,1% |
| **6** | 0,0% | 0,0% | 0,0% | 0,0% |
| sum | 100% | 11,9% | 92,6% | 50,2% |

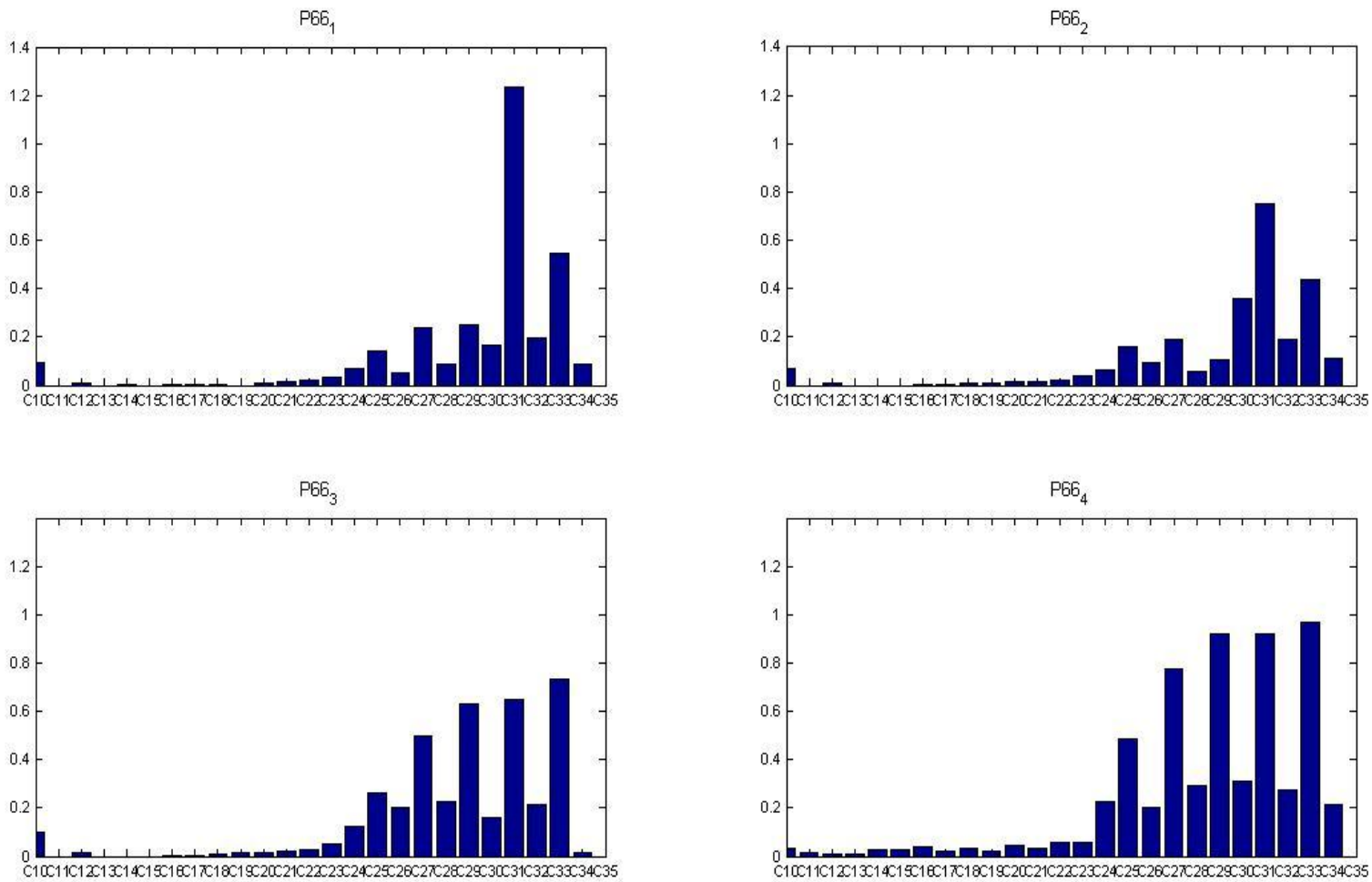
**Πίνακας 5.12:** COMPAHs και CANPAHs στα δείγματα της Πλατείας 1866

| | P66_1 | P66_2 | P66_3 | P66_4 |
|---|---|---|---|---|
| **(COMPAHs/ΣΠΑΥ) *100** | 89,2 | 100,0 | 70,7 | 25,1 |
| **(CANPAHs/ΣΠΑΥ) *100** | 0,0 | 0,0 | 22,7 | 0,0 |

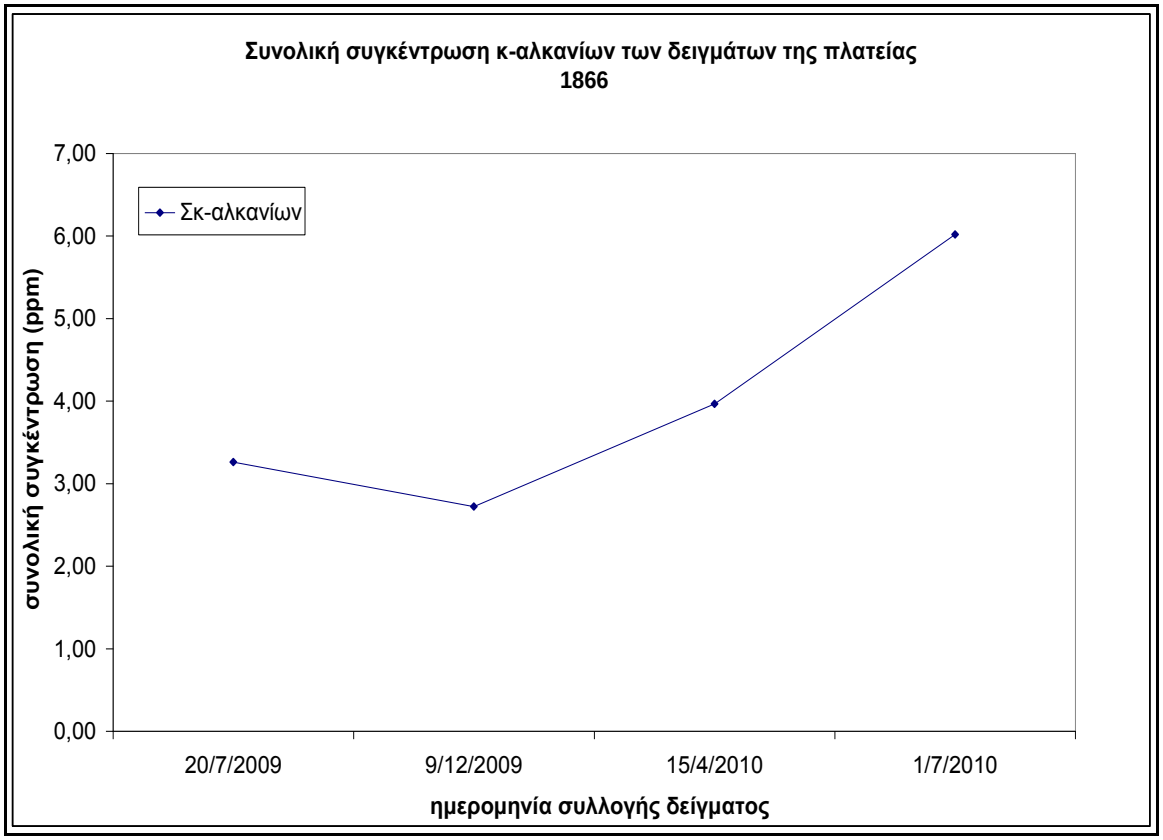
**Γράφημα 5.7:** Συνολική συγκέντρωση (ppm) στα δείγματα της Πλατείας 1866



**Γράφημα 5.8:** Συγκεντρώσεις (ppm) κ-αλκανίων στα δείγματα της Πλατείας1866



**Γράφημα 5.9:** Συνολική συγκέντρωση (ppm) κ-αλκανίων των δειγμάτων της Πλατείας 1866




**Πίνακας 5.13:** Χαρακτηριστικοί δείκτες κ-αλκανίων στα δείγματα της Πλατείας 1866

| | **P66_1** | **P66_2** | **P66_3** | **P66_4** |
|---|---|---|---|---|
| **ΣCeven** | 0,80 | 1,01 | 1,10 | 1,76 |
| **ΣCodd** | 2,46 | 1,71 | 2,87 | 4,25 |
| **C17/Pr** | 0,00 | 2,60 | 0,00 | 1,36 |
| **C18/Phy** | 0,00 | 0,84 | 4,21 | 1,88 |
| **CPI=ΣCodd/ΣCeven** | 3,08 | 1,70 | 2,62 | 2,41 |
| **CPI 25-33** | 4,82 | 2,36 | 3,50 | 3,75 |
| **%WNA=ΣWNA/ΣCi** | 56% | 35% | 48% | 46% |

**Πίνακας 5.14:** Συγκεντρώσεις (ppm) Pr, Phy και DBT στα δείγματα της Πλατείας 1866

| | **P66_1** | **P66_2** | **P66_3** | **P66_4** |
|---|---|---|---|---|
| **Pr** | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,02 |
| **Phy** | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,02 |
| **Pr/Phy** | 0,00 | 0,08 | 0,00 | 0,91 |
| **DBT** | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |

### *5.3.3 Δείγματα περιοχής Δημοτικού Κήπου*

Δυο δείγματα συλλέχθηκαν στην περιοχή του Δημοτικού Κήπου, το Κ1 στις 3/3/2010 και το Κ2 στις 15/4/2010. Οι συνολικές απόλυτες συγκεντρώσεις των ΠΑΥ και των κ-αλκανίων είναι μικρότερες από αυτές των δειγμάτων της πλατείας της Δημοτικής Αγοράς άλλα και της Πλατείας 1866, όπως παρατηρείται στα **γραφήματα 5.10** και **5.11.**

Στο δείγμα Κ2 παρατηρείται από τον λόγο B(a)P/B(e)P πιθανή πηγή ρύπανσης ντιζελοκίνητα αυτοκίνητα (**πίνακας 5.15**). Στην κατανομή των δακτυλίων των ΠΑΥ στα δυο δείγματα οι ΠΑΥ κατά το μεγαλύτερο ποσοστό είναι 4 και 5 δακτυλίων που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πιθανή πηγή αυτών είναι μηχανές καύσης ντίζελ (**πίνακα 5.16**). Το δείγμα Κ1 έχει λόγο Fl/(Fl+Py)<0,5 που υποδηλώνει ως πηγή τα καυσαέρια βενζινομηχανών ενώ το δείγμα Κ2 έχει λόγο Fl/(Fl+Py)>0,5 που υποδηλώνει ως πηγή καυσαέρια ντιζελομηχανών.

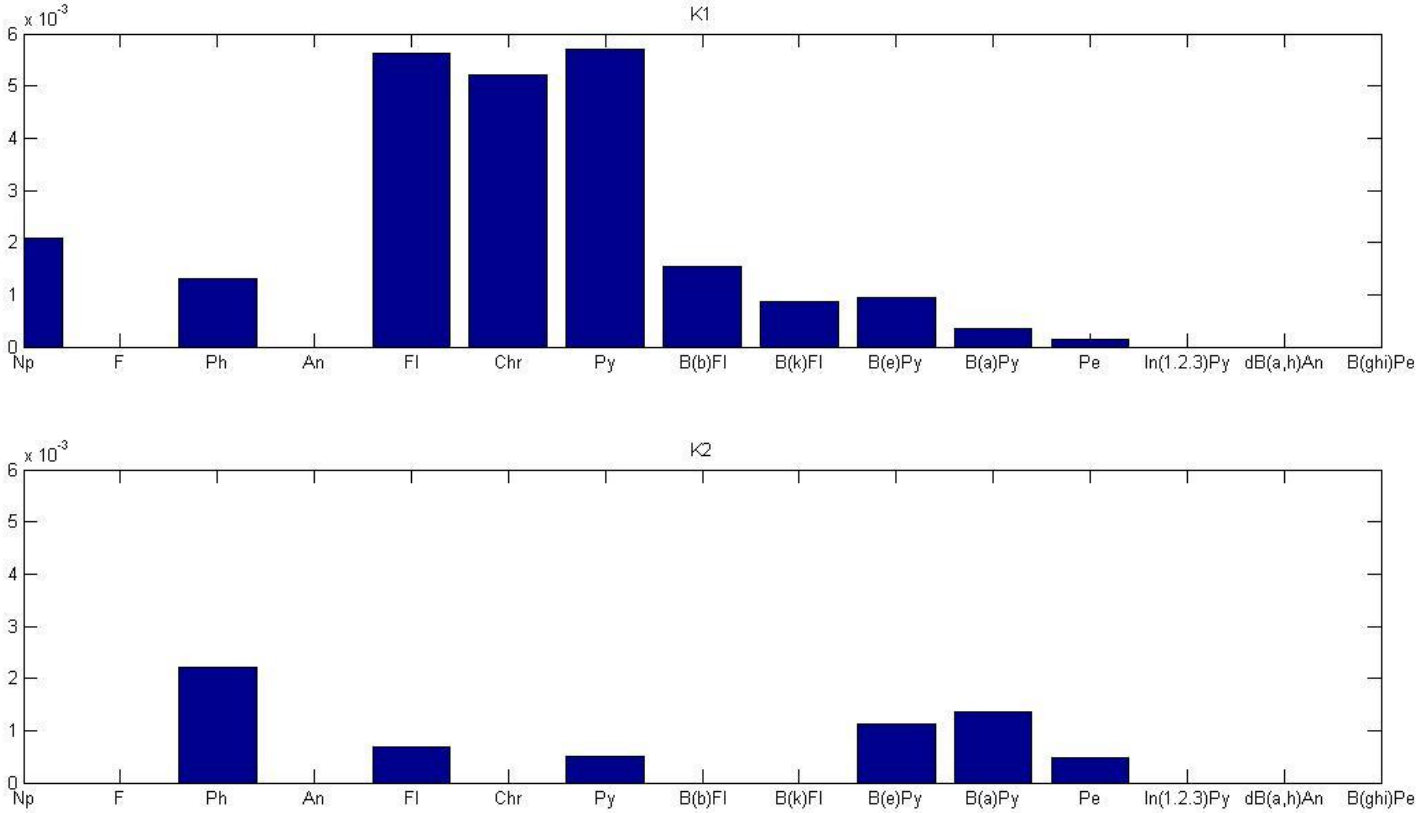
Μεγαλύτερο είναι το ποσοστό των COMPAH σε σχέση με αυτό των καρκινογόνων CANPAH (**πίνακας 5.17**).

Οι συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων στην περιοχή του Δημοτικού Κήπου παρουσιάζουν μεγαλύτερο ποσοστό σε μονά αλκάνια, όπως φαίνεται στο **γράφημα 5.**11. Ο αριθμός CPI>1, ο δείκτης $CPI_{25-33}$ (που κυμαίνεται μεταξύ των αριθμών 6 έως 13) και ο δείκτης WNA (που στο Κ1 ισούται με 63% και στο Κ2 με 68%) (**πίνακας 5.18**) υποδηλώνουν ότι τα κ-αλκάνια προέρχονται από κεριά ή έλαια φυτών πρόσφατα εναποθετημένα και αναλλοίωτα[43]. Τα C30 και C31 είναι δυο κ-αλκάνια που απαντώνται και στα φυτά. Ο δείκτης CPI δείχνει ότι η περιοχή μπορεί να χαρακτηριστεί και ως προαστιακή περιοχή, πράγμα που συμβαδίζει με το ότι στην περιοχή του Δημοτικού Κήπου υπάρχουν πολλά φυτά και δέντρα.

Στα δείγματα του Δημοτικού Κήπου υπάρχουν μικρότερες συγκεντρώσεις φυτανίου και πριστανίου συγκριτικά με αυτές των δειγμάτων της Πλατείας της Δημοτικής Αγοράς και της Πλατείας 1866 (**πίνακας 5.19**), πράγμα το οποίο δείχνει ότι ο Δημοτικός Κήπος έχει ρύπανση από ρύπους πετρελαϊκής προέλευσης.

Άρα στην περιοχή του Δημοτικού Κήπου η κύρια πηγή προέλευσης των ΠΑΥ είναι τα ντιζελοκίνητα αυτοκίνητα ενώ των κ-αλκανίων είναι τα φυτικά κεριά.

**Γράφημα 5.10:** Συγκεντρώσεις (ppm) των ΠΑΥ στα δείγματα της περιοχής του Δημοτικού Κήπου



**Πίνακας 5.15:** Δείκτες προέλευσης ΠΑΥ στα δείγματα του Δημοτικού Κήπου

| **δείκτες** | **K1** | **K2** |
|---|---|---|
| **Ph/An** | - | - |
| **Fl/Py** | 0,99 | 1,35 |
| **An** | 0,00 | 0,00 |
| **Fl/(Fl+Py)** | 0,50 | 0,57 |
| **I(1,2,3)Py/(In(1.2.3)Py+B(ghi)Pe)** | - | - |
| **B(ghi)Pe** | 0,00 | 0,00 |
| **I(1,2,3)Py** | 0,00 | 0,00 |
| **B(a)P/ B(ghi)Pe** | - | - |
| **B(a)P/B(e)P** | 0,36 | 1,20 |

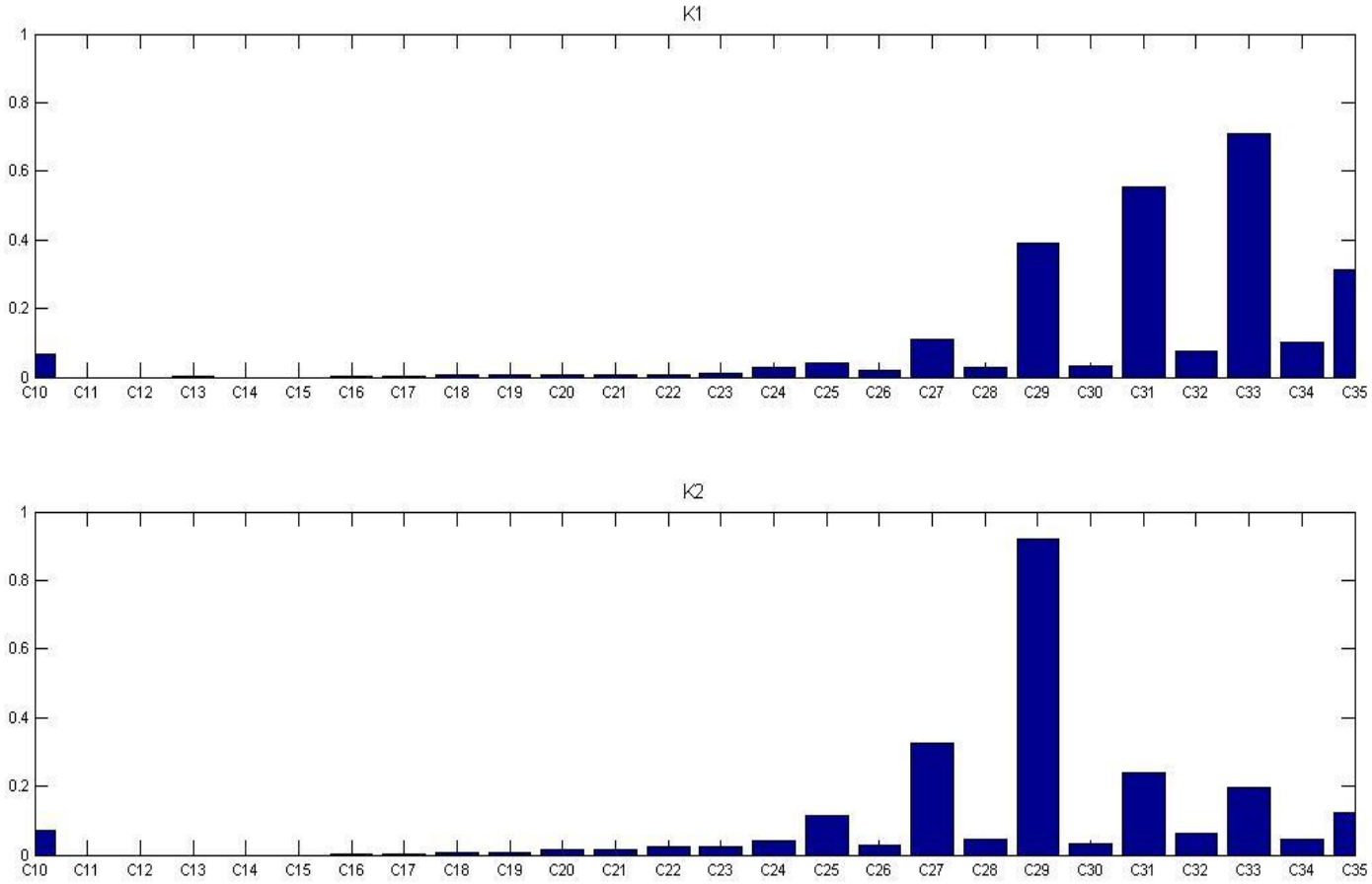
**Πίνακας 5.16:** Κατανομή αριθμού αρωματικών δακτυλίων ΠΑΥ στα δείγματα του Δημοτικού Κήπου

| **αριθμός δακτυλίων/ όνομα δειγματός** | **K1** | **K2** |
|---|---|---|
| **2** | 8,8% | 0,0% |
| **3** | 5,5% | 34,7% |
| **4** | 47,6% | 18,8% |
| **5** | 37,5% | 38,9% |
| **6** | 0,0% | 0,0% |
| **sum** | 99,4% | 92,3% |

**Πίνακας 5.17:** COMPAHs και CAMPAHs στα δείγματα του Δημοτικού Κήπου

| | **K1** | **K2** |
|---|---|---|
| **(COMPAHs/ΣΠΑΥ) *100** | 85,1 | 57,7 |
| **(CANPAHs/ΣΠΑΥ) *100** | 11,6 | 21,2 |

**Γράφημα 5.11:** Συγκεντρώσεις (ppm) κ-αλκανίων στην περιοχή του Δημοτικού Κήπου



**Πίνακας 5.18: :** Χαρακτηριστικοί δείκτες κ-αλκανίων στα δείγματα της περιοχής του Δημοτικού Κήπου

| | **K1** | **K2** |
|---|---|---|
| **ΣCeven** | 0,37 | 0,38 |
| **ΣCodd** | 2,14 | 1,97 |
| **C17/Pr** | 4,04 | 25,37 |
| **C18/Phy** | 2,26 | 1,42 |
| **CPI=ΣCodd/ΣCeven** | 5,85 | 5,26 |
| **CPI 25-33** | 11,78 | 10,53 |
| **%WNA=ΣWNA/ΣCi** | 63% | 68% |

**Πίνακας 5.19:** Συγκεντρώσεις (ppm) Pr, Phy και DBT στα δείγματα του Δημοτικού Κήπου

| | **K1** | **K2** |
|---|---|---|
| **Pr** | 0,0008 | 0,0002 |
| **Phy** | 0,0025 | 0,0039 |
| **Pr/Phy** | 0.2992 | 0.0427 |
| **DBT** | 0,0000 | 0,0000 |

### *5.3.4 Δείγματα της περιοχής του Παλιού Λιμανιού*

Στην περιοχή του Παλιού Λιμανιού συλλέχθηκαν 3 δείγματα**,** τα οποία περιέχουν πάρα πολύ μικρές συγκεντρώσεις ΠΑΥ σε σχέση με τα δείγματα της Πλατείας της Δημοτικής Αγοράς και της Πλατείας 1866 (**γράφημα 5.12)**. Τα δείγματα PL1 και PL2 έχουν λόγο Fl/(Fl+Py)<0,5 που υποδηλώνει ως πηγή τα καυσαέρια βενζινομηχανών[20]. Ο υπολογισμός των υπολοίπων δεικτών των ΠΑΥ (**πίνακας 5.20)** δεν οδηγεί σε κάποιο συμπέρασμα όσον αφορά την προέλευση τους**.**

Τα δείγματα PL1 και PL2 περιέχουν ΠΑΥ 3 και 4 δακτυλίων ενώ το PL3 2 δακτυλίων (**πίνακας 5.21**) που σημαίνει ότι πηγή προέλευσης αυτών είναι λιπαντικά και καυσαέρια αυτοκινήτων αντίστοιχα.

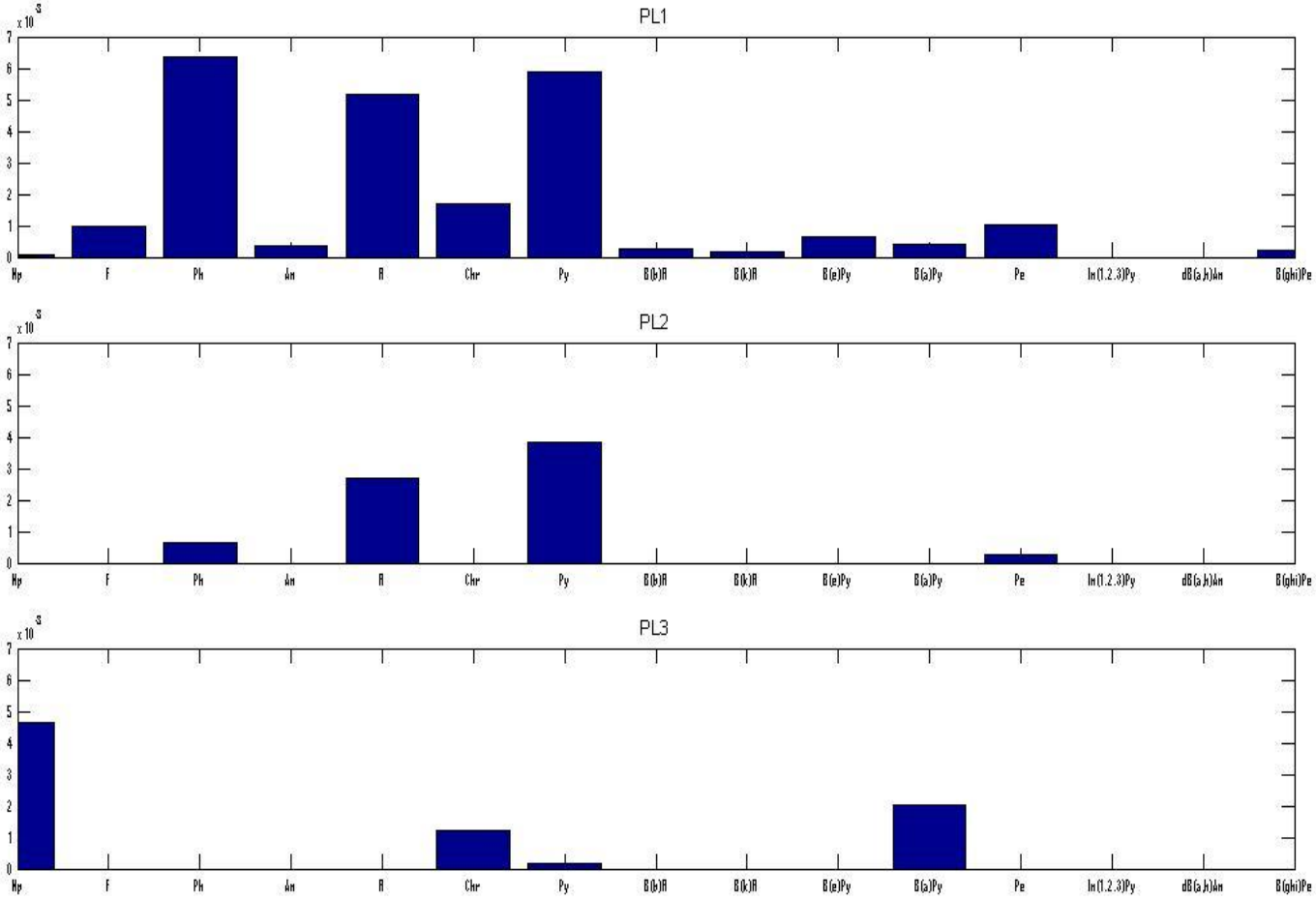
Το μεγαλύτερο ποσοστό των ΠΑΥ (**πίνακας 5.22**), που ανιχνεύθηκε, προέρχεται από καύση (COMPAH) ενώ τα δείγματα της περιοχής του Παλιού Λιμανιού δεν περιέχουν καθόλου ή σχεδόν καθόλου καρκινογόνους ΠΑΥ (CANPAH).

Το **γράφημα 5.13** δείχνει το προφίλ των κ-αλκανίων από το οποίο προκύπτει ότι πηγή ρύπανσης είναι καυσαέρια από ντιζελομηχανές που έχουν χάσει τα ελαφριά συστατικά τους, λιπαντικά αυτοκινήτων και φυτικών ελαίων επειδή ο συνολικός αριθμός των μονών κ-αλκανίων είναι μεγαλύτερος από αυτόν των ζυγών **(πίνακας 5.23).** Στα συγκεκριμένα δείγματα η συμβολή φυτικών ελαίων είναι πολύ μικρή σε ποσοστό, όπως φαίνεται από τον δείκτη WNA. Ο δείκτης CPI κυμαίνεται από 1-1,2 και η περιοχή του Παλιού Λιμανιού μπορεί να χαρακτηριστεί ως αστική. Ο λόγος Pr/Phy (**πίνακας 5.24**) στα δείγματα PL1 και PL3 επιβεβαιώνει τον δείκτη CPI. Τα κ-αλκάνια προέρχονται από ανθρωπογενείς πηγές, όπως καυσαέρια αυτοκίνητων, λεωφορείων, καθώς και κατάλοιπα ελαστικών λόγω τριβής ή αποδόμησης[44].

Τα δείγματα του Παλιού Λιμανιού έχουν υψηλή συγκέντρωση φυτανίου συγκριτικά με τα δείγματα των άλλων περιοχών, πράγμα το οποίο δείχνει την πετρελαϊκή προέλευση των ΠΑΥ.

Επομένως, οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ και των κ-αλκανίων προέρχονται από καυσαέρια αυτοκίνητων, λεωφορείων, καθώς και κατάλοιπα ελαστικών λόγω τριβής ή αποδόμησης.

**Γράφημα 5.12:** Συγκεντρώσεις (ppm) των ΠΑΥ στην περιοχή του Παλιού Λιμανιού



**Πίνακας 5.20:** Δείκτες προέλευσης ΠΑΥ στα δείγματα του Παλιού Λιμανιού

| δείκτες | PL1 | PL2 | PL3 |
|---|---|---|---|
| **Ph/An** | 17,84 | - | - |
| **Fl/Py** | 0,87 | 0,69 | 0 |
| **An** | 0,00035 | 0 | 0 |
| **Fl/(Fl+Py)** | 0,46 | 0,41 | 0 |
| **I(1,2,3)Py/(In(1.2.3)Py+B(ghi)Pe)** | 0 | - | - |
| **B(ghi)Pe** | 0,00023 | 0 | 0 |
| **I(1,2,3)Py** | 0 | 0 | 0 |
| **B(a)P/ B(ghi)Pe** | 1,79 | - | - |
| **B(a)P/B(e)P** | 0,63 | - | - |

**Πίνακας 5.21:** Κατανομή αριθμού αρωματικών δακτυλίων ΠΑΥ στα δείγματα του Παλιού Λιμανιού

| αριθμός δακτυλίων /όνομα δειγματός | PL1 | PL2 | PL3 |
|---|---|---|---|
| **2** | 0,3% | 0,00% | 28,6% |
| **3** | 23,2% | 6,8% | 0% |
| **4** | 33,3% | 70,3% | 1,0% |
| **5** | 12,7% | 3,0% | 19,9% |
| **6** | 0% | 0% | 0% |
| sum | 69,4% | 80,2% | 49,5% |

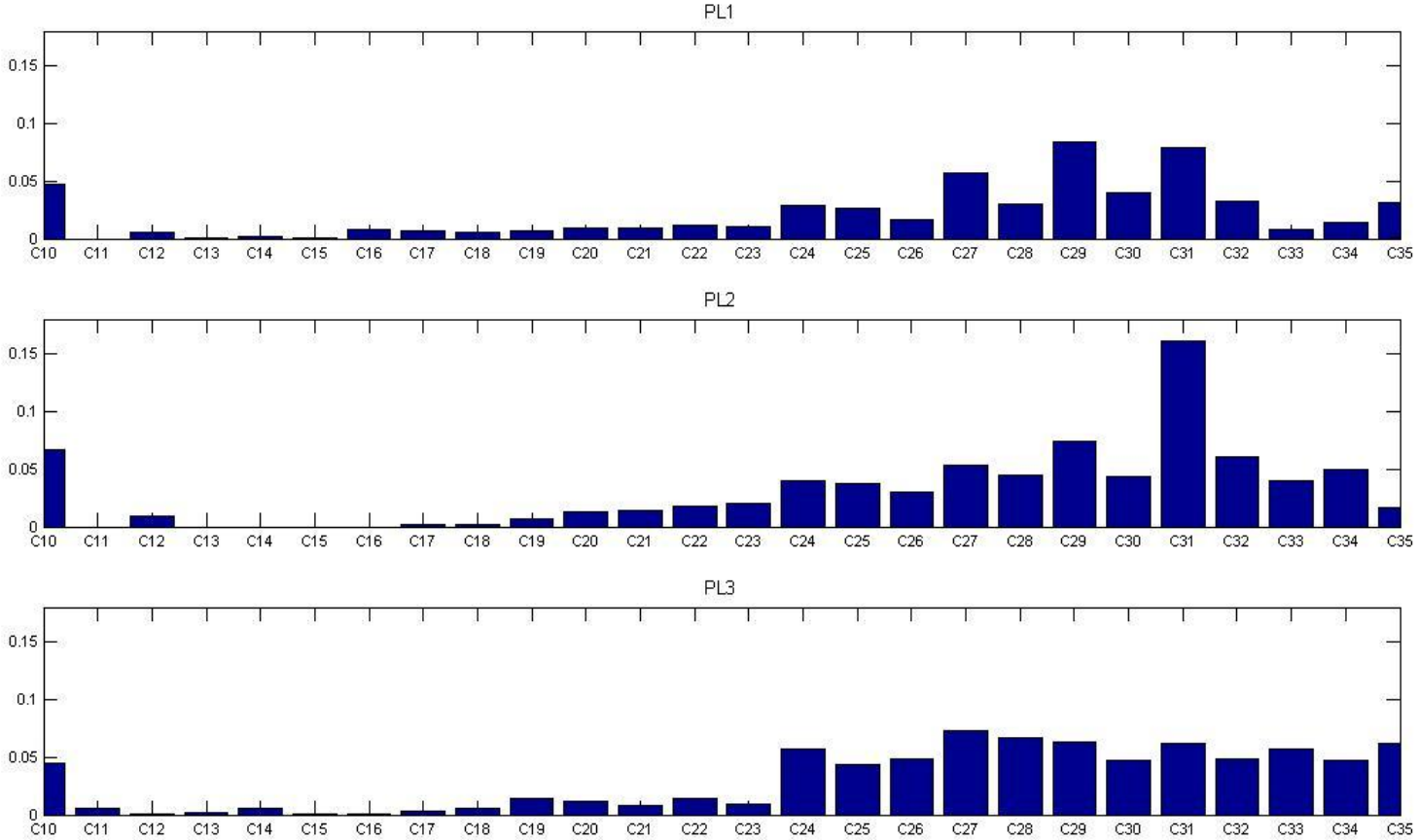
**Πίνακας 5.22:** COMPAHs και CAMPAHs στα δείγματα του Παλιού Λιμανιού

| | PL1 | PL2 | PL3 |
|---|---|---|---|
| **(COMPAHs/ΣΠΑΥ) *100** | 62,1 | 87,7 | 42,2 |
| **(CANPAHs/ΣΠΑΥ) *100** | 3,5 | 0,0 | 25,1 |

**Πίνακας 5.23:** Χαρακτηριστικοί δείκτες κ-αλκανίων στα δείγματα του Παλιού Λιμανιού

| | PL1 | PL2 | PL3 |
|---|---|---|---|
| **ΣCeven** | 0,25 | 0,38 | 0,40 |
| **ΣCodd** | 0,32 | 0,43 | 0,40 |
| **C17/Pr** | 1,35 | - | 3,27 |
| **C18/Phy** | 1,25 | 0,88 | 0,73 |
| **CPI=ΣCodd/ΣCeven** | 1,27 | 1,13 | 1,01 |
| **CPI 25-33** | 2.14 | 2.04 | 1.42 |
| **%WNA=ΣWNA/ΣCi** | 23% | 20% | 6% |

**Γράφημα 5.4:** Συγκεντρώσεις (ppm) κ-αλκανίων στην περιοχή του Παλιού Λιμανιού



**Πίνακας 5.24:** Συγκεντρώσεις Pr, Phy και DBT στα δείγματα του Παλιού Λιμανιού

| | **PL1** | **PL2** | **PL3** |
|---|---|---|---|
| **Pr** | 0,01 | 0,00 | 0,00 |
| **Phy** | 0,00 | 0,00 | 0,01 |
| **Pr/Phy** | 1,29 | 0,00 | 0,10 |
| **DBT** | 0,00 | 0,00 | 0,00 |

### *5.3.5 Δείγμα της περιοχής των Τάφων των Βενιζέλων και περιοχής Πολυτεχνείου Κρήτης*

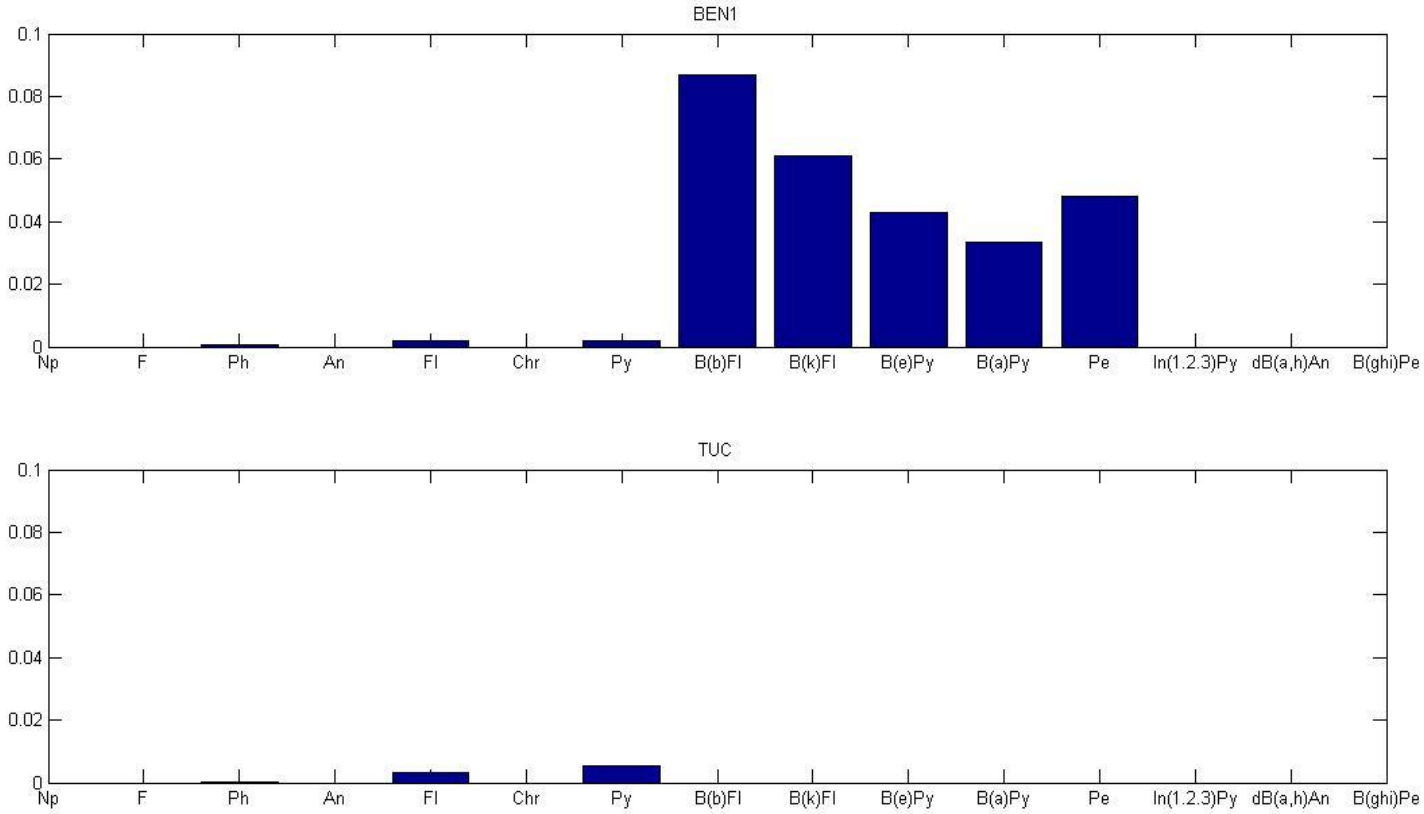
Τα δείγματα στην περιοχή των Τάφων του Βενιζέλου και του Πολυτεχνείου Κρήτης αν και συλλέχθηκαν με σκοπό να χρησιμοποιηθούν ως δείγματα αναφοράς, η ανάλυση τους στο GC-MS έδειξε ότι δε μπορούν να χρησιμοποιηθούν, καθώς περιέχουν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις ΠΑΥ και κ-αλκανίων.

Στο δείγμα της περιοχής των Ταφών των Βενιζέλων η συνολική συγκέντρωση των κ-αλκανίων είναι 10 φορές μεγαλύτερη από των άλλων δειγμάτων (**γράφημα 5.14**). Επίσης, δε φαίνεται να συνεισφέρουν σε αυτό τον αριθμό φυτικά έλαια καθώς ο δείκτης WNA ισούται με 6%. Στα προηγούμενα δείγματα ο συνολικός αριθμός των μονών κ-αλκανίων είναι μεγαλύτερος από αυτό των ζυγών, ενώ στο δείγμα της περιοχής των Τάφων των Βενιζέλων συμβαίνει το αντίθετο. Επίσης το προφίλ των κ-αλκανίων είναι πολύ διαφορετικό από εκείνο των προηγούμενων δειγμάτων. Η πιο πιθανή εξήγηση είναι ότι συλλέχθηκε και αναλύθηκε δείγμα σκόνης επιμολυσμένο με κηρούς πετρελαϊκής προέλευσης. Η συγκέντρωση του πριστανίου είναι πολύ υψηλή. συγκριτικά με αυτή των άλλων δειγμάτων. Το **Pr**, επίσης, παρουσιάζει υψηλή συγκέντρωση 0,0171ppm και το **Phy** 0,0046ppm, που υποδεικνύει την πετρελαϊκή προέλευση του δείγματος.

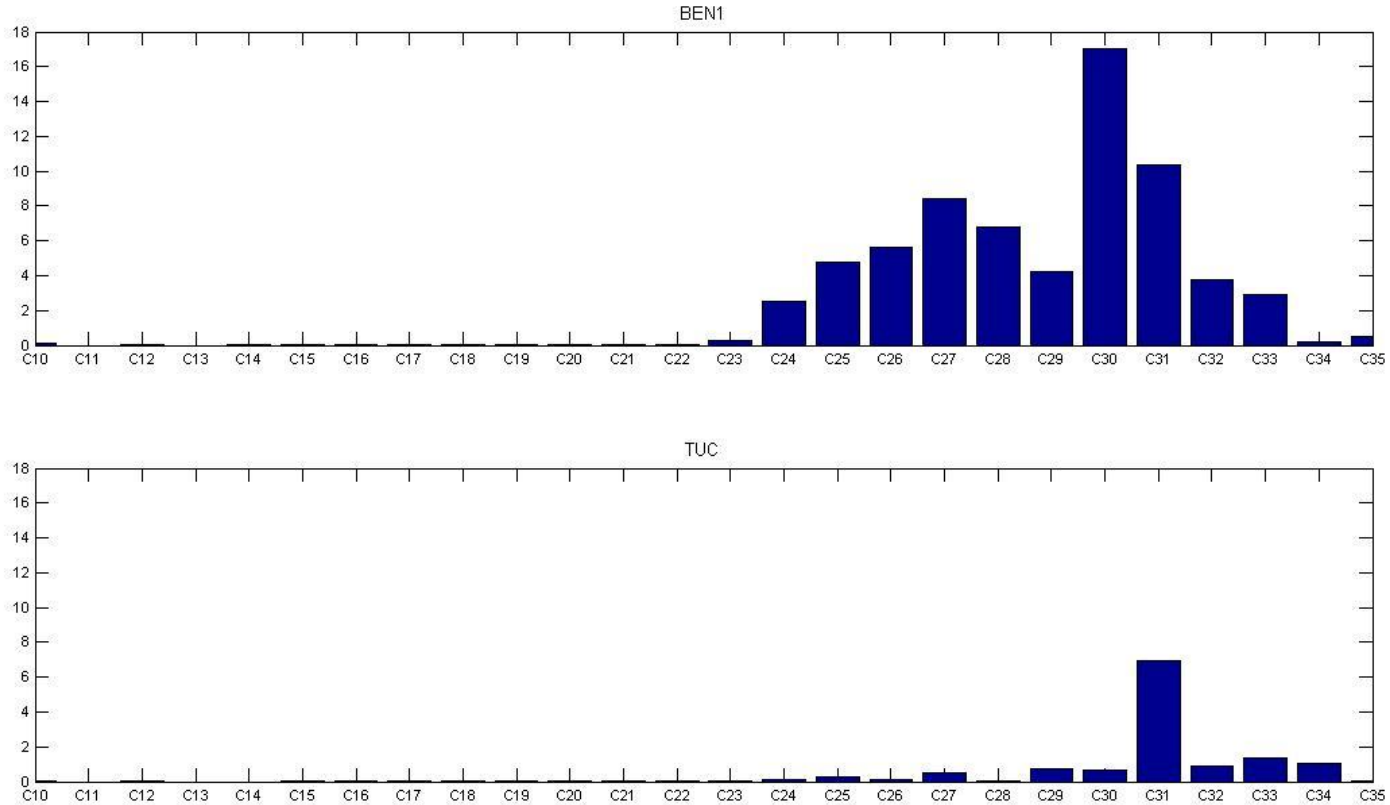
Το δείγμα του Πολυτεχνείου Κρήτης (**γράφημα 5.14**) περιέχει συγκεντρώσεις Fl και Py οι οποίες είναι στα ίδια επίπεδα με αυτές των άλλων δειγμάτων επομένως δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείγμα αναφοράς ελεύθερου από ρύπανση. Οι συγκεντρώσεις αυτές πιθανά να οφείλονται σε κατάλοιπα ελαστικών αυτοκινήτων λόγω τριβής. Ταυτόχρονα, δεν ανιχνεύθηκαν άλλοι ΠΑΥ ώστε να είναι δυνατός ο υπολογισμός

των δεικτών προέλευσης των ΠΑΥ. Οι συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων (**γράφημα 5.15**) φαίνεται να προέρχονται από φυτικά έλαια καθώς ο δείκτης WNA ισούται με 58%.

**Γράφημα 5.14:** Συγκεντρώσεις (ppm) ΠΑΥ από την περιοχή των Τάφων των Βενιζέλων και από την περιοχή του Πολυτεχνείου Κρήτης



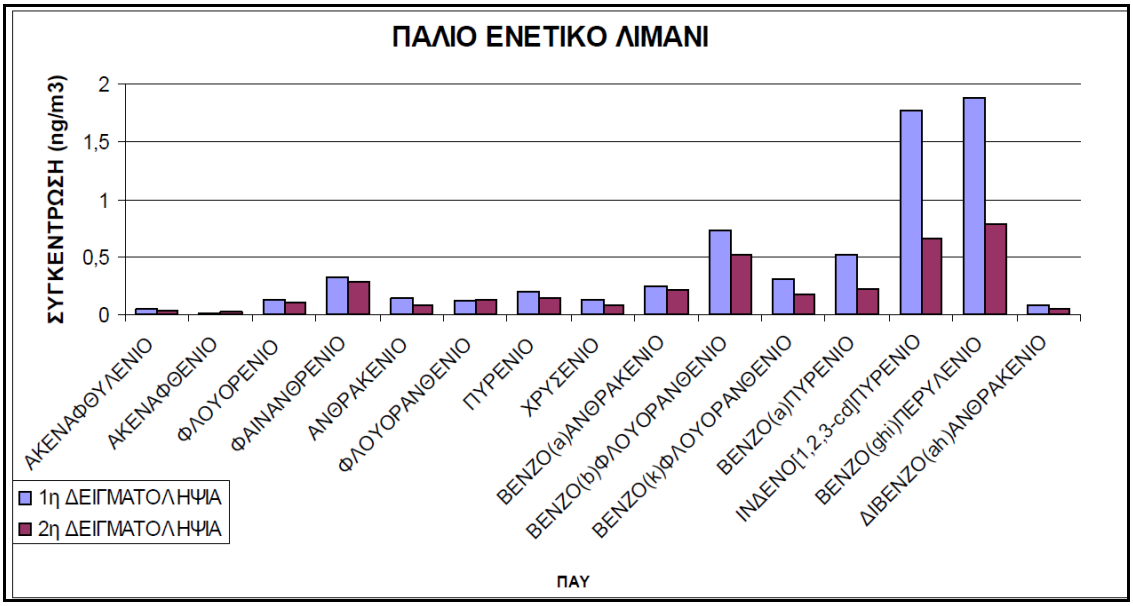
**Γράφημα 5.15:** Συγκεντρώσεις (ppm) κ-αλκανίων της περιοχής των Τάφων των Βενιζέλων και της περιοχής του Πολυτεχνείου Κρήτης



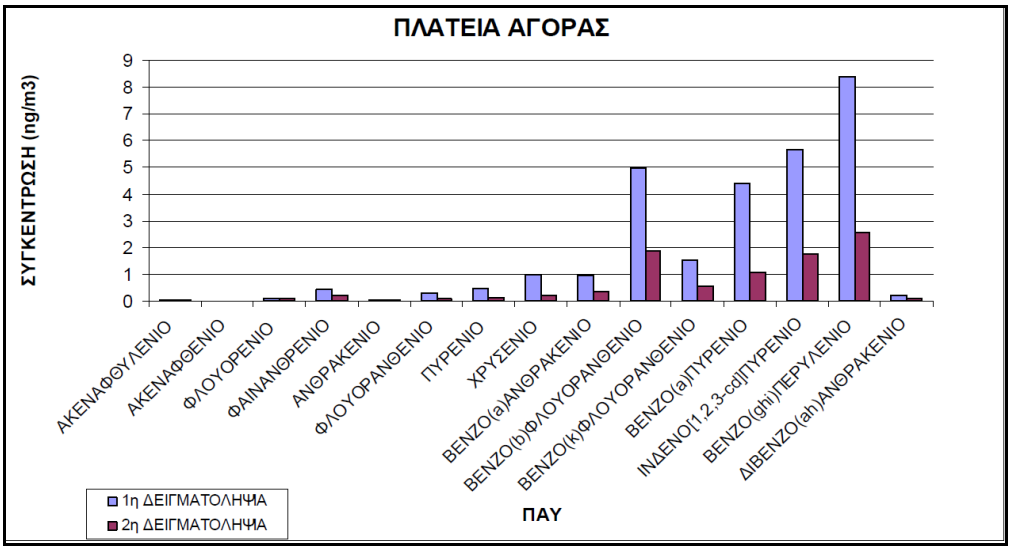
### 5.3.6 Σύγκριση αποτελεσμάτων

Στην σύγκριση που έγινε με τα αποτελέσματα προγενέστερης ερευνητικής εργασίας του ΤΕΙ Κρήτης του τμήματος Φυσικών Πόρων και του Πολυτεχνείου Κρήτης [45], στην οποία ταυτοποιήθηκαν και ποσοτικοποιήθηκαν ΠΑΥ σε αιωρούμενα σωματίδια, παρουσιάστηκαν ομοιότητες στο προφίλ των ΠΑΥ σε σχέση με αυτά των δειγμάτων της παρούσας εργασίας. Αλλά διαφορά στις συγκεντρώσεις καθώς οι ΠΑΥ εκχυλίζονται από διαφορετικές μήτρες. Οι κοινές περιοχές, που εξέτασε η παρούσα εργασία και ή προγενέστερη που γίνεται η σύγκριση, είναι του Παλιού Λιμανιού και της πλατείας της Δημοτικής Αγοράς. Παρακάτω, παρουσιάζονται τα γραφήματα του προφίλ των ΠΑΥ ερευνητικής εργασίας του ΤΕΙ Κρήτης του τμήματος Φυσικών Πόρων και του Πολυτεχνείου Κρήτης. Το **γράφημα 5.14** και **γράφημα 5.15** συγκρίνονται με τα γραφήματα 5.12 και 5.2 αντιστοίχως. Στα δείγματα αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή του Παλιού Λιμανιού και στην περιοχή της Δημοτικής Αγοράς ανιχνεύθηκαν συγκεντρώσεις Ind(1, 2, 3, c, d)Py και dB(a, h)A, ενώ στα δείγματα σκόνης δρόμου όχι.

**Γράφημα 5.16:** Συγκεντρώσεις (ng/m$^3$)σε δείγματα της περιοχής του Παλιού Λιμανιού



**Γράφημα 5.17:** Συγκεντρώσεις ΠΑΥ (ng /m$^3$) σε δείγματα της περιοχής της Πλατείας της Δημοτικής Αγοράς




Στην συνέχεια έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων με μια μελέτη των συγκεντρώσεων των ΠΑΥ σε διάφορες πόλεις του κόσμου το 2002[46]. Η μεθοδολογία που ακολούθησαν οι δυο εργασίες είναι η ίδια (ενότητα 5.1). Στις δύο εργασίες οι πήγες ρύπανσης λόγω ΠΑΥ φαίνονται να είναι οι ίδιες, δηλαδή τα καυσαέρια βενζινομηχανών και ντιζελομηχανών, η συνολική συγκέντρωση στο Νιτερόι, Βραζιλία (παραλιακό προάστιο του Ρίο Ντε Τζανέιρο) κυμαίνεται από 434ng/g ενώ στην παρούσα εργασία από 0,05-150ng/g. Πράγμα που δείχνει ότι η πόλη των Χανίων είναι τέσσερις φορές λιγότερο επιβαρημένη με ΠΑΥ σε σύγκριση με το Νιτερόι από τη ερευνητική μελέτη του 2002.

## *5.4 Συμπεράσματα*

Στην παρούσα εργασία δείγματα σκόνης δρόμου περιοχών της πόλης των Χανίων αναλύθηκαν με στόχο τον προσδιορισμό της προέλευσης του οργανικού τους περιεχομένου. Η δειγματοληψία έλαβε χώρα από 20/7/2009 έως 1/7/2010 και οι περιοχές που μελετηθήκαν είναι η πλατεία της Δημοτικής Αγοράς, η Πλατεία 1866, ο Δημοτικός Κήπος, το Παλιό Λιμάνι, οι Τάφοι των Βενιζέλων και το Πολυτεχνείο Κρήτης. Ο διαχωρισμός του κάθε δείγματος έγινε με την μέθοδο εκχύλισης σε λουτρό υπερήχων (ultrasonic extraction) με τη βοήθεια διχλωρομεθανίου (DCM), ακολούθησε καθαρισμός των δειγμάτων με τη μέθοδο της εκχύλισης στερεάς φάσης (SPE) και τέλος η ανάλυση αυτών με αέριο χρωματογράφο-φασματογράφο μάζας (GC-MS). Με την ανάλυση των δειγμάτων από το GC-MS ταυτοποιήθηκαν και ποσοτικοποιήθηκαν δεκαέξι ΠΑΥ, είκοσι πέντε κ-αλκάνια (C10-C35) και δυο ισοπρενοειδή (φυτάνιο, πριστάνιο), σε μια προσπάθεια να προσδιοριστούν οι πήγες ρύπανσης. Τα δείγματα περιείχαν μίγμα ρύπων με αποτέλεσμα να γίνεται δύσκολη η αναγνώριση του δακτυλικού αποτυπώματος (fingerprinting) της εκάστοτε πηγής.

Η πλατεία της Δημοτικής Αγοράς είναι η πιο επιβαρημένη περιοχή διότι έχει τις μεγαλύτερες απόλυτες συγκεντρώσεις ΠΑΥ και κ-αλκανίων από όλες τις άλλες περιοχές που εξετάστηκαν. Η κύρια πηγή ρύπανσης φαίνεται να είναι τα καυσαέρια από ντιζελομηχανές και τα κατάλοιπα ελαστικών αυτοκινήτων λόγω τριβής, ενώ μικρή συμβολή στις συγκεντρώσεις έχουν πιθανά τα φυτικά κεριά. Στην Πλατεία 1866 οι πηγές ρύπανσης φαίνεται να είναι είτε ατμοί λιπαντικών ελαίων είτε ντίζελ που έχει χάσει τα ελαφριά του στοιχεία στην ατμόσφαιρα. Το προφίλ των κ-αλκανίων και των λόγων-δεικτών δείχνει ότι ένα μικρό ποσοστό των συγκεντρώσεων των συστατικών που ταυτοποιήθηκαν οφείλεται σε φυτικά κεριά. Στην περιοχή του Δημοτικού Κήπου το μεγαλύτερο ποσοστό των συστατικών που αναλύθηκαν οφείλεται σε φυτικά κεριά. Στην περιοχή του Παλιού Λιμανιού οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ και των κ-αλκανίων οφείλονται σε καυσαέρια και σε κατάλοιπα ελαστικών αυτοκινήτων. Στην περιοχή των Τάφων των Βενιζέλων το δείγμα που αναλύθηκε φέρει διαφορετικό προφίλ ΠΑΥ και κ-αλκανίων και η πιθανή αιτία είναι ότι αναλύθηκε δείγμα σκόνης επιμολυσμένο με

κηρούς πετρελαϊκής προέλευσης. Στο δείγμα του Πολυτεχνείου Κρήτης ανιχνεύθηκαν συγκεντρώσεις ΠΑΥ και έτσι δε χρησιμοποιήθηκε σα δείγμα αναφοράς.

Συμπερασματικά, στα δείγματα που αναλύθηκαν αναγνωρίστηκαν ως κύριες πήγες ρύπανσης καυσαέρια αυτοκίνητων, αστικών λεωφορείων, λάδια λιπαντικών, κατάλοιπα από ελαστικά αυτοκινήτων και φυτικά κεριά.

## *5.5 Προτάσεις για μελλοντική εργασία*

Για τη συνέχεια της παρούσας μελέτης προτείνεται η συστηματική συλλογή δειγμάτων από περισσότερα σημεία της πόλης σε τακτά χρονικά διαστήματα, με απώτερο σκοπό τον καλύτερο προσδιορισμό της μεταβολής των συγκεντρώσεων με το χρόνο. Απαραίτητος θεωρείται ο αξιόπιστος προσδιορισμός ενός τυπικού επιπέδου συγκεντρώσεων RH και ΠΑΥ στο έδαφος της περιοχής. Επίσης, προτείνεται η συγκριτική αξιολόγηση διαφορετικών τεχνικών εκχύλισης και προσυγκέντρωσης για την επιλογή της πλέον αποδοτικής στα συγκεκριμένα δείγματα σκόνης.

**Βιβλιογραφία**


[1] A. Cincinelly, M.del Bubbaa, T. Martellini, A. Gambaro, L. Lepri, '*Gas-particle concentration and distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Prato'*, Chemosphere, 2007, 68, 472-478.

[2] D. Mackay and W. Y. Shiu. '*Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals',* Volume II. Lewis Publishers, Michigan 1992, ISBN 0-87371-583-7.

[3] Ames test, last viewed January 11, 2011, http://users.rcn.com/jkimball.ma.ultranet/BiologyPages/A/AmesTest.html

[4]T. Handa, T. Yamauchi, M Ohnishi, Y. Hisamatsu and T. Ishil, '*Detection and average content levels of carcinogenic and mutagenic compounds from the particulates on diesel and gasoline engine mufflers'*, Environment International, 1983, 9, 335-341.

[5] R. Moharaj and P. A. Azeez, '*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air and their Toxic Potency'* , Volume 8, Number 9, 20-27, DOI: 10.1007/BF02837918

[6]N. Rothman, M. C. Poirer, R. Haas, A. Villasevor ,P. Ford, J. C. Hansen, T. O'Toolk and, P.T. Stricklend,1993, '*Association of PAH-DNA Adducts in peripheral white blood cells with dietary exposure to Polyaromatic Hydrocarbons'*, Environmental Health Perspectives, 1993, 99, 265-267.

[7]J. Ding, J. Li, J. Chen, H. Chen, W. Oyang, R. Zhang, C. Xue, D. Zhang, S. Amin, D. Desai and C. Huang, '*Effects of PAHs on Vascular Endothelial Growth Factor Induction through Phospatidylinosital 3-kinase /AP-1 dependent HIF-1-A independent pathway'*, The journal of Biological Chemistry, 2006, 281, 9093-9100.

[8]R. Van der Oost, J. Beyer and Nico P. E. Vermeulen, 2002, **'***Pahs an Ecotoxical Perspective'* Environmental Toxicology and Pharmacology, 2003, 13, 57-149.

[9] IARC Monograph, "*Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans: PAH Compounds"*. :Volume 34, Part 3 .
D.Biswas, '*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) In Air And Their Effects On Human Health*', PARIVESH, Newsletter 2003, ENVIS India

[10] C. Nisbet, P. LaGoy, *'Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH)'*, Regulatory Toxicology and Pharmacology, 1992, 16, 290-300

[11] Ευρωπαϊκή Επιτροπή Περιβάλλοντος (ΕΕΑ) επίσημα στοιχεία που παρουσιάστηκαν το 2009 στο UNECE LRTAP

[12]J. M. Pacyna, '*Environmental Cycling of Selected Persistent Organic Pollutants (POPs) in the Baltic Region΄*, Technical Report. 1999, Contract No. ENV4-CT96-0214. CD-Rom.

[14] UBA Berlin1997. *The European Atmospheric Emission Inventory of Heavy Metals and Persistent Organic Pollutants* for 1990. TNO (Berdowski J et al), Apeldorn, N.l, ResearchReport 104 02 672/03. Umweltbundesamt (F.E.A) PO Box 33 00 22. D-14191 Berlin, Germany

[15] Ι.Β.Γεντεκάκης, '*Ατμοσφαιρική Ρύπανση Επιπτώσεις, Έλεγχος και Εναλλακτικές Τεχνολογίες '*., Εκδόσεις . ΤΖΙΟΛΑ, 1999, Θεσσαλονίκη

[16] T.Nicolai, *'Pollution, environmental factors and childhood respiratory allergic disease'*, Toxicology, 2002, 181-182, 317-321

[17] T.Nielsen, t.Ramdahl and A.Bjoreseth, '*The fate of Airborne Polycyclic Organic Matter*', Environmental Health Perspectives, 1983, 47, 103-114

[18] www.Wikipedia.org

[19] D.Biswas, '*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) In Air And Their Effects On Human Health*', PARIVESH, Newsletter 2003, ENVIS India

[20]C. Bourotte, M. C. Forti', S. Taniguchi, M. C. Bícego and P. A. Lotufo**,** '*A wintertime study of PAH in fine and coarse aerosols in Sao Paolo city, Brazil',* Atmospheric Environment, 2005, 39, 3799-3811.

[21]L.Qingbo, W. Xianyu, W. Rong, S. Hongqi, L. Wenyan and L.Lu, '*Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons from urban to rural oils: A case study in Dalian, China*', Chemosphere, 2007, 68, 965.

[22] W. F. Rogge, L. M. Hildeeman and G. R. Cass, *'Sources of fine organic aeroso. 5. Natural gas home appliances'* Environmental and Science Technologies, 1993, 27, 2736-2744

[23] L. H. Young and C. S. Wang, '*Characterization of n-alkenes in PM2.5 of Taipei aerosol',* Atmospheric Environment, 2002, 36, 477-482

[24] K. E. Peters, C. C. Walters and J. M. Moldown "*The biomarkers guide, biomarkers and isotopes in the environment and Human History',* Cambridge, 2005, 2.

[25] A.O. Barakat, A.R. Mostafa, J. Rullkötter and A. Hegazi, *´´Application of multimolecular marker approach to fingerprint petroleum pollution in the marine environment´´*, Marine Pollution Bulletin, 199938, 7, 535-544.

[26] D.Biswas, '*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) In Air And Their Effects On Human Health*', PARIVESH, Newsletter 2003, ENVIS India

[27] M. B. Yunker, R. W. Macdonald, R. Vingarzan, R. H. Mitchell, D. Goyette, S. Sylvestre, '*PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition',* Organic Geochemistry, 2002, 33, 489-515.

[28] M. F. Simcik, S. J. Einsenreick and P. J. Lioy, '*Source apportionment and source/sink relationship of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan',* Atmospheric Environment, 1999, 33, 5071-5079.

[29] K. F. Chang, G. C. Fang, J.C. Chen and Y.S. Wu, '*Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Asia: A review from 1999 to 2004',* Environmental Pollution, 2006, 142, 388-396.

[30] European Commission, 2001, 'Ambient air pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Position Paper,

[31] EPA method 3510, EPA method 3520

[32]R. M. Marce and F. Borull, '*Solid-phase extraction of polycyclic aromatic compounds',* Journal of Chromatography A, 2000, 885, 273-290.

[33] N. H. Snow, '*Theoretical and practical comparison of solid phase micro extraction and liquid-liquid extraction with large volume injection for analysis of aqueous samples by gas chromatography',* ATAS GL INTERNATIONAL B.V.

[34] A. Z. Ferenc and M. Biziun, *Solid phase extraction technique –trends, opportunities and applications',* Polish Journal of Environmental Studies, 2006, 15, 677-690.

[35] European Commission, 2001, 'Ambient air pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Posistion Paper

[36]l. Wolska, M. G. Pietryka, P. Konieczka,and J. Namiesnik., '*Problems of PAH quantification by GC-MS method isotope-labeled standards',* Talanta, 2009, 78, 730-735.

[37]Organic and inorganic standards, last viewed march 2011, http://www.campro.eu

[38]L.Qingbo, W. Xianyu, W. Rong, S. Hongqi, L. Wenyan and L.Lu, '*Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons from urban to rural oils: A case study in Dalian, China*', Chemosphere, 2007, 68, 965-971

[39]W. F. Rogge, L. M. Hildeeman and G. .R. Cass, *'Sources of fine organic aerosol: Noncatalyst and Catalyst-equipped automobiles and heavy duty diesel trucks'*, Environmental and Science Technologies, 1993, 27, 636-651.

[40] W. F. Rogge, L. M. Hildemann, M. A. Mazureck and G. R. Cass, '*Sources of Fine Organic Aerosol. 3.Road Dust, Tire Debris and Organometallic Brake Lining Dust: Roads as Source and Sinks'*, Environmental Science, 1993, 27, 1982-1904.

[41] B. R. T. Simoneit *'Organic matter of troposphere V: Application of molecular marker analysis to biogenic emissions into troposphere of source reconciliations'*. Journal of Atmospheric Chemistry, 1989, 8, 251-275

[42] B. M. Didyk, B. R. T. Simoneit, L. A. Pezoa, M. L. Riveros and A. A. Flores *'Urban aerosol particles of Santiago', Chile: Organic Component and molecular characterization*' Atmospheric Environment, 2000, 34, 1167-1179

[43]S. Wurth, H. Jenssen, O. A. Eggen R. T. Ottensen, E. Lenhndorff and L. Schwark, *'Urban hydrocarbon pollution in soils and sediment traps from Trondheim Norway'*, 24 International Meeting on Organic Geochemistry, 2009, Bremen, Germany

[44] A. I. Rushdi, K. Al-Mutaq, B. R. T Simoneit, '*Sources of Organic Compounds in Fine Soil and Sand Particles During Winter in the Metropolitan Area of Riyadh, Saudi Arabia'*, Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2005, 49, 457-470

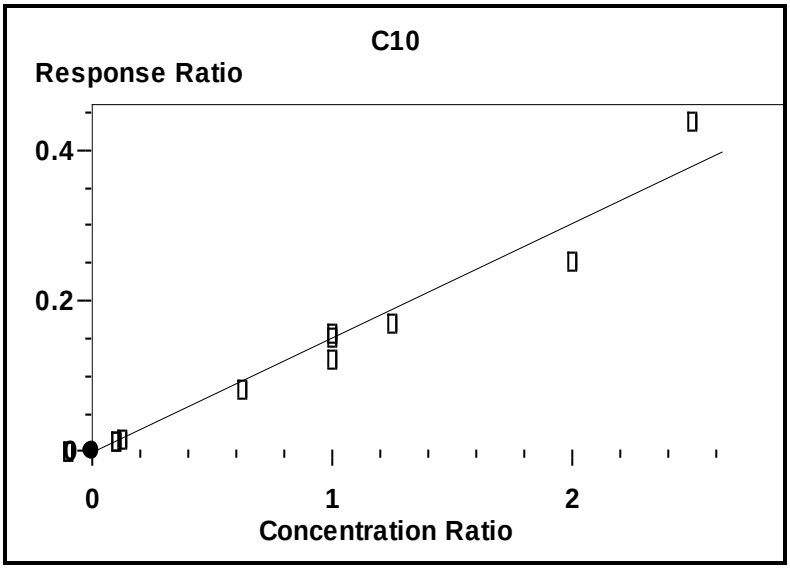
[45] A. Pafitis, N. Pasadakis, I. Kopanakis and E. Katsivela, '*Distributions and health risks in atmospheric aerosols of the city of Chania, Greece'*, European Conference 2007, Salzburg

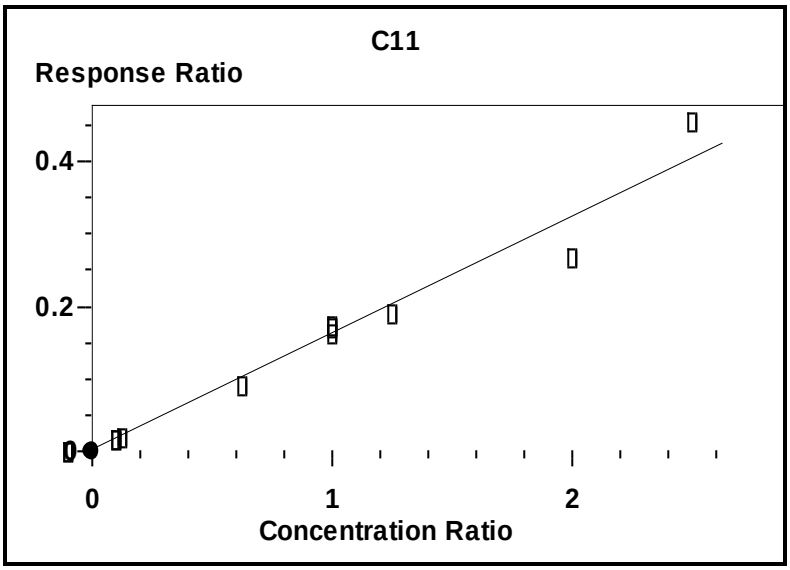
[46]A. D. N. Parreira, I. F. Cunha, F. C. Muniz, E.C.P. Rego, '*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Levels in Street Dust in the Central Area of Niteroi City, RJ, Brazil'*, Environmental Contamination and Toxicology, 2004, 72, 829-835.

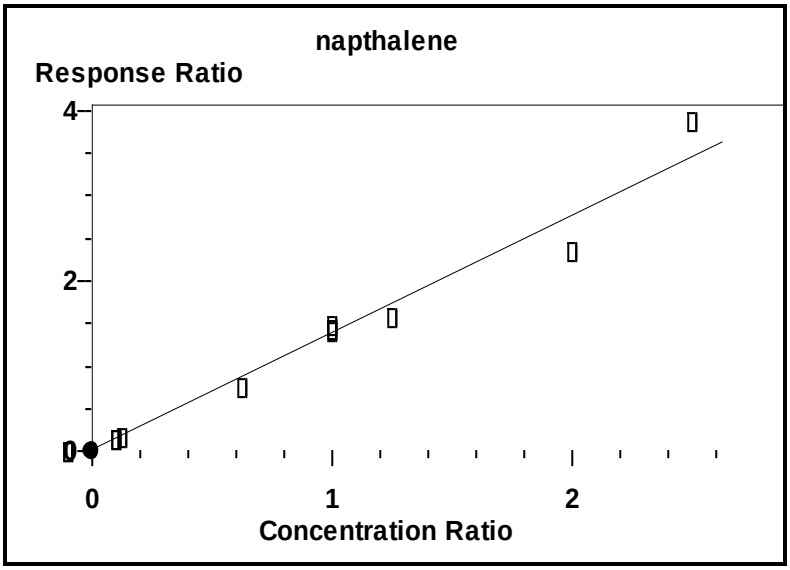
# Παράρτημα

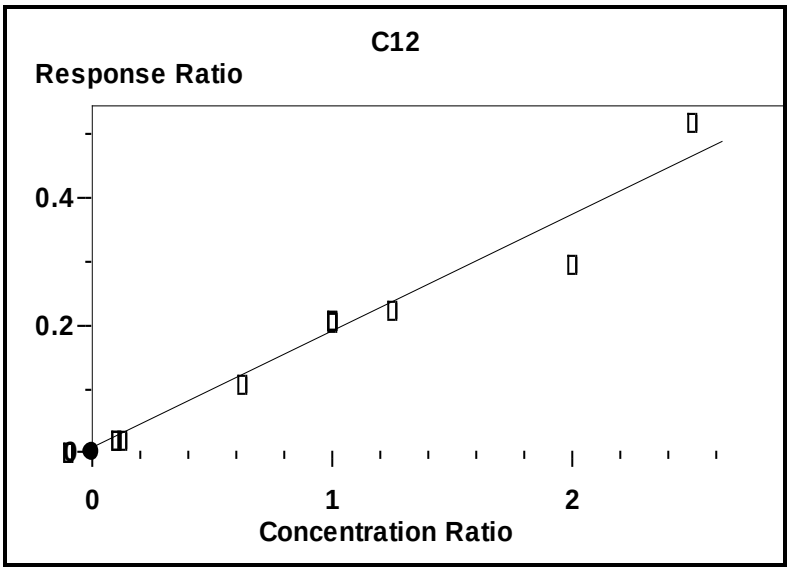
## *1.1 Καμπύλες βαθμονόμησης για κάθε συστατικό που προσδιορίστηκε με τον αέριο χρωματογράφο-φασματογράφο μάζας*

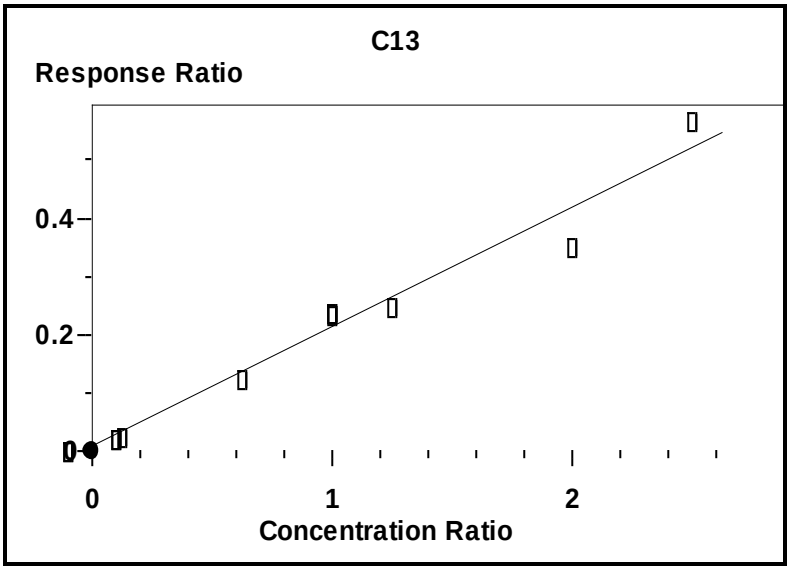
### 1.1.1 Με το naphthalene-d8

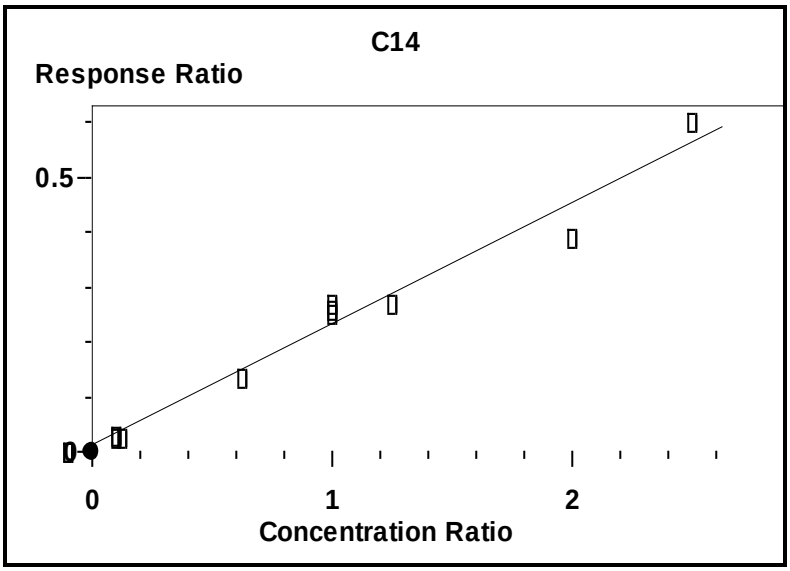


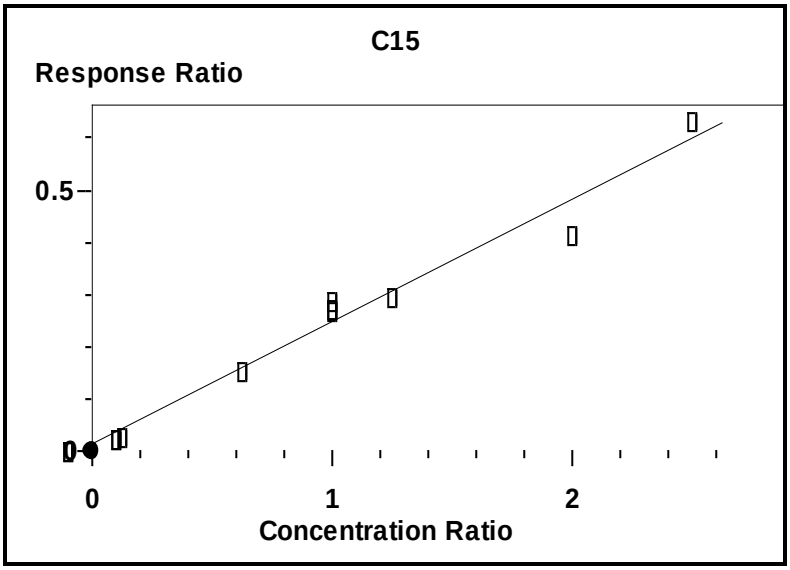




napthalene
Response Ratio
4
2
0
0
1
2
Concentration Ratio

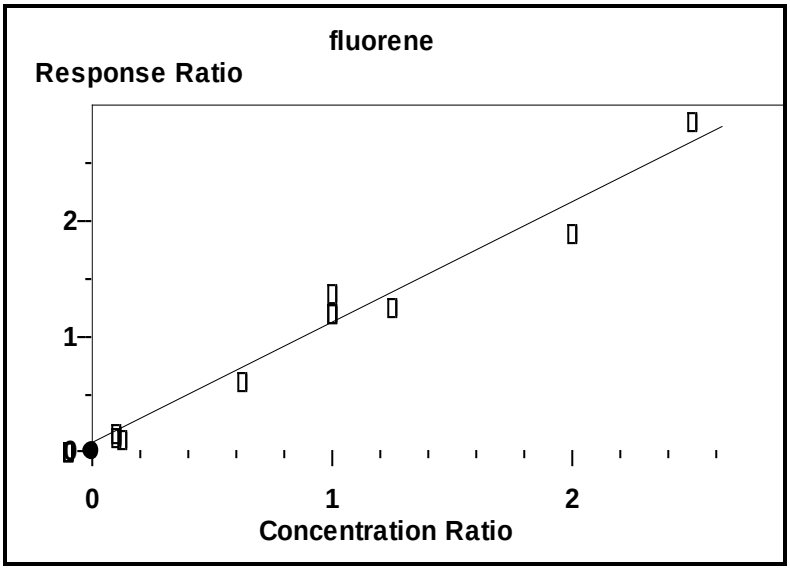

C12
Response Ratio
0.4
0.2
0
0
1
2
Concentration Ratio

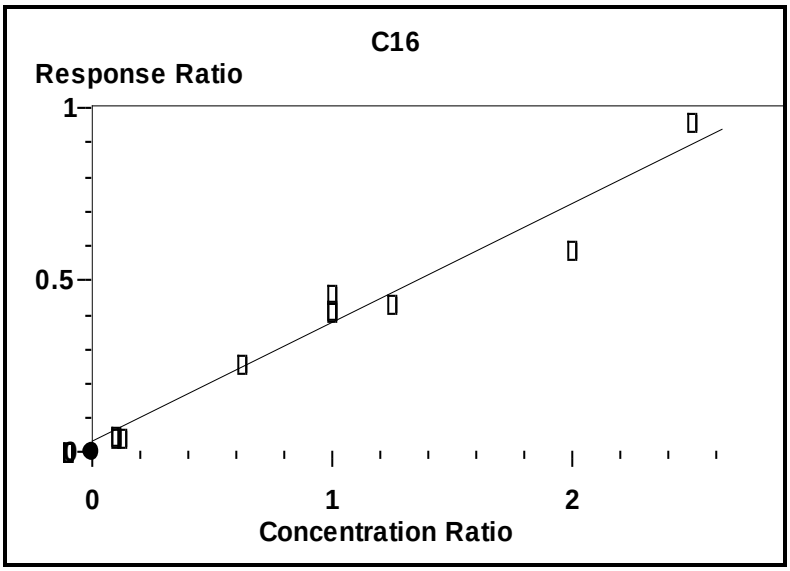

C13
Response Ratio
0.4
0.2
0
0
1
2
Concentration Ratio

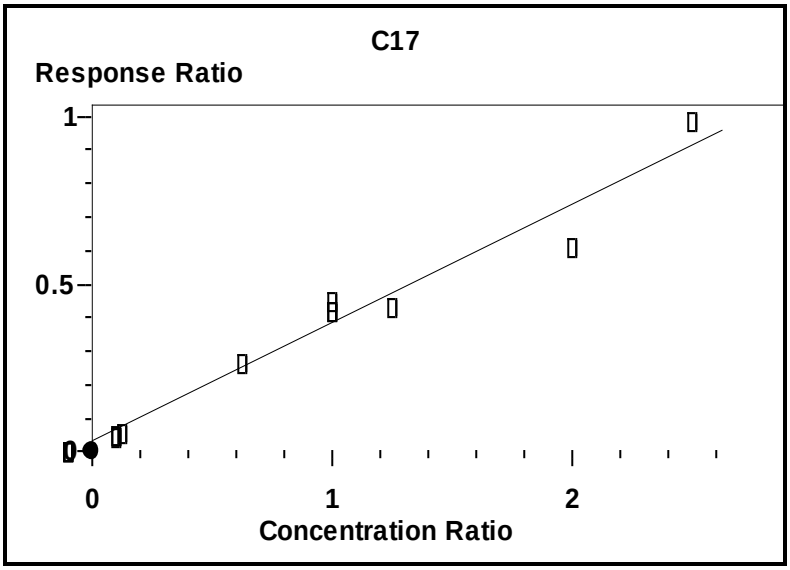

C14
Response Ratio
0.5
0
0
1
2
Concentration Ratio

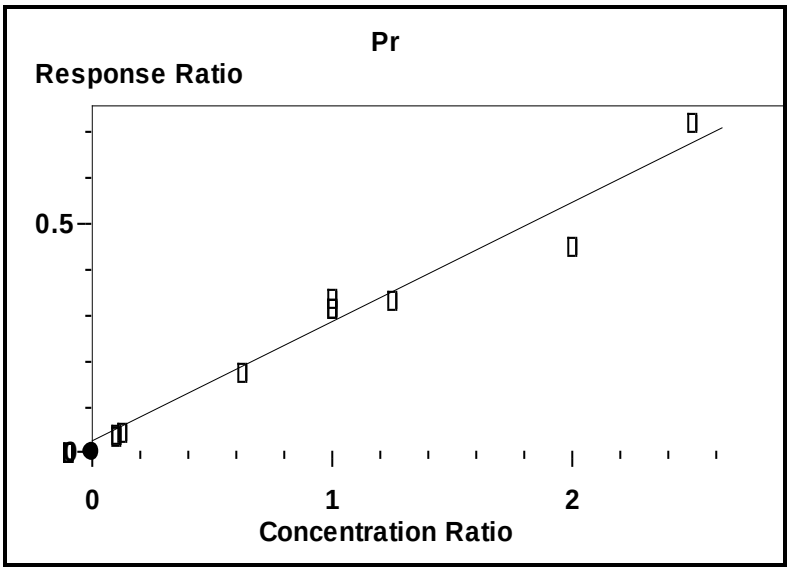


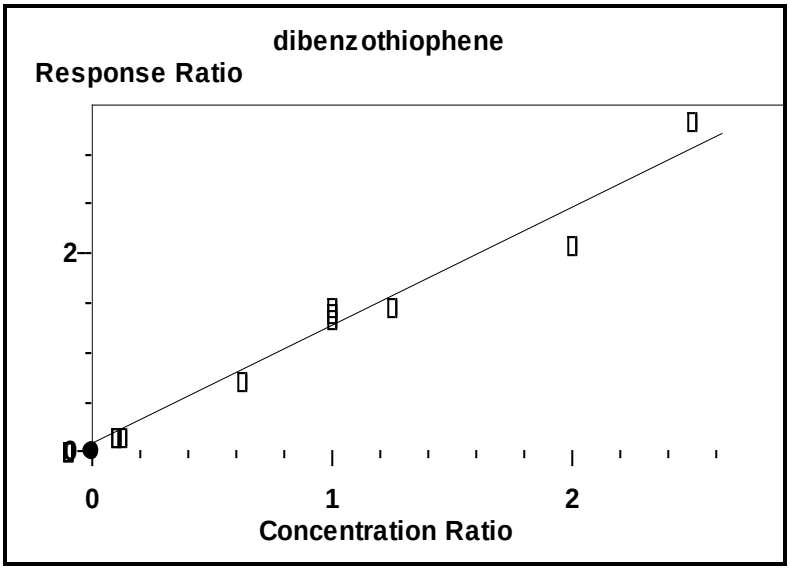

### 1.1.2 Με το phenanthrene-d10

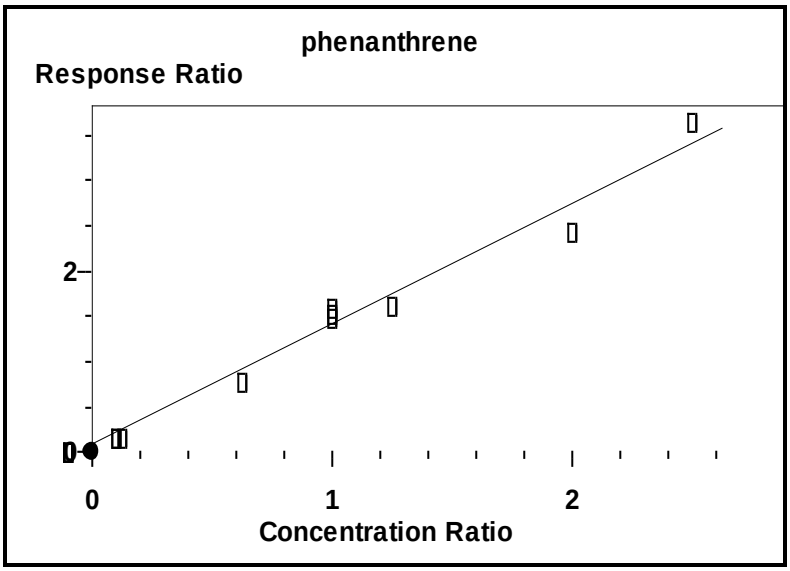

fluorene
Response Ratio
2
1
0
0
1
2
Concentration Ratio

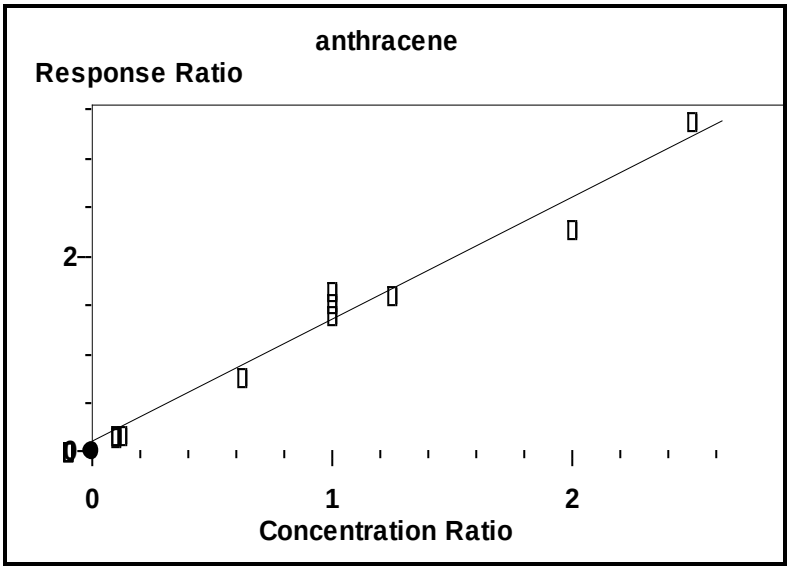

C16
Response Ratio
1
0.5
0
0
1
2
Concentration Ratio

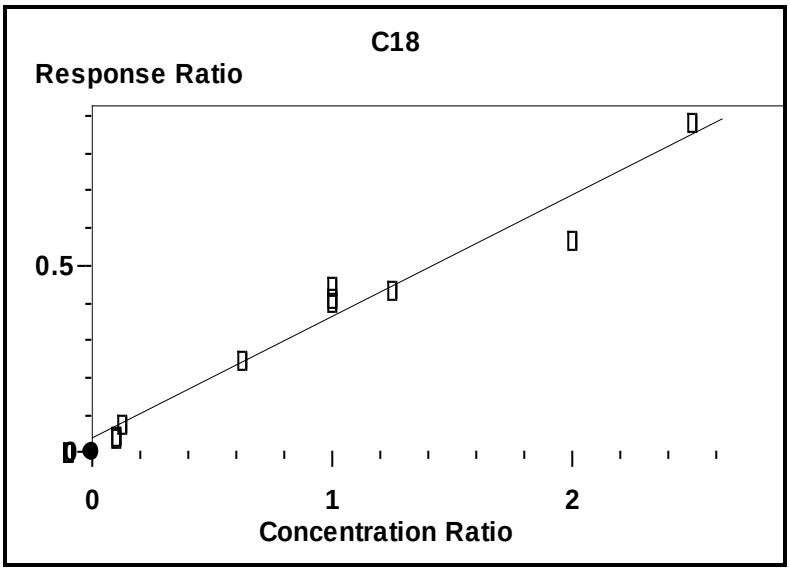

C17
Response Ratio
1
0.5
0
0
1
2
Concentration Ratio

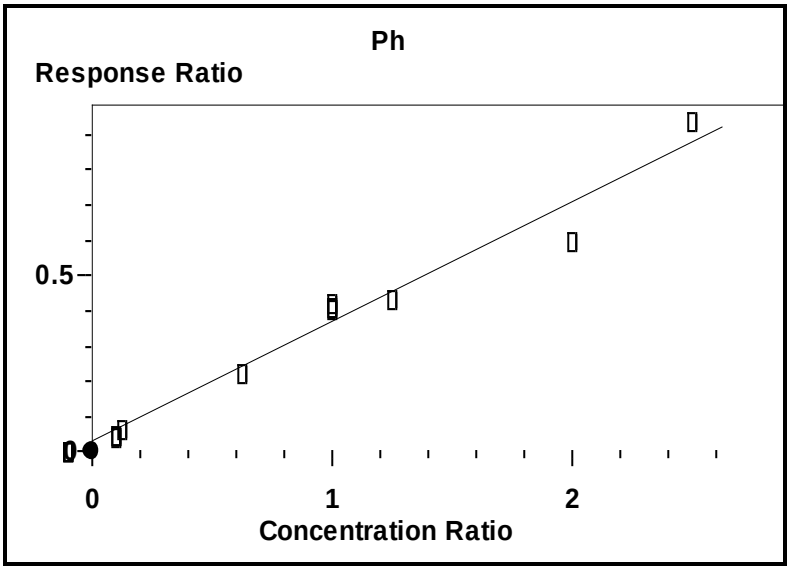

Pr
Response Ratio
0.5
0
0
1
2
Concentration Ratio

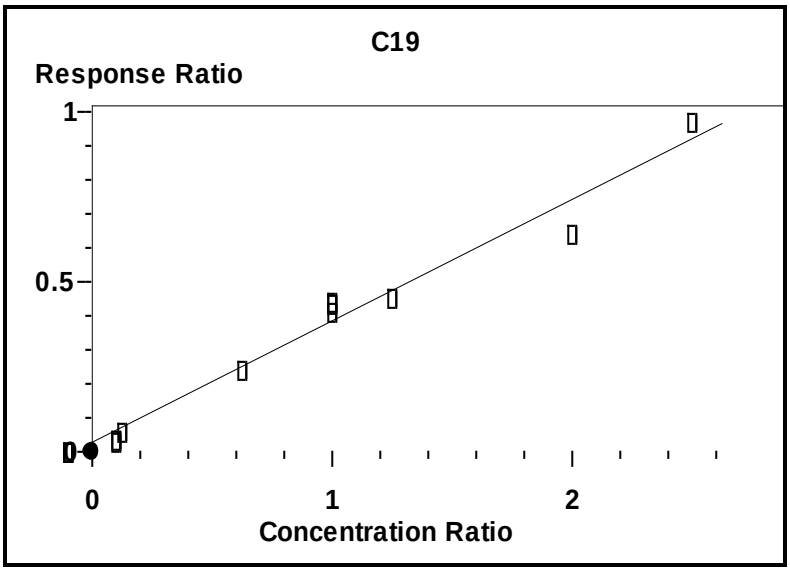

dibenzothiophene
Response Ratio
2
0
0
1
2
Concentration Ratio

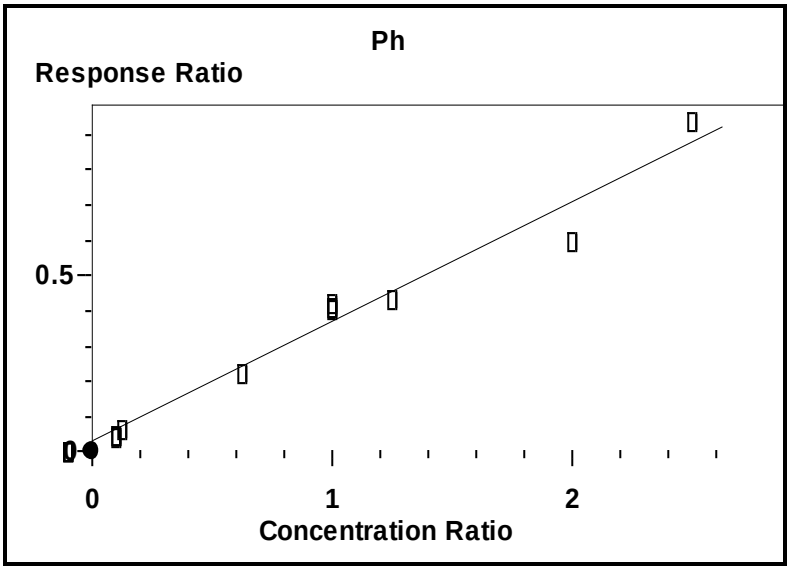

phenanthrene
Response Ratio
2
0
0
1
2
Concentration Ratio

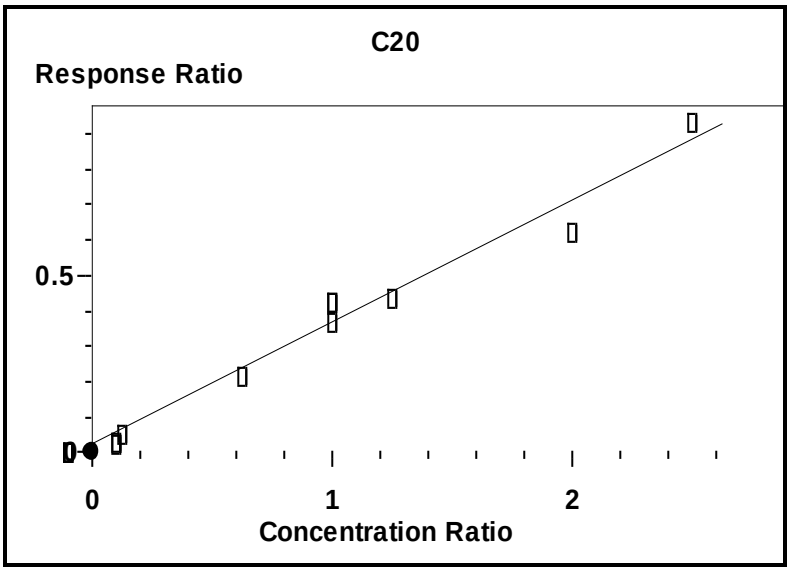

anthracene
Response Ratio
2
0
0
1
2
Concentration Ratio

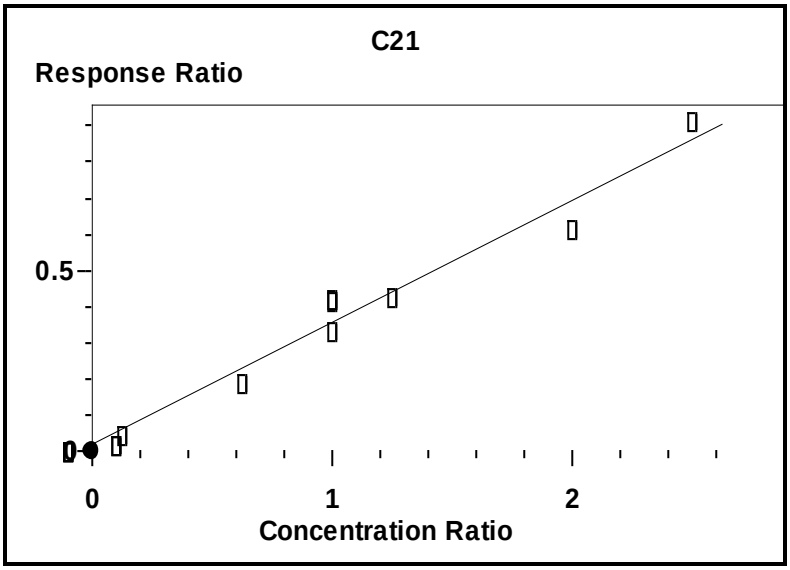

C18
Response Ratio
0.5
0
0
1
2
Concentration Ratio

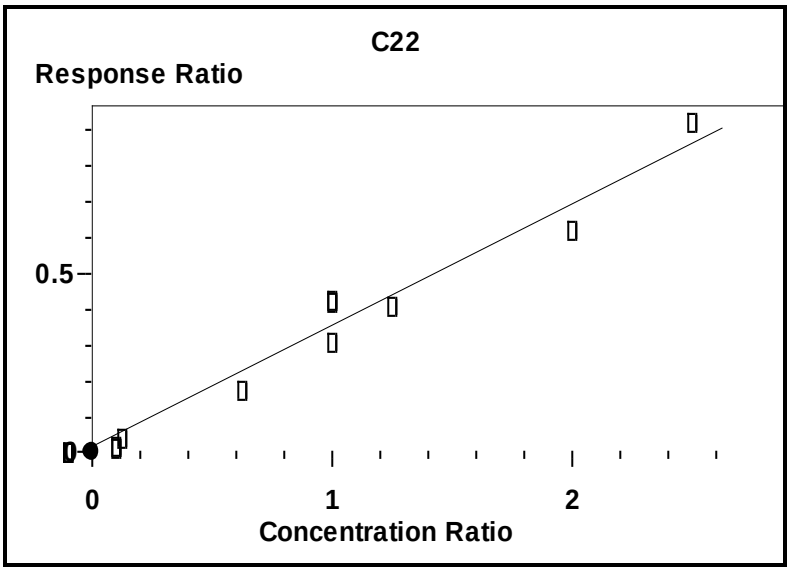

Ph
Response Ratio
0.5
0
0
1
2
Concentration Ratio

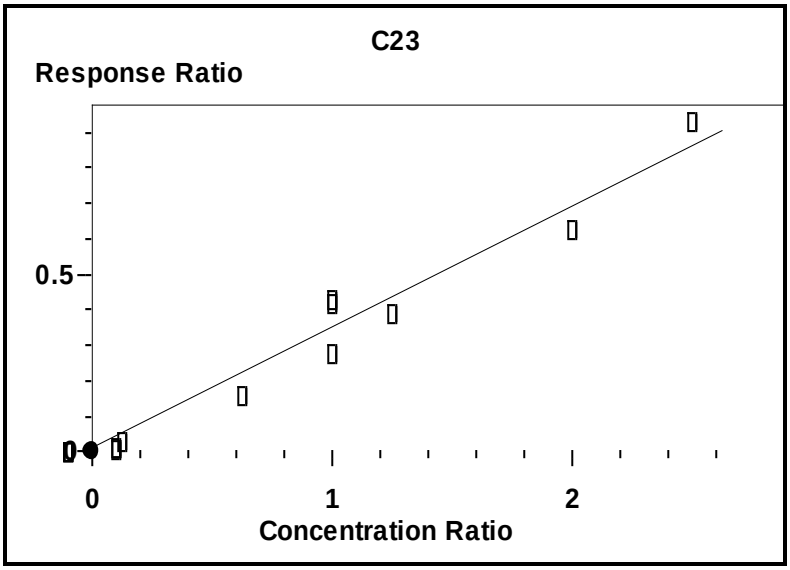

C19
Response Ratio
1
0.5
0
0
1
2
Concentration Ratio


Ph
Response Ratio
0.5
0
0
1
2
Concentration Ratio

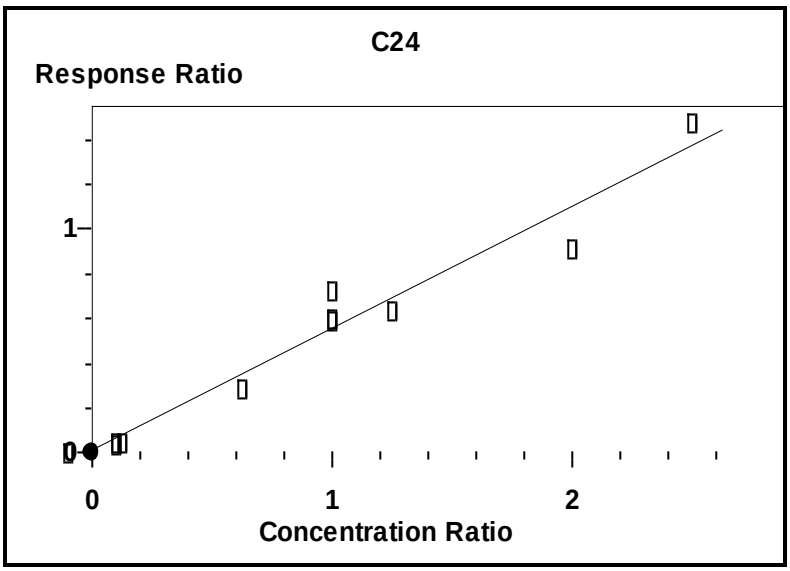

C20
Response Ratio
0.5
0
0
1
2
Concentration Ratio

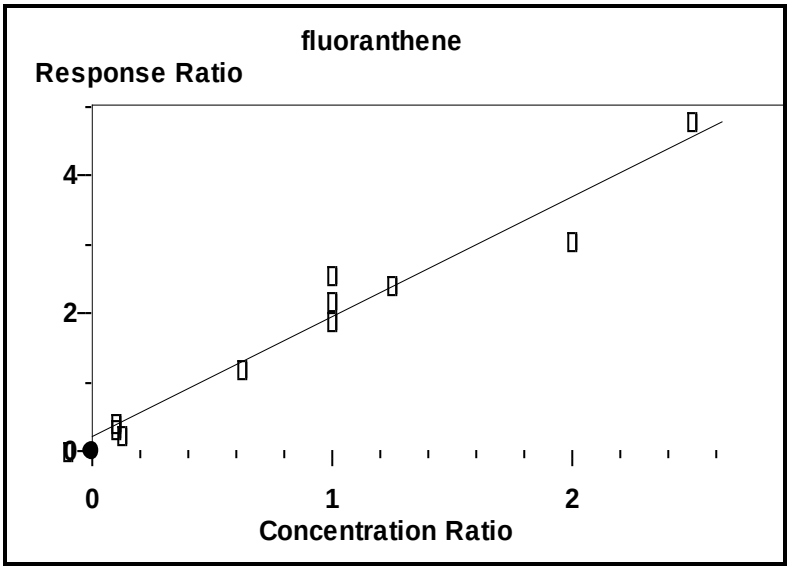

C21
Response Ratio
0.5
0
0
1
2
Concentration Ratio

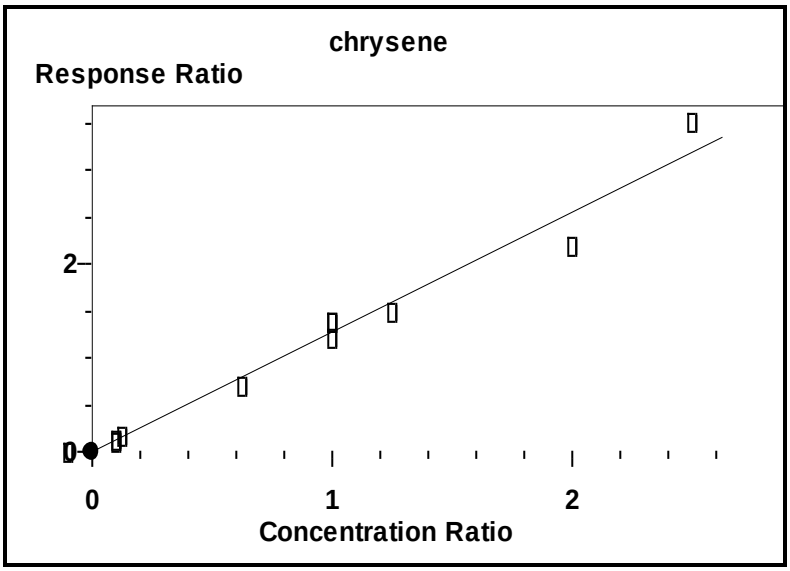

C22
Response Ratio
0.5
0
0
1
2
Concentration Ratio

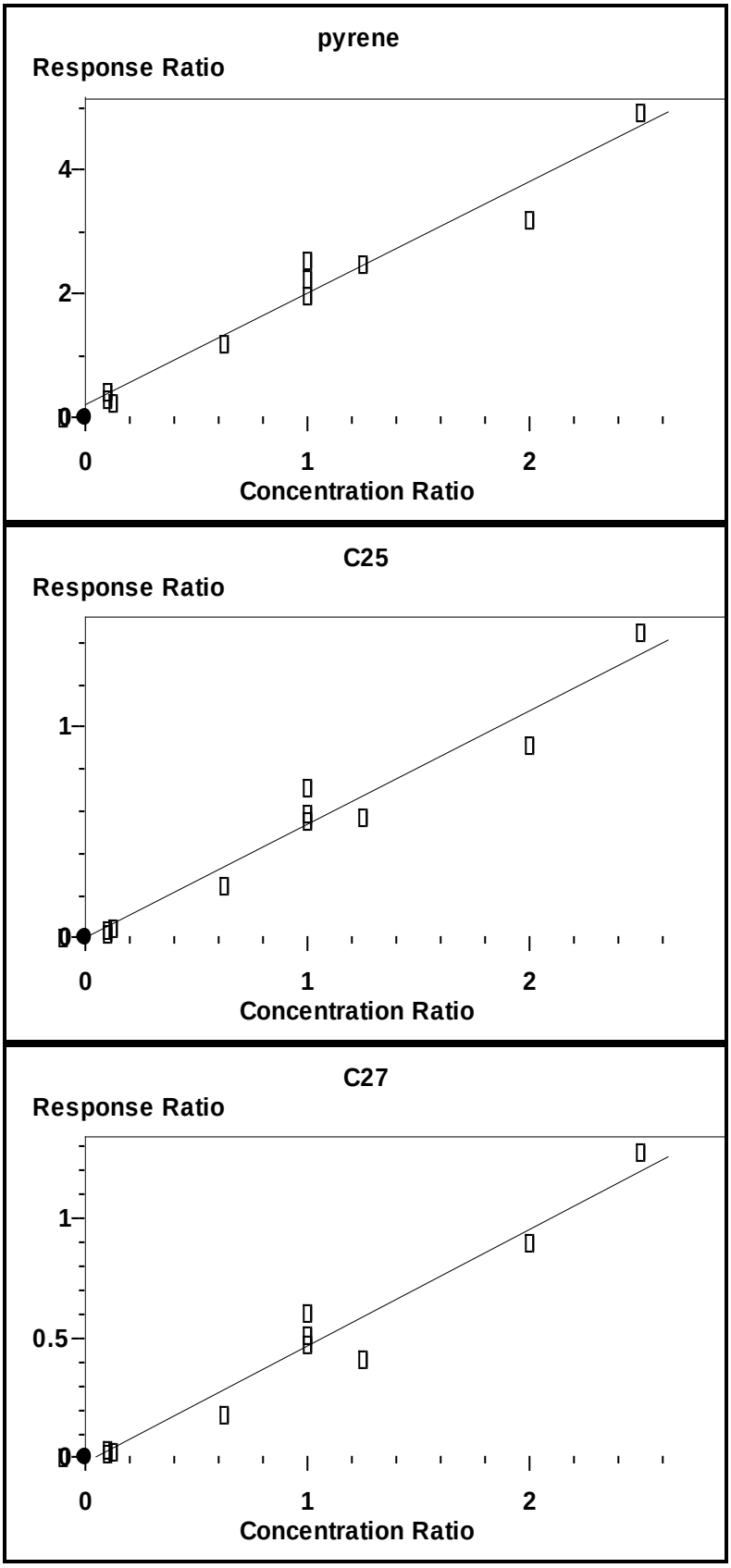


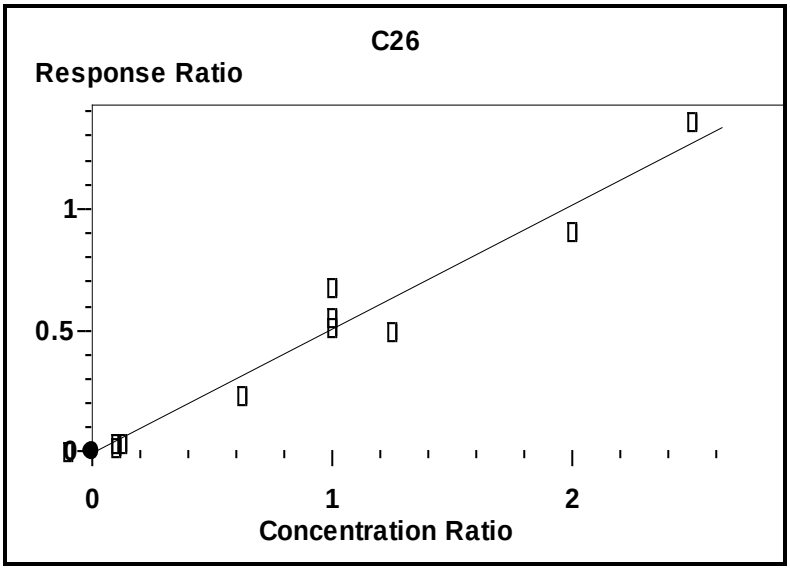

### 1.1.3 Chrysene d-12

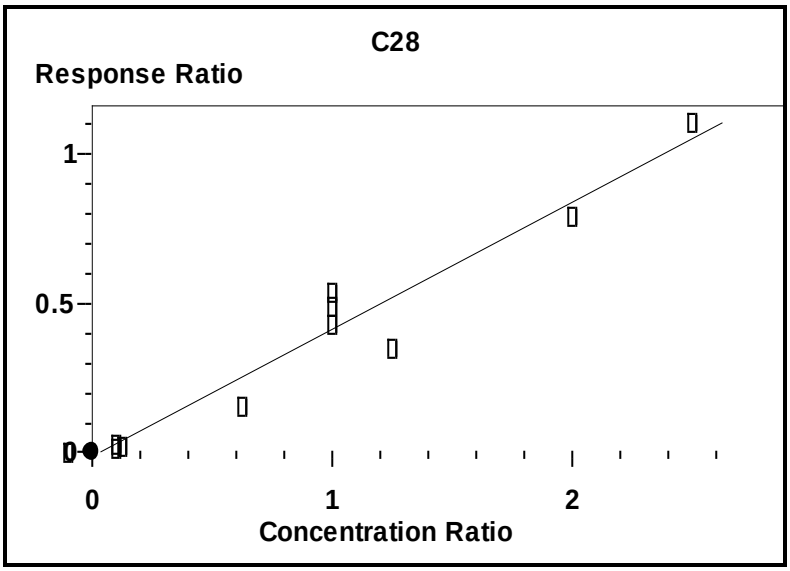


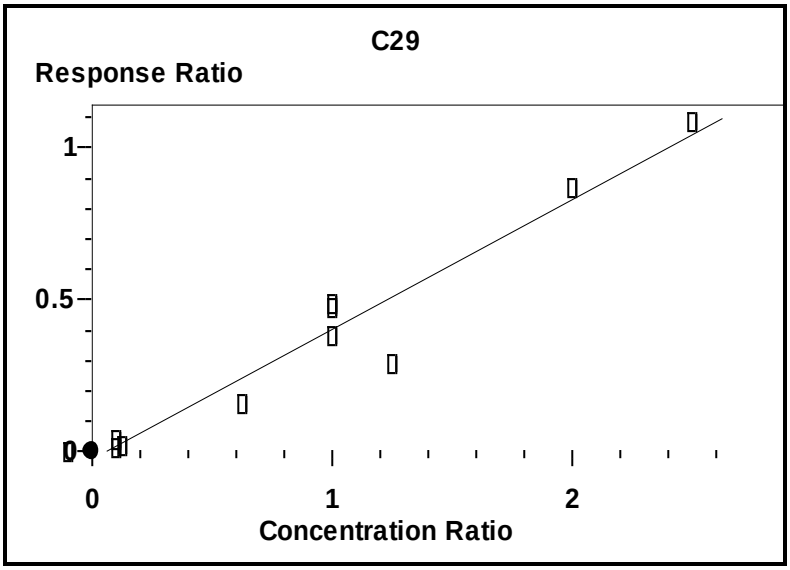

fluoranthene
Response Ratio
4
2
0
0
1
2
Concentration Ratio


chrysene
Response Ratio
2
0
0
1
2
Concentration Ratio

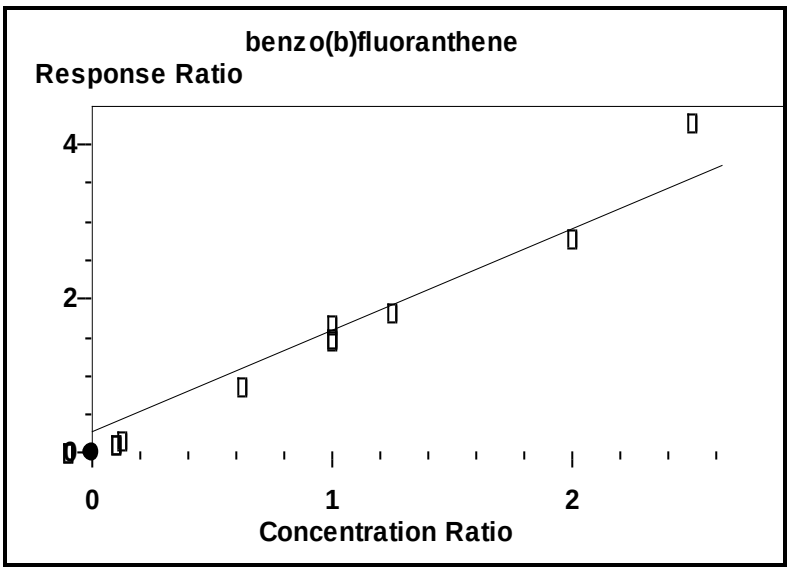

pyrene
Response Ratio
4
2
0
0
1
2
Concentration Ratio
C25
Response Ratio
1
0
0
1
2
Concentration Ratio
C27
Response Ratio
1
0.5
0
0
1
2
Concentration Ratio

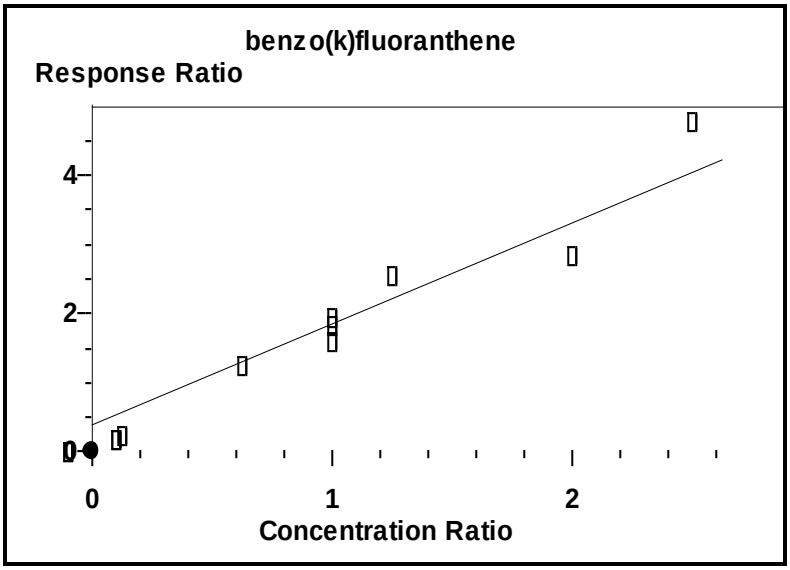

C26
Response Ratio
1
0.5
0
0
1
2
Concentration Ratio

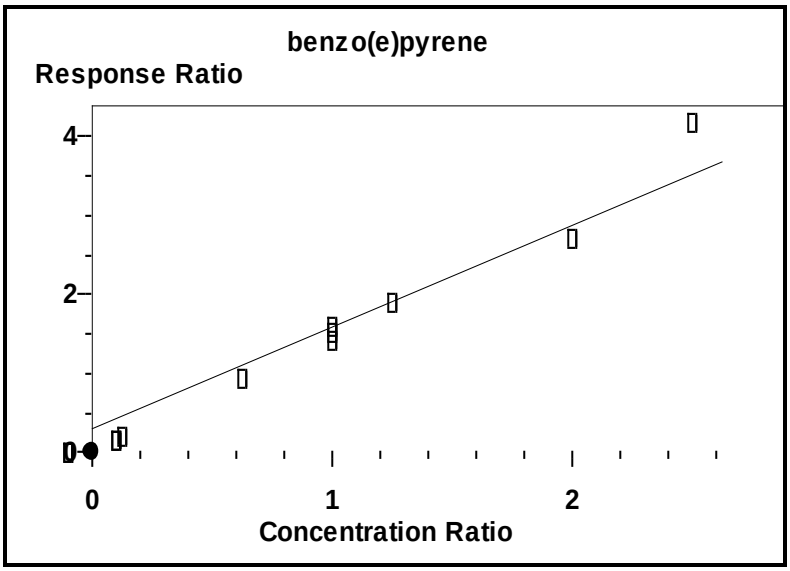

C28
Response Ratio
1
0.5
0
0
1
2
Concentration Ratio

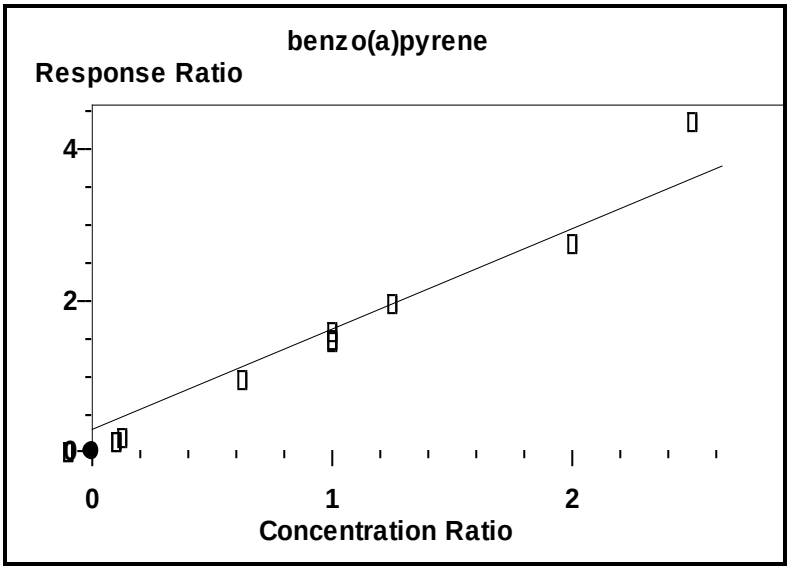


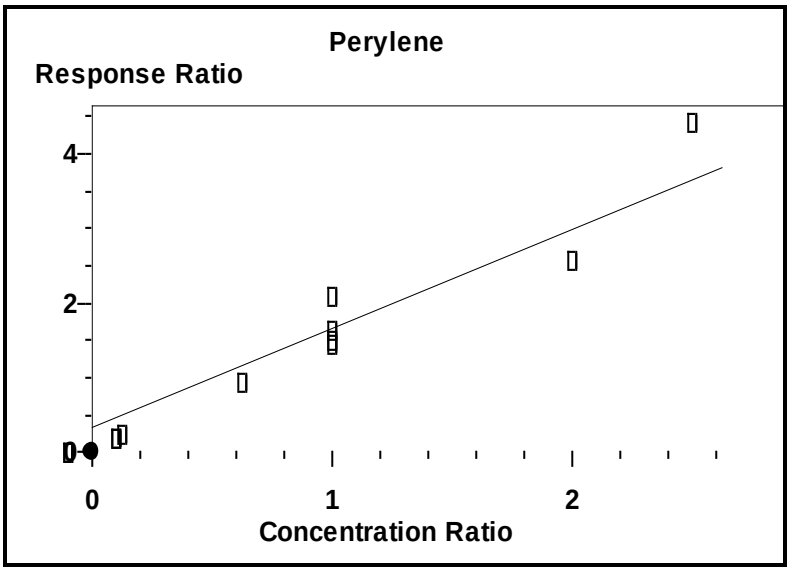

### 1.1.4 Με το Perylene-d12

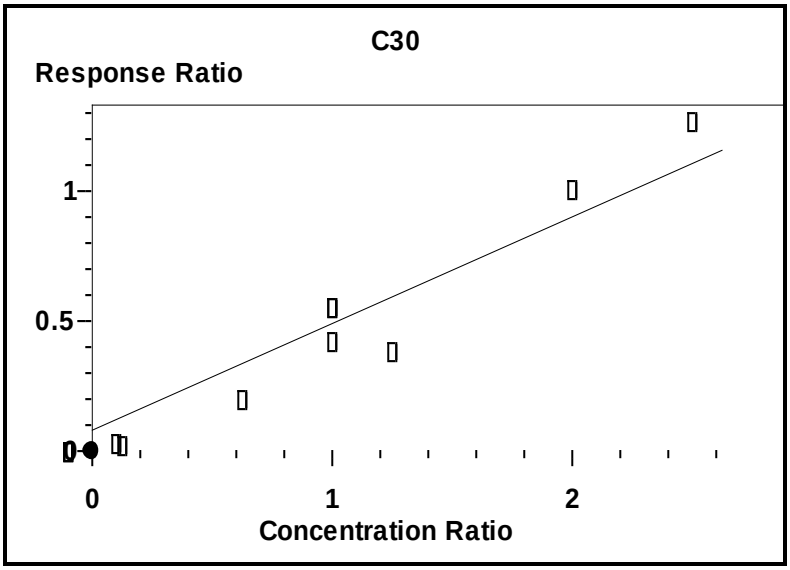


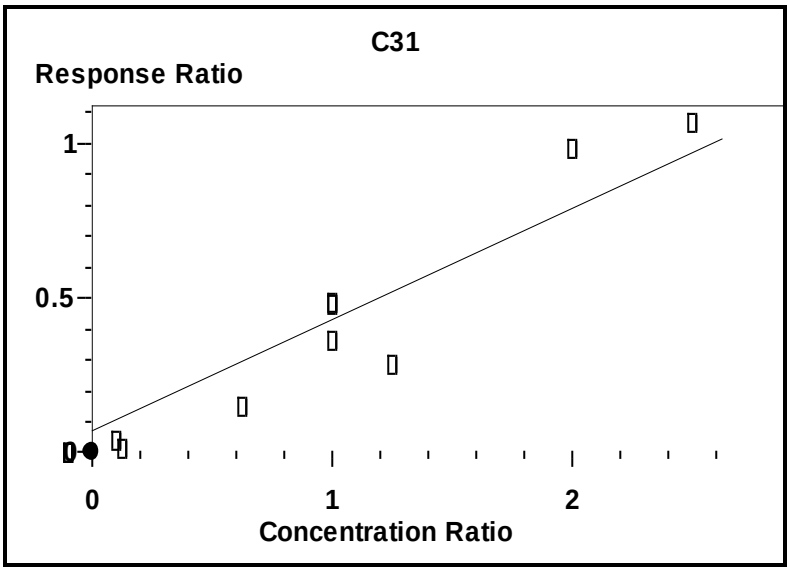

benzo(k)fluoranthene
Response Ratio
4
2
0
0
1
2
Concentration Ratio

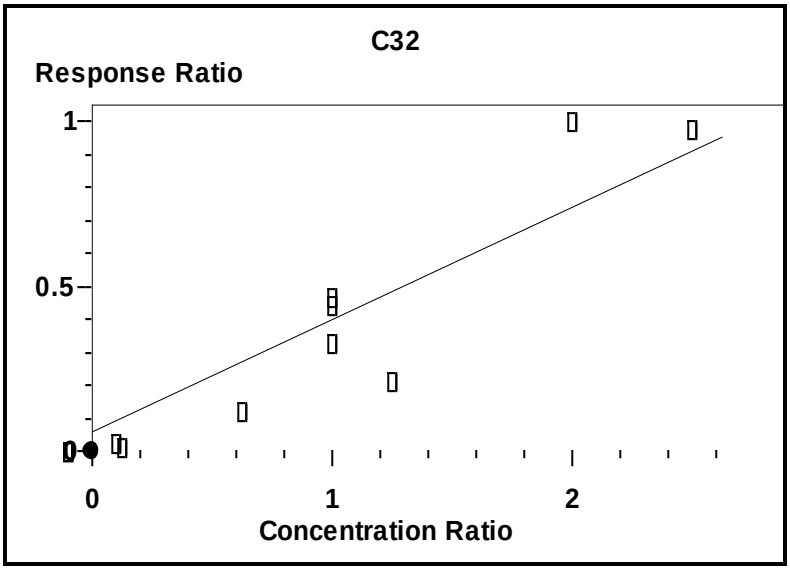

benzo(e)pyrene
Response Ratio
4
2
0
0
1
2
Concentration Ratio

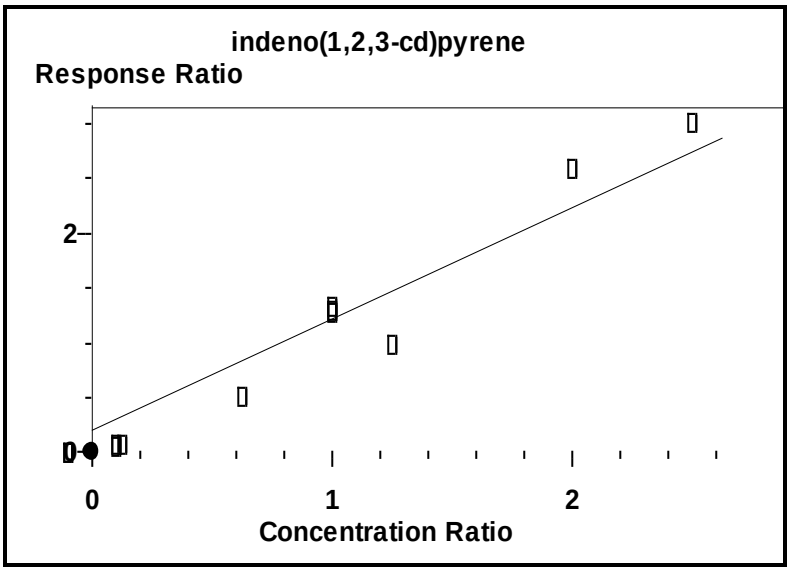

benzo(a)pyrene
Response Ratio
4
2
0
0
1
2
Concentration Ratio

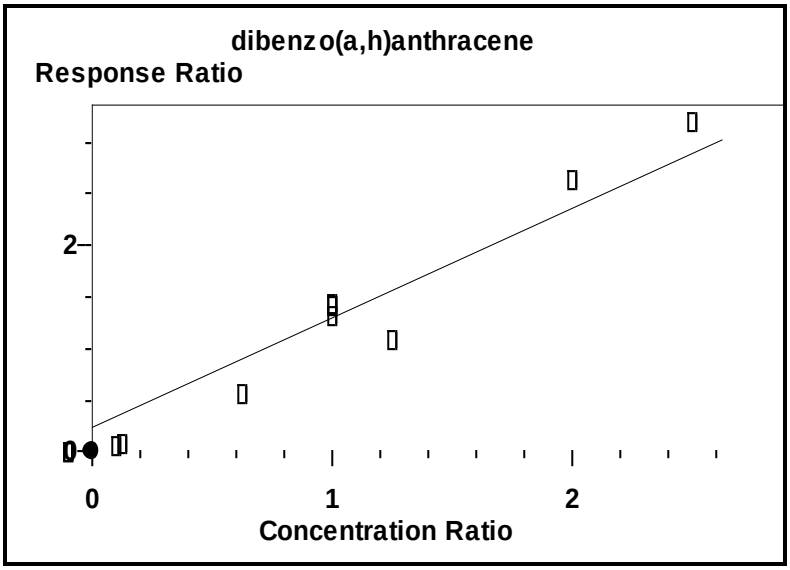

Perylene
Response Ratio
4
2
0
0
1
2
Concentration Ratio

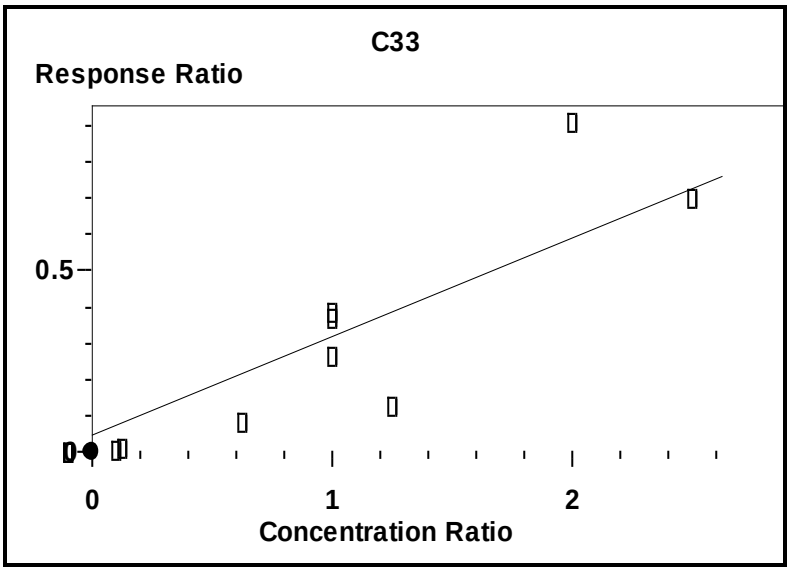

C30
Response Ratio
1
0.5
0
0
1
2
Concentration Ratio

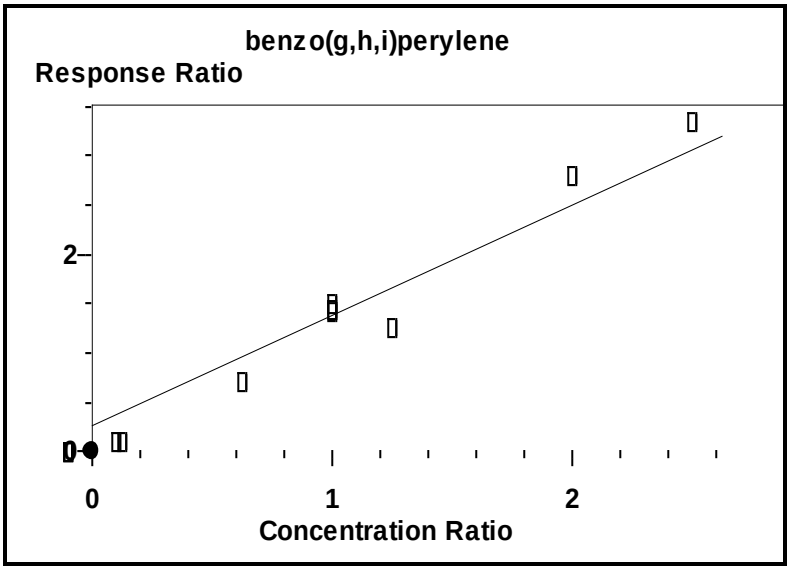

C31
Response Ratio
1
0.5
0
0
1
2
Concentration Ratio

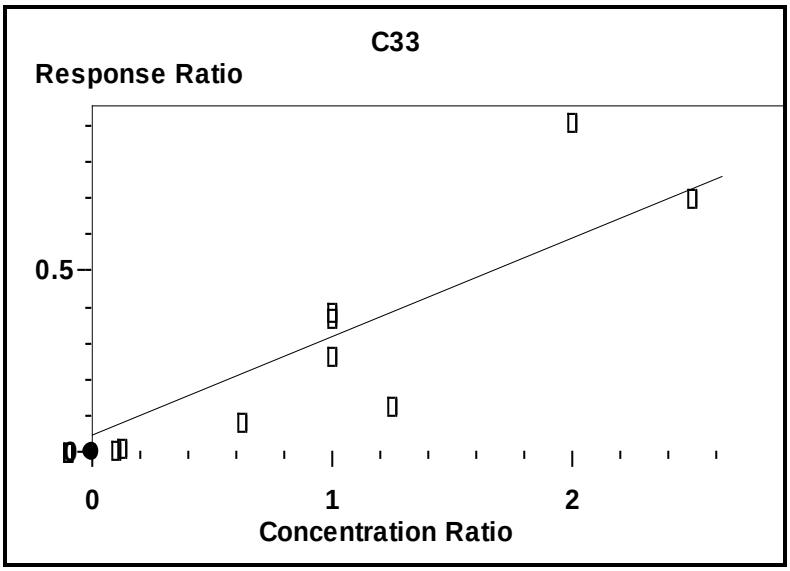

C32
Response Ratio
1
0.5
0
0
1
2
Concentration Ratio

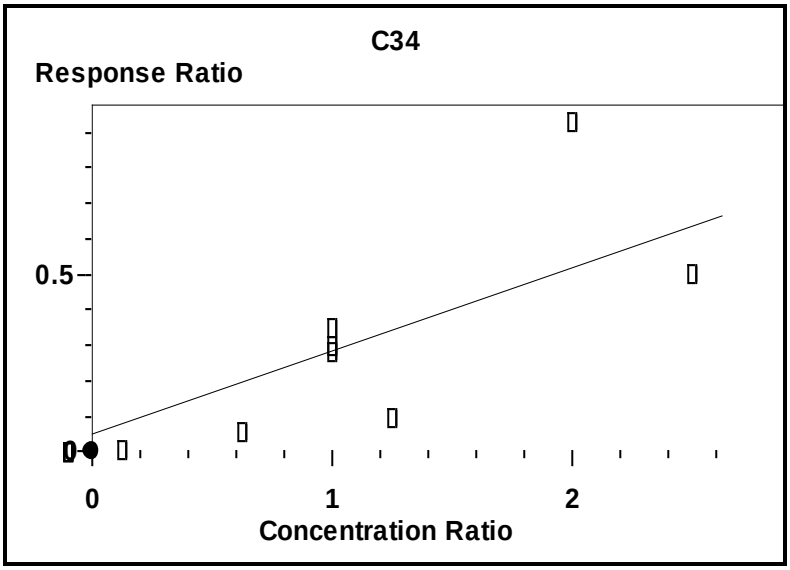

indeno(1,2,3-cd)pyrene
Response Ratio
2
0
0
1
2
Concentration Ratio

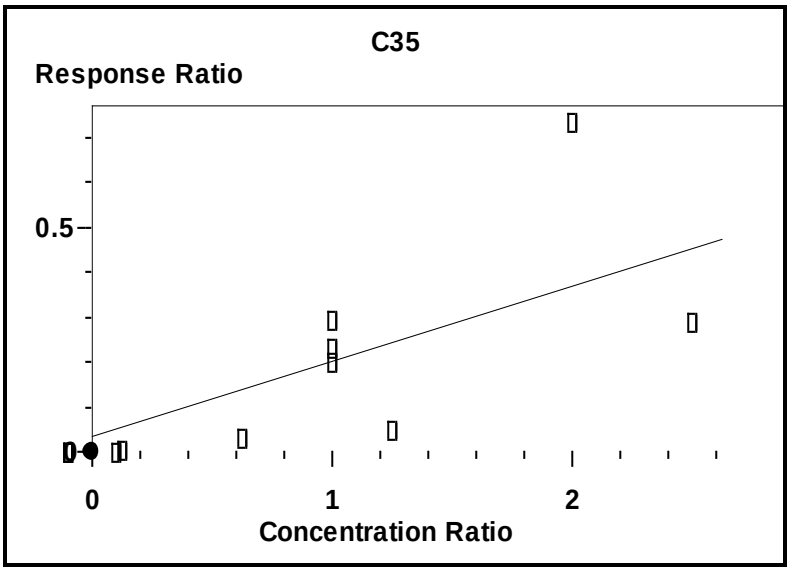

dibenzo(a,h)anthracene
Response Ratio
2
0
0
1
2
Concentration Ratio


C33
Response Ratio
0.5
0
0
1
2
Concentration Ratio


benzo(g,h,i)perylene
Response Ratio
2
0
0
1
2
Concentration Ratio

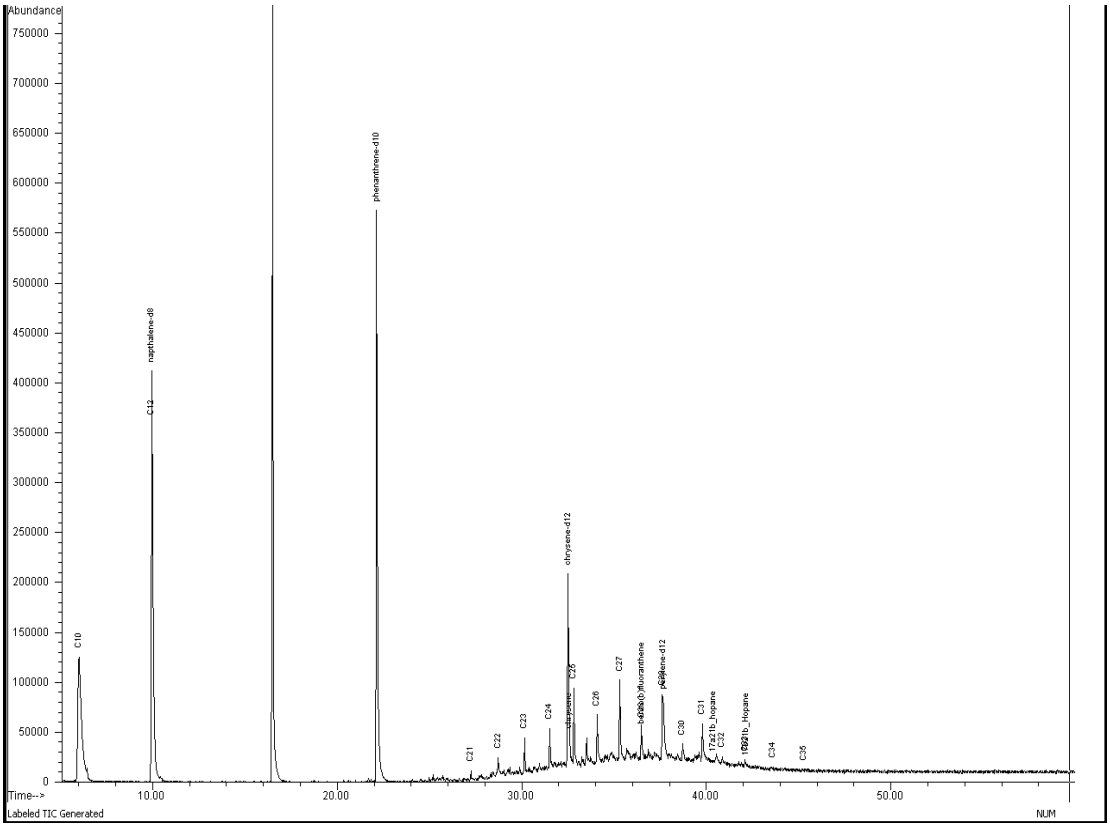

C33
Response Ratio
0.5
0
0
1
2
Concentration Ratio


C34
Response Ratio
0.5
0
0
1
2
Concentration Ratio

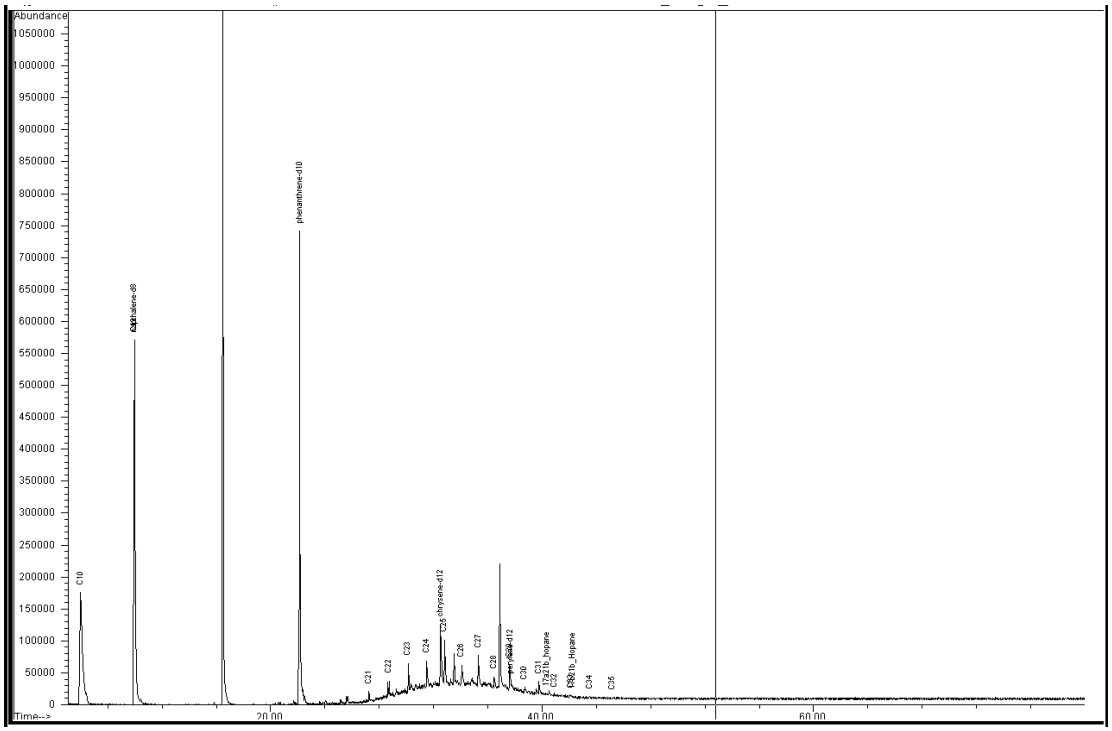

C35
Response Ratio
0.5
0
0
1
2
Concentration Ratio

## *1.2 Χρωματογραφήματα περιοχής της Πλατείας της Δημοτικής Αγοράς*

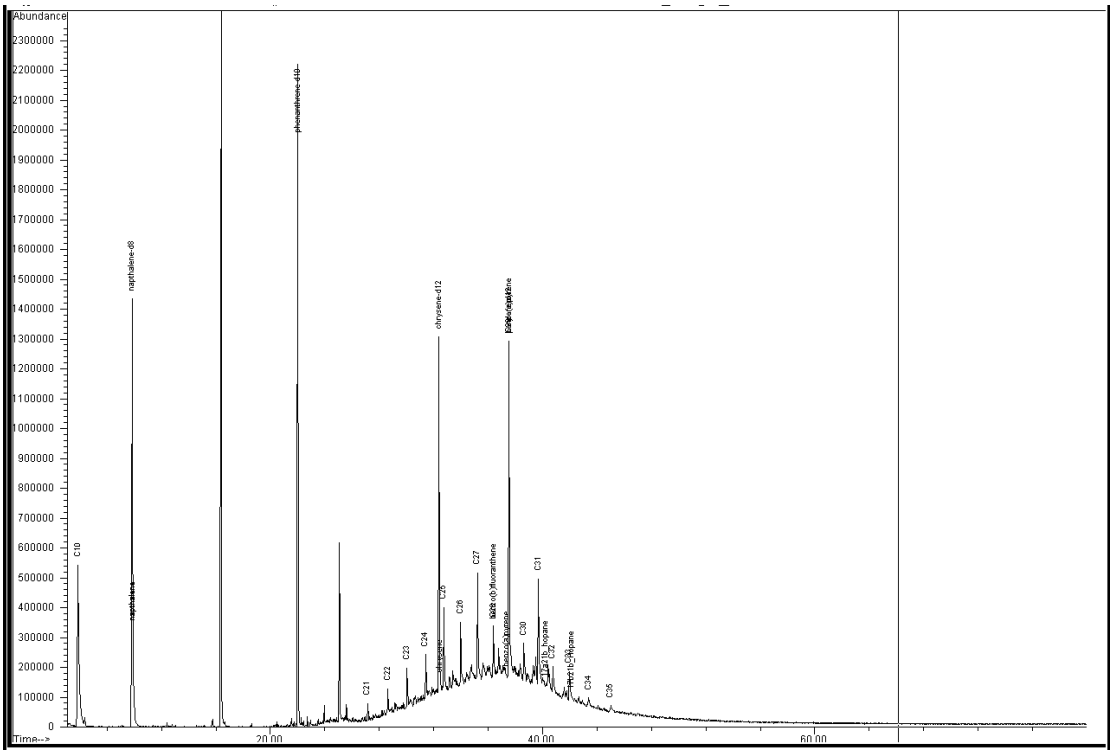
### 1.2.1 AG1_RH_W_IS.D



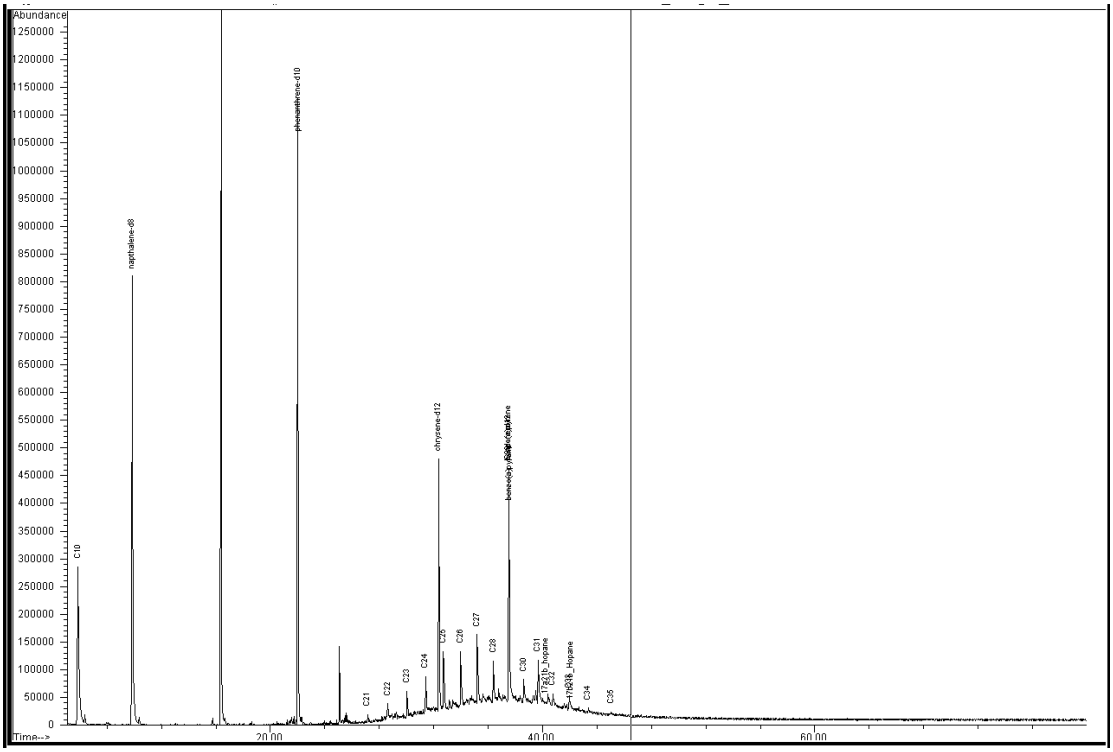
## 1.2.2 AG2_RH_W_IS.D



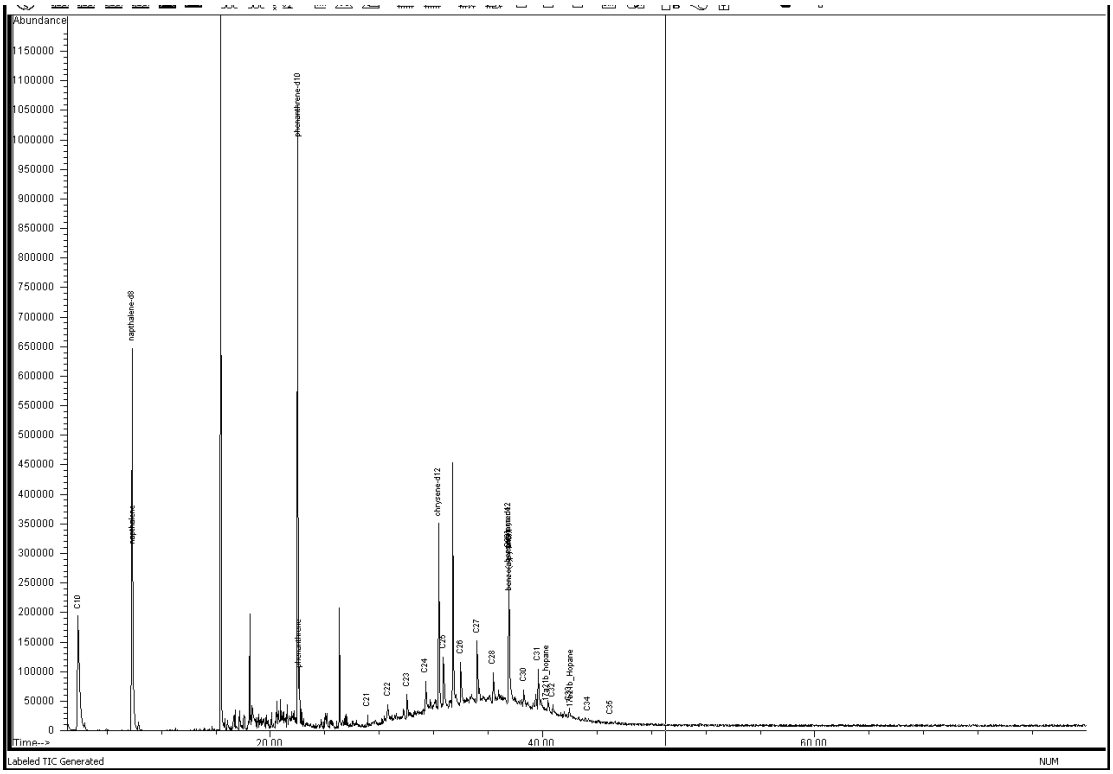

## 1.2.3 AG3_RH_W_IS.D



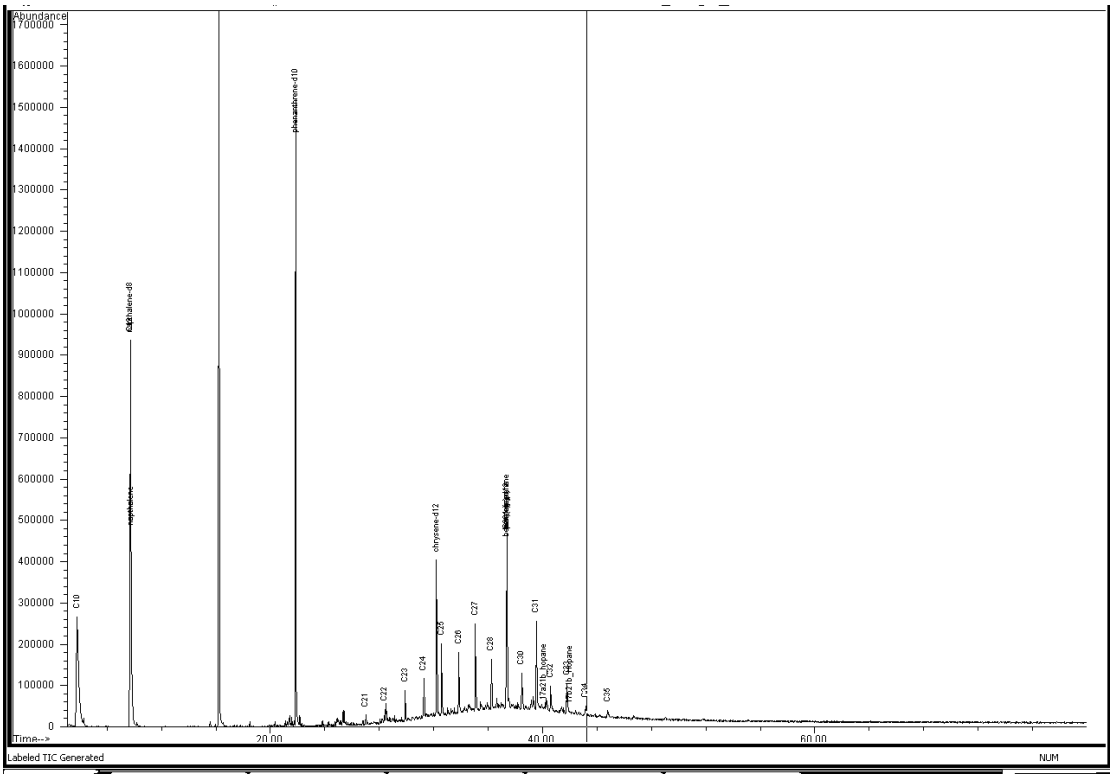
## 1.2.4 AG4_RH_W_IS.D



## 1.2.5 AG5_RH_W_IS.D

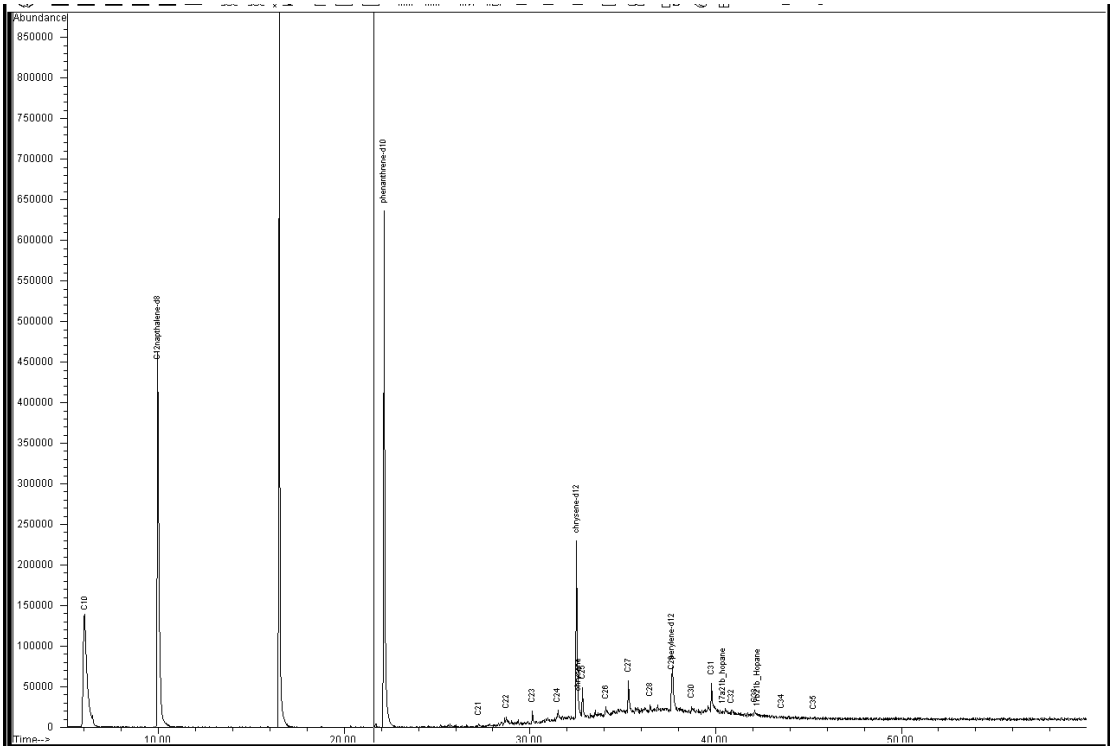


## 1.2.6 AG6_RH_W_IS.D

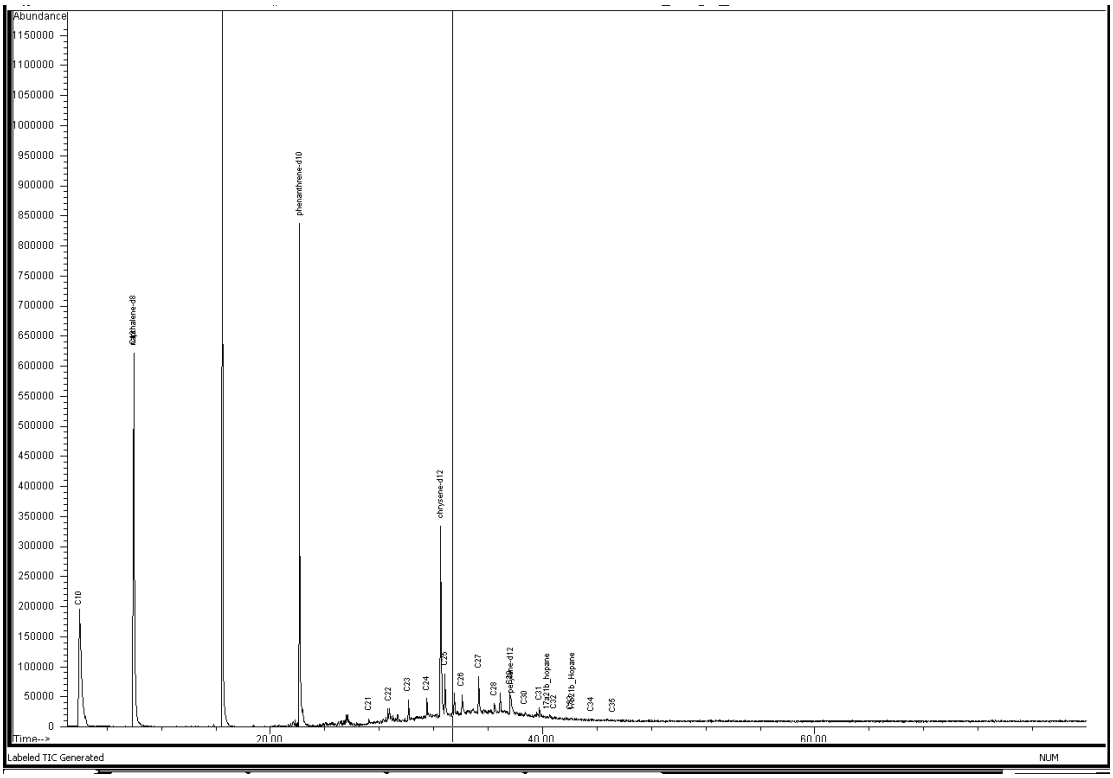


## *1.3 Χρωματογραφήματα περιοχής Πλατείας 1866*

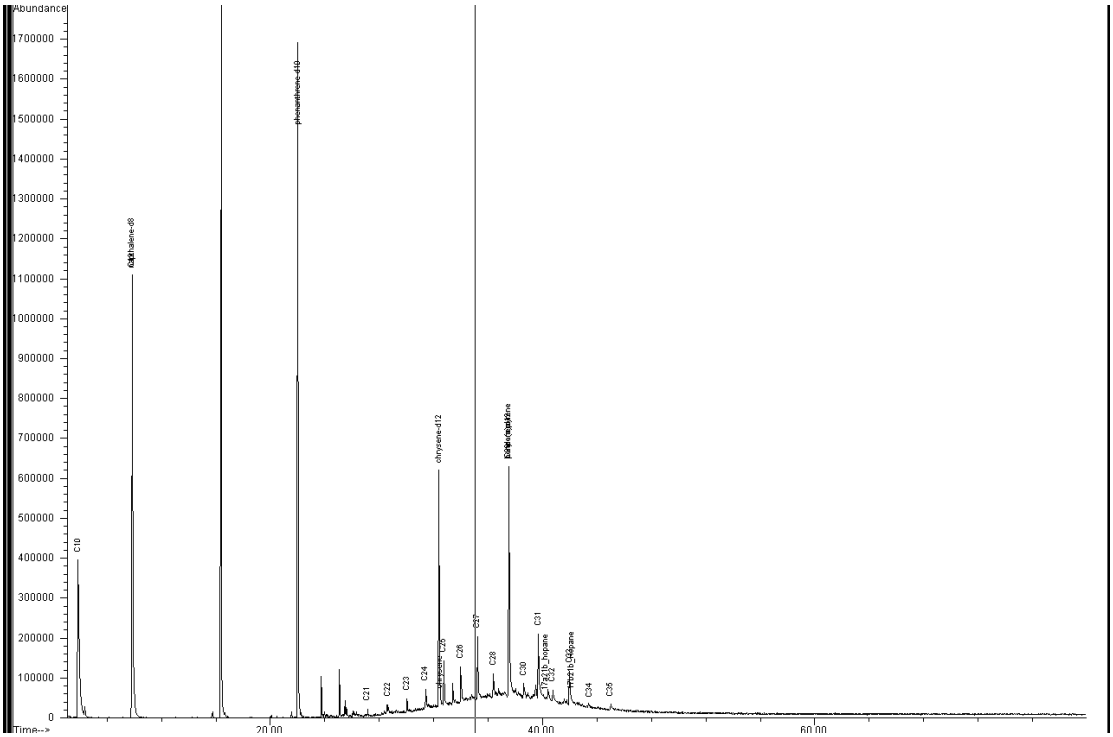
### 1.3.1 66_RH_W_IS_N2.D



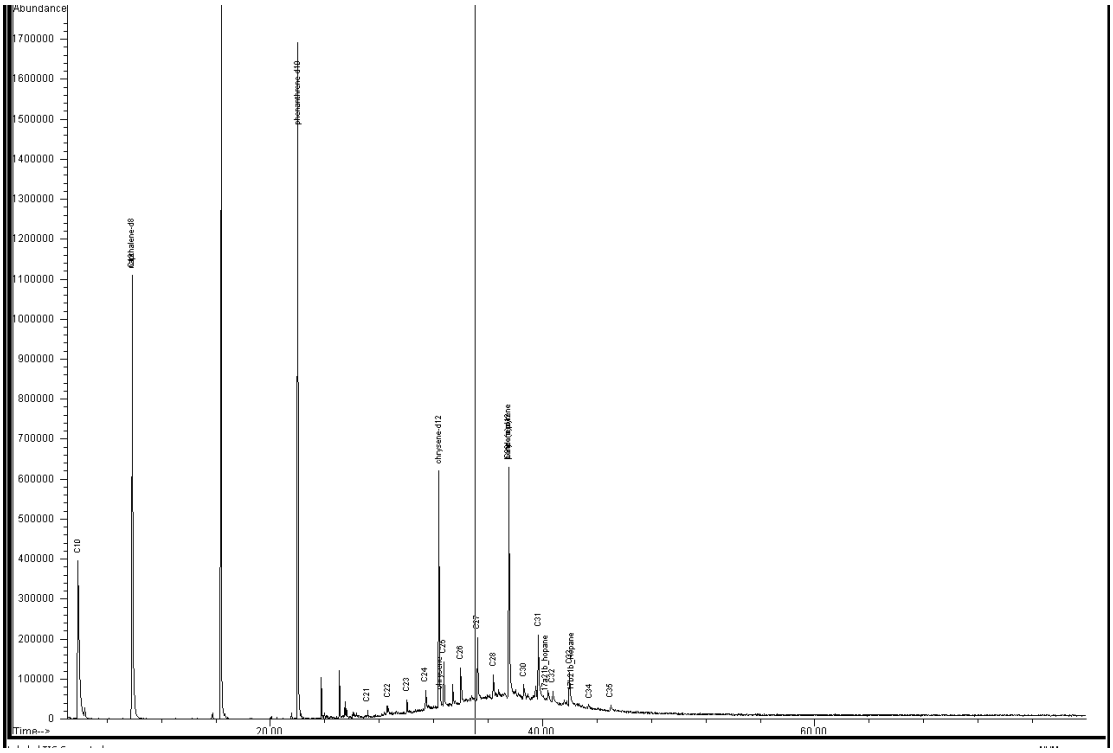
### 1.3.2 661_RH_W_IS.D



### 1.3.3 662_RH_W_IS.D

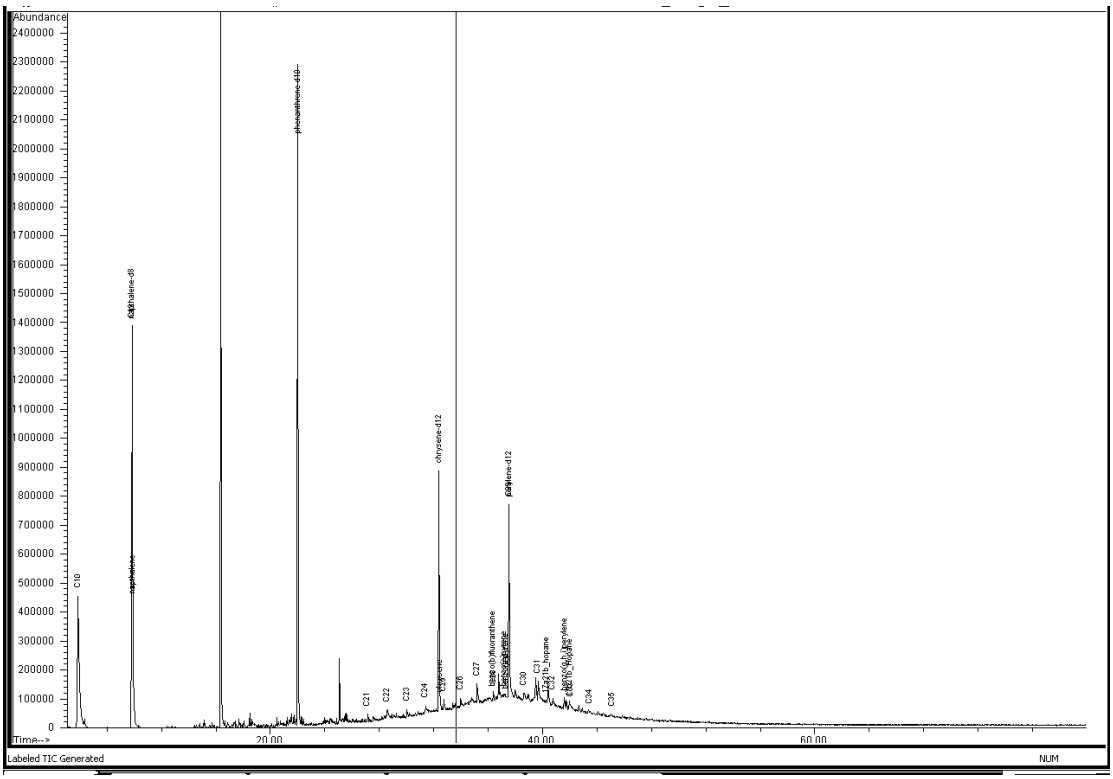



### 1.3.4 663_RH_W_IS.D

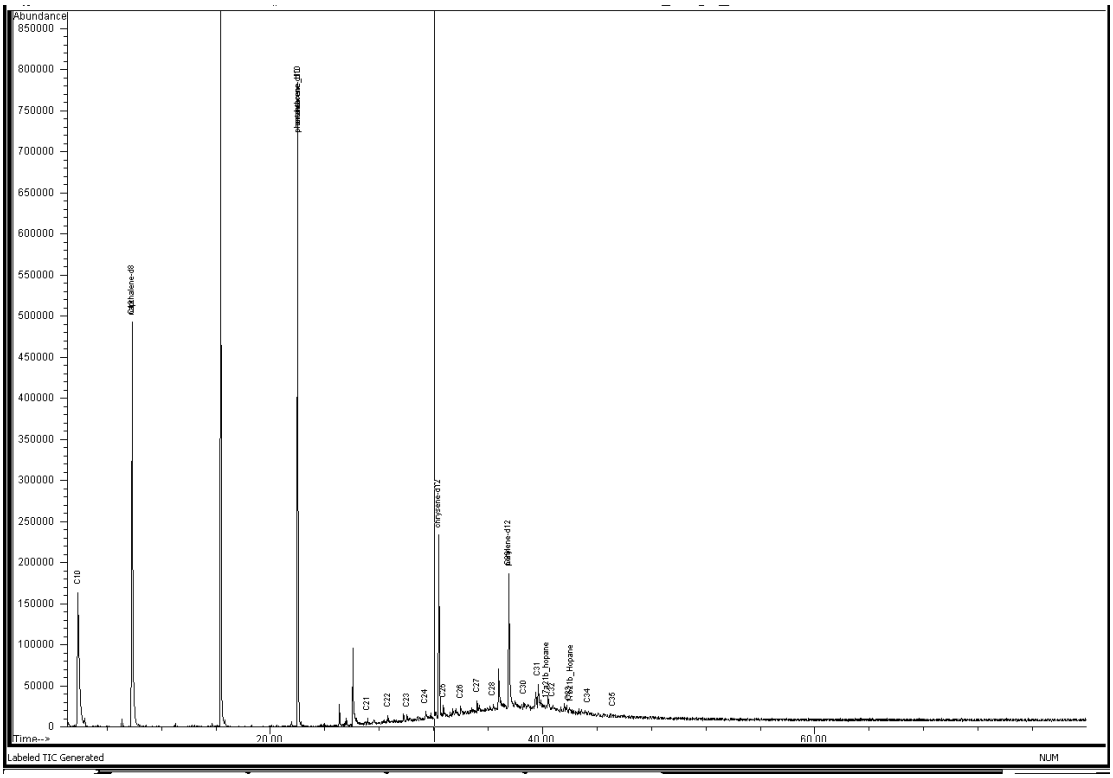


## *1.4 Χρωματογραφήματα της περιοχής του Παλιού Λιμανιού*

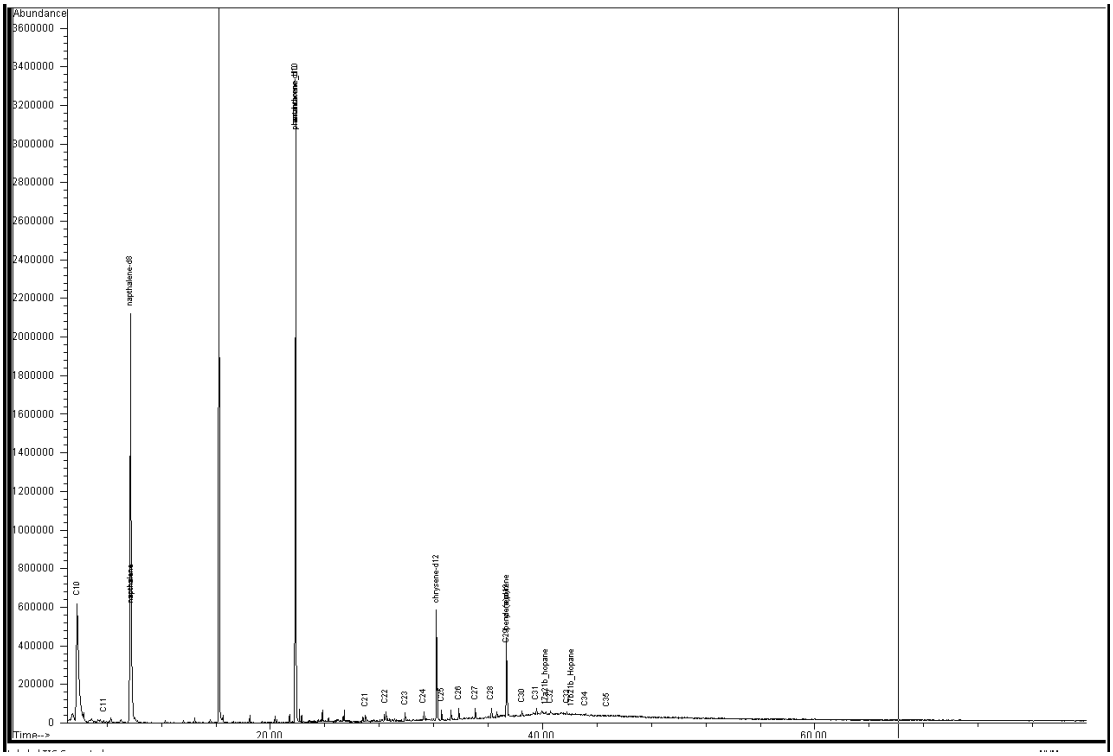
### 1.4.1 PL1_RH_W_IS.D



## 1.4.2 PL2_RH_W_IS.D

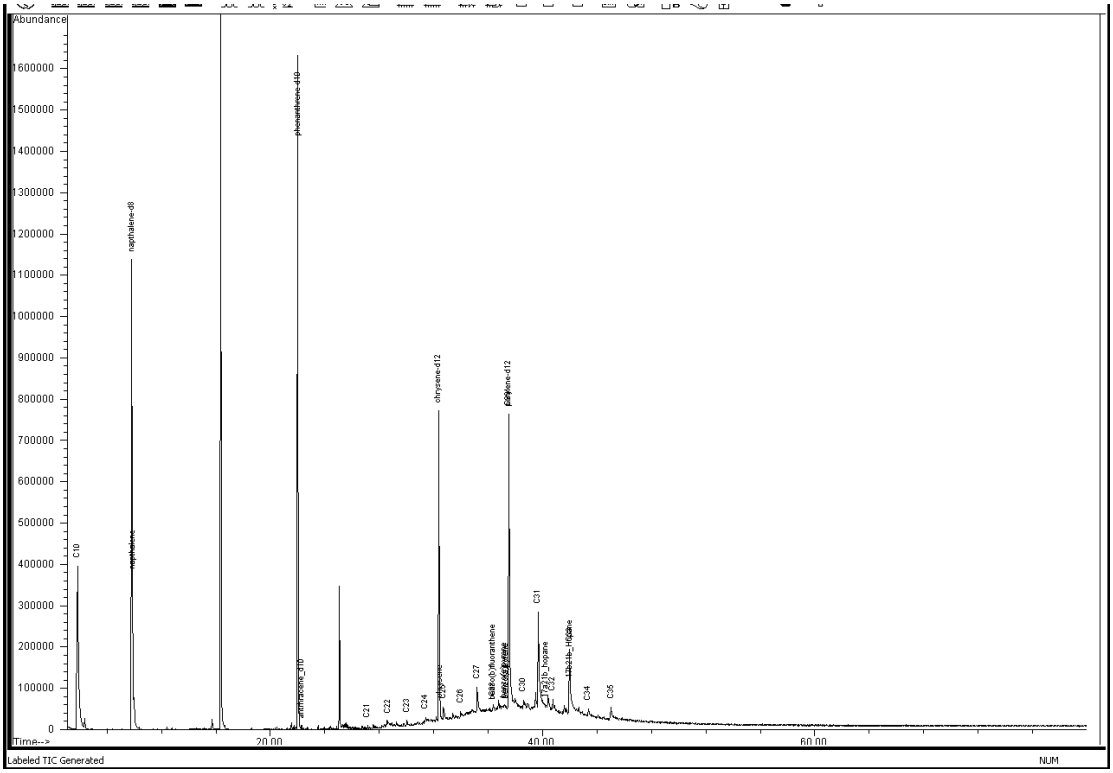


## 1.4.3 PL3_RH_W_IS.D

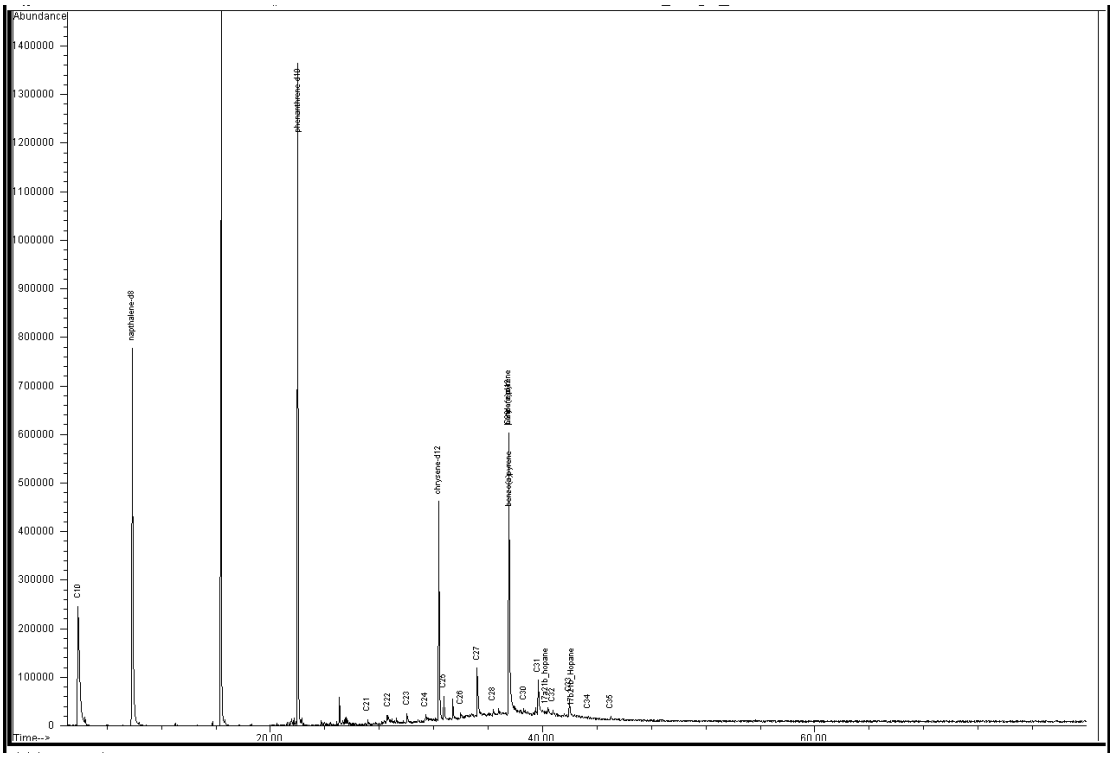


## *1.5 Χρωματογραφήματα της περίοχης του Δημοτικού Κήπου*

### 1.5.1 K1_RH_W_IS.D

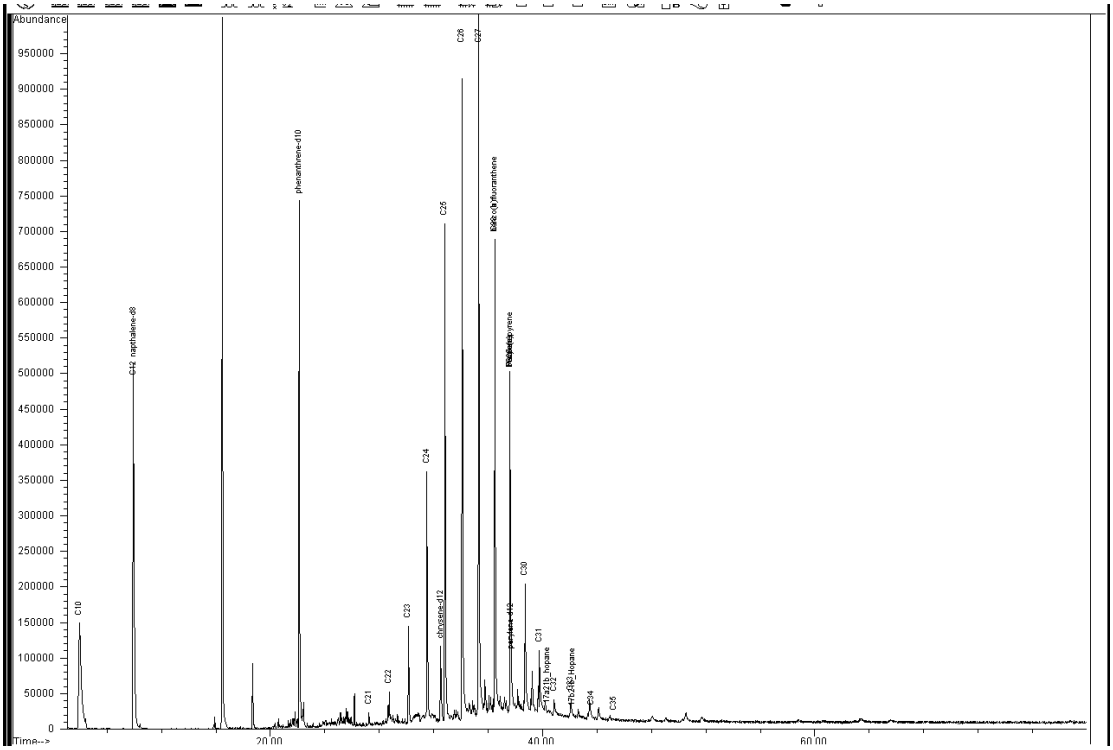


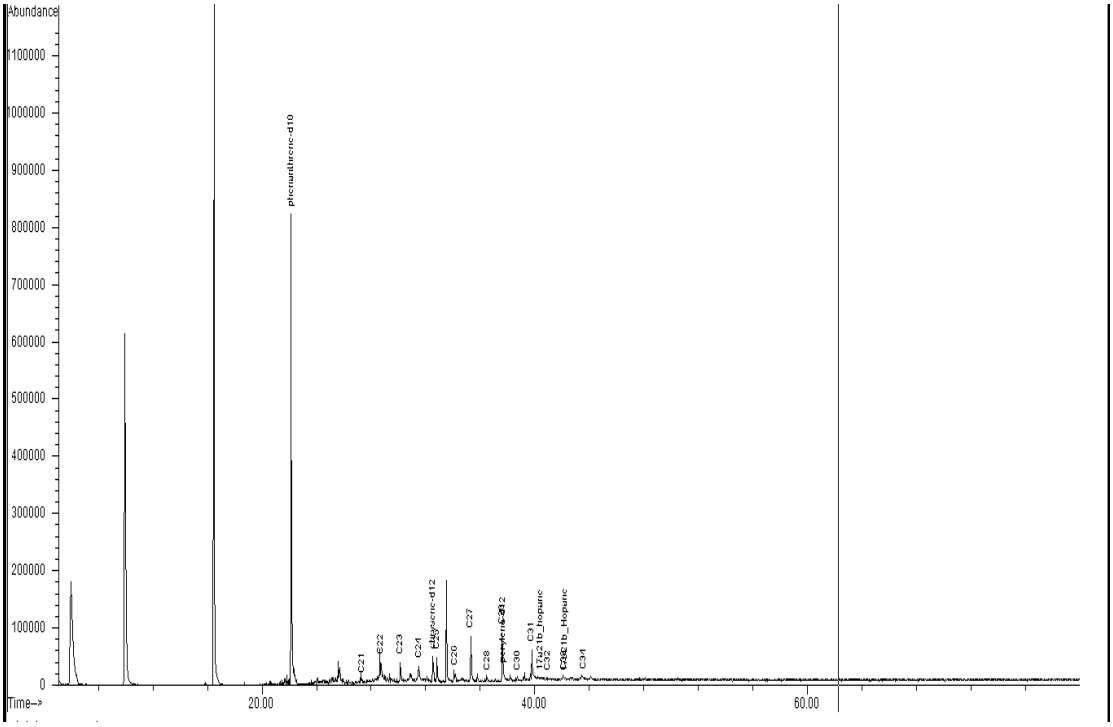
## 1.5.2 K2_RH_W_IS.D



## *1.6 Χρωματογράφημα περιοχής των Τάφων των Βενιζέλων*

### 1.6.1 BENI_RH_W_IS.D



## *1.7 Χρωματογράφημα της περιοχής του Πλυτεχνείου Κρήτης*

### 1.7.1 TUC_RH_W_IS.D