

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



026000265186



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΣΥΜΒΟΛΗ ΣΤΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ
ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΣΕ ΑΣΤΙΚΗ ΚΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ
ΜΕ ΧΗΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ

ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ Γ. ΕΥΑΓΓΕΛΟΠΟΥΛΟΣ
ΦΥΣΙΚΟΣ, M.Sc.

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

- Τ. Αλμπάνης, Καθηγητής, Επιβλέπων Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Ιωαννίνων
Π. Κασσομένος, Αναπληρωτής Καθηγητής, Μέλος συμβουλευτικής επιτροπής, Τμήμα Φυσικής, Παν/μιο Ιωαννίνων
Α. Τριανταφύλλου, Καθηγητής, Μέλος συμβουλευτικής επιτροπής, Τμήμα ΓΕΩ.ΠΕ., ΤΕΙ Δυτικής Μακεδονίας
Α. Μυλωνά, Καθηγήτρια, Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Ιωαννίνων
Δ. Βαγενάς, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος & Φυσικών Πόρων, Παν/μιο Ιωαννίνων
Ι. Κωνσταντίνου, Επικ. Καθηγητής, Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος & Φυσικών Πόρων, Παν/μιο Ιωαννίνων
Χ. Νάνος, Λέκτορας, Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Ιωαννίνων



Στην οικογένειά μου :



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διατριβή είναι το αποτέλεσμα συστηματικής έρευνας που πραγματοποιήθηκε τα τελευταία χρόνια στο Εργαστήριο Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης και Περιβαλλοντικής Φυσικής του τμήματος Γεωτεχνολογίας και Περιβάλλοντος του Τ.Ε.Ι. Δυτικής Μακεδονίας. Πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος «ΑΡΧΙΜΗΔΗΣ ΙΙ - ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΩΝ ΟΜΑΔΩΝ ΣΤΑ ΤΕΙ» του Ε.Π.Ε.Α.Ε.Κ. ΙΙ. Επιστημονική υπεύθυνος ήταν η κ. Αργυρώ Ασβεστά, Επίκουρη Καθηγήτρια, την οποία και ευχαριστώ θερμά. Οι αναλύσεις για τον προσδιορισμό της τοξικότητας των αιωρούμενων σωματιδίων έγιναν στο Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (Ε.Κ.Ε.Τ.Α.) από την υποψήφια διδάκτορα Χρύσα Παπαδημητρίου, υπό την ευθύνη του Δρ. Πέτρου Σαμαρά, Αναπληρωτή Καθηγητή, τους οποίους ευχαριστώ για την συνεργασία. Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των αιωρούμενων σωματιδίων έγινε στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων από την υποψήφια διδάκτορα Ελευθερία Κωδωνά, την οποία επίσης ευχαριστώ για την ουσιαστική συμβολή στην πραγματοποίηση της παρούσας διατριβής.

Κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής είχα την τύχη να συνεργαστώ με τον Δρ. Αθανάσιο Τριανταφύλλου, Καθηγητή, τον οποίο θα ήθελα ιδιαίτερα να ευχαριστήσω για την αμέριστη βοήθεια και την υποστήριξη που μου παρείχε σε όλες τις φάσεις αυτής της έρευνας. Επίσης ευχαριστώ θερμά τον Δρ. Τριαντάφυλλο Αλμπάνη, Καθηγητή του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, που με εμπιστεύτηκε και μου ανέθεσε το συγκεκριμένο θέμα της διατριβής. Σημαντική ήταν η βοήθεια του Δρ. Παύλου Κασσομένου, Αναπληρωτή Καθηγητή του Φυσικού Τμήματος του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για τα πολύτιμα σχόλια και παρατηρήσεις του, που συνέβαλαν στη τελική διαμόρφωση της διατριβής.

Ιδιαίτερα θέλω να ευχαριστήσω τον Δρ. Σταμάτη Ζώρα, Λέκτορα του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος της Πολυτεχνείου Ξάνθης για την πολύτιμη βοήθειά του σε όλα τα στάδια της διατριβής. Επίσης, ευχαριστώ τον Χρήστο Διαμαντόπουλο για την βοήθεια του στη δειγματοληψία των αιωρούμενων σωματιδίων και την τεχνική υποστήριξη του εργαστηρίου. Ευχαριστώ τον Δρ. Στέλιο Γκάρα και την Αγάπη Αθανασιάδου, φοιτήτρια της Πολυτεχνικής Σχολής του Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, για τη σημαντική βοήθεια τους κατά την επίπονη διαδικασία της ανάλυσης των δειγμάτων. Ουσιαστική ήταν η βοήθεια



της Δρ. Δήμητρας Λαμπροπούλου, Λέκτορα του Τμήματος Χημείας του Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, την οποία ευχαριστώ για την βοήθειά της στην αέρια χρωματογραφία.

Θερμά τέλος ευχαριστώ τον Δρ. Ανδρέα Ιορδανίδη, Επίκουρο Καθηγητή, για την πολύτιμη βοήθειά του στο μορφολογικό χαρακτηρισμό υλικών με την ηλεκτρονική μικροσκοπία.



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

A. ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 Στόχος και δομή της διατριβής	1
1.2 Αιωρούμενα σωματίδια	3
1.2.1 Διαχωρισμός τους και επιπτώσεις στην υγεία και το περιβάλλον	4
1.3 Σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων	7
α) Βαρέα μέταλλα και άλλα χημικά στοιχεία	7
i) Παράγοντες εμπλουτισμού (EFs)	10
β) Τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs)	11
γ) Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs)	14
i) Γενικά	14
ii) Πηγές και διαγνωστικά κριτήρια των PAHs	16
iii) Αντιδράσεις των σωματιδιακών PAHs	17
iv) Χρήση των διαγνωστικών λόγων για την εξακρίβωση των πηγών	19
1.4 Προσδιορισμός και ποσοτικοποίηση των πηγών με πολυμεταβλητή στατιστική ανάλυση	21
α) Ανάλυση σε κύριες συνιστώσες (PCA)	21
β) Μοντέλο αποδέκτη	24

2 ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ

2.1 Περιγραφή της ευρύτερης περιοχής	29
2.2 Η πόλη της Κοζάνης	29
2.3 Διαχρονική μεταβολή των συγκεντρώσεων	29
2.3.1 Η ατμοσφαιρική ρύπανση της πόλης Κοζάνης	29
2.3.2 Η ατμοσφαιρική ρύπανση στον Κλείτο	31
2.4 Κλιματικά χαρακτηριστικά της περιοχής	33

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ



3.1 Εισαγωγή	35
3.2 Δειγματοληψία ατμοσφαιρικών δειγμάτων	35
3.2.1 Περιοχή μελέτης-Σταθμοί δειγματοληψίας	35
3.2.2. Προσδιορισμός συγκέντρωσης αιωρούμενων σωματιδίων – συντήρηση φίλτρων	37
3.2.3. Χημική ανάλυση αιωρούμενων σωματιδίων	37
3.3 Προσδιορισμός PAHs και PCBs	38
3.3.1.Εισαγωγή	38
3.3.2 Αντιδραστήρια και εξοπλισμός	40
3.3.3 Αναλυτική πορεία	41
3.3.4 Εκχύλιση δειγμάτων	42
3.3.5 Βελτιστοποίηση της LVI	45
3.3.6 Παράμετροι του PTV εγχυτήρα	48
3.3.7 Χρωματογραφικές συνθήκες GC/MS	49
3.3.8 Ποσοτικός προσδιορισμός	50
3.3.9 Όρια ανίχνευσης	51
3.3.10 Συμπεράσματα	54
3.4. Προσδιορισμός βαρέων μετάλλων και άλλων στοιχείων	54
3.5 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης	58
3.6 Μέτρηση τοξικότητας	58
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ	63
4.1 Εισαγωγή	63
4.2 Αιωρούμενα Σωματίδια	63
4.2.1 Συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων (PM ₁₀ και PM _{2.5})	63
4.2.2 Συμπεράσματα	69
4.3 Βαρέα μέταλλα και άλλα στοιχεία	70
4.3.1 Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και άλλων στοιχείων στα PM _{2.5} και PM ₁₀	70
4.3.2 Διαγνωστικοί λόγοι	74
4.3.3 Παράγοντες εμπλουτισμού	75
4.3.4 Ταυτοποίηση των πηγών με χρήση της παραγοντικής	



ανάλυσης	77
4.3.5 Συμπεράσματα	85
4.4 Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (PAHs)	86
4.4.1 Συγκεντρώσεις των PAHs στα PM _{2.5} και PM ₁₀	86
4.4.2 Συσχέτιση των PAHs με μετεωρολογικές παραμέτρους και αέριους ρύπους	93
4.4.3 Συσχέτιση των συγκεντρώσεων των PAHs μεταξύ των θέσεων	94
4.4.4 Διαχωρισμός των PM ₁₀	95
4.4.5 Διαγνωστικοί λόγοι	96
4.4.6 Παραγοντική Ανάλυση	98
4.4.7 Ταυτοποίηση – ποσοστά των πηγών εκπομπής με το μοντέλο αποδέκτη APCA	103
4.4.8 Παραγοντική ανάλυση – Μοντέλο αποδέκτη τη θερμή και ψυχρή περίοδο	107
4.4.8 Προσδιορισμός δείκτη καρκινογένεσης	110
4.4.9 Συμπεράσματα	111
4.5 PCBs στα αιωρούμενα σωματίδια	114
4.5.1 Συσχέτιση των συγκεντρώσεων των PCBs	116
4.6 Προσδιορισμός τοξικότητας των αιωρούμενων σωματιδίων	118
4.7 Μορφολογικά χαρακτηριστικά των αιωρούμενων σωματιδίων	121
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	129
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	135
7. ABSTRACT AND CONCLUSIONS AT WORK	151
8. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	155



Α. ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο - ΕΙΣΑΓΩΓΗ

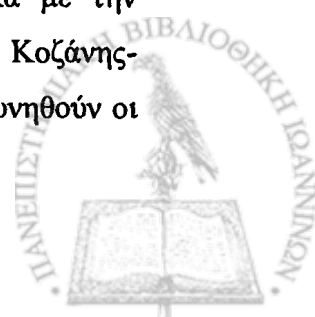
1.1 Αντικείμενο και στόχοι

Αιωρούμενα σωματίδια, ως ατμοσφαιρικός ρύπος, θεωρούνται μείγμα στερεών και υγρών σωματιδίων που ποικίλουν σε μέγεθος, σύνθεση και προέλευση. Οι επιπτώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στην υγεία του ανθρώπου είναι σημαντικές και καθορίζονται τόσο από το μέγεθός τους, όσο και από τη χημική τους σύσταση. Μακροχρόνια εισπνοή σωματιδίων προκαλεί διάφορες μορφές πνευμονοκονιάσεων, άσθμα και σε ορισμένες περιπτώσεις καρκινογένεση.

Από επιδημιολογικές μελέτες που έγιναν ως τώρα έχει προκύψει όχι μόνο συσχέτιση μεταξύ της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και εξάρσεων χρόνιων πνευμονικών νόσων, αλλά και αύξηση των θανάτων από καρδιαγγειακές παθήσεις, ιδιαίτερα σε ηλικιωμένα άτομα και άτομα με υποκείμενες καρδιοπνευμονικές παθήσεις (Glantz 1993, Seaton et al. 1995). Η σχέση της καρδιαγγειακής θνησιμότητας και νοσηρότητας με την ατμοσφαιρική ρύπανση αλλά και τις κλιματολογικές μεταβολές έχει αποτελέσει ιδιαίτερο θέμα συζήτησης, στην επιστημονική κοινότητα, τα τελευταία χρόνια (Katsouyanni et al. 1988, Glantz 1993, Seaton et al. 1995).

Στην περιοχή της Δυτικής Μακεδονίας και ειδικότερα στον άξονα Αμυνταίου Πτολεμαΐδας - Κοζάνης είναι συγκεντρωμένο, από τα μέχρι τώρα γνωστά, το μεγαλύτερο λιγνιτικό κοίτασμα της χώρας μας, από την εκμετάλλευση του οποίου παράγεται το 57% των αναγκών της Ελλάδας σε ηλεκτρική ενέργεια. Η έντονη μεταλλευτική δραστηριότητα και η λειτουργία μεγάλων θερμικών μονάδων ηλεκτροπαραγωγής στην περιοχή, έχει ως αποτέλεσμα περιβαλλοντικές επιπτώσεις, οι οποίες κατά καιρούς τροφοδότησαν έντονες διαμαρτυρίες των κατοίκων της περιοχής. Η έντονη αυτή βιομηχανική δραστηριότητα είχε σημαντικές επιπτώσεις στο οικοσύστημα της περιοχής, και ειδικότερα στην ποιότητα της ατμόσφαιρας εξαιτίας των υψηλών συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων (Triantafyllou, 2001 and 2006b).

Διάφορες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί και δημοσιευτεί αναφορικά με την ατμοσφαιρική ρύπανση της ευρύτερης περιοχής του λεκανοπεδίου Κοζάνης-Πτολεμαΐδας προκειμένου να εκτιμηθεί η ποιότητα του αέρα και να διερευνηθούν οι



μηχανισμοί διασποράς και μεταφοράς των ρύπων (Triantafyllou et al., 1990,2000,2001 and 2006; Ευαγγελόπουλος, 2005), ενώ κάποιες εστιάζουν την προσοχή τους στη χημική σύσταση των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων (Arditsoglou et al.,2004; Petaloti et al., 2003; Samara, 2005; Christina Petaloti et al., 2006; Biterna and Voutsas, 2005; Voutsas et al., 2004). Από αυτές φαίνεται ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων αποτελούν πρόβλημα για την ποιότητα της ατμόσφαιρας στην περιοχή. Ποτέ όμως κατά το παρελθόν έχει επιχειρηθεί η εκτίμηση της επικινδυνότητας των PM_{10} στην περιοχή.

Θέμα της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη της σύστασης σωματιδίων με διάμετρο μικρότερη των $10\mu m$ (PM_{10}) στην ατμόσφαιρα αστικών και βιομηχανικών περιοχών. Στόχος της μελέτης αυτής είναι να γίνει ορθή και ακριβής εκτίμηση των συγκεντρώσεων των ενώσεων που βρίσκονται στα αιωρούμενα σωματίδια (PM) και ταυτόχρονα να αποτυπωθεί η συνεισφορά των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων στις εκπομπές των ενώσεων αυτών.

Οι επιμέρους στόχοι της παρούσας διατριβής μπορούν να οριοθετηθούν ως εξής:

1) Βελτίωση και ανάπτυξη κατάλληλης δειγματοληπτικής και αναλυτικής μεθοδολογίας για τον προσδιορισμό των βαρέων μετάλλων.

2) Βελτίωση και ανάπτυξη κατάλληλης αναλυτικής μεθοδολογίας για τον προσδιορισμό ανθεκτικών οργανικών ρυπαντών (Persistent Organic Pollutants ή POPs) συμπεριλαμβανομένων των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs) και των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων, που βρίσκονται προσροφημένοι στα αιωρούμενα σωματίδια με διάμετρο $<10\mu m$ (PM_{10}) ή και $2.5\mu m$ ($PM_{2.5}$).

3) Μελέτη της εποχιακής διακύμανσης των βαρέων μετάλλων και των POPs σε αστική περιοχή και βιομηχανική περιοχή.

4) Χρήση διαγνωστικών κριτηρίων για την ταυτοποίηση των πηγών των ρυπαντών.

5) Εφαρμογή μοντέλου αποδέκτη για την ταυτοποίηση των πηγών των ρυπαντών και ποσοτικοποίηση της συνεισφοράς τους.

6) Εκτίμηση της συνολικής τοξικότητας των αιωρούμενων σωματιδίων.

Οι βασικοί άξονες που καθορίζουν τη δομή της εργασίας είναι:

Βιβλιογραφική επισκόπηση των μελετών που έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με τη μέθοδο ανάλυσης της χημικής σύστασης των PM και τα αποτελέσματά της ανάλυσής τους.



Βιβλιογραφική επισκόπηση των κριτηρίων για τον προσδιορισμό των πηγών καθώς και των μοντέλων ταυτοποίησης και ποσοτικοποίησης της συνεισφοράς των πηγών στις συγκεντρώσεις των επικίνδυνων για την ανθρώπινη υγεία ρυπαντών.

Μεθοδολογία που βελτιώθηκε ή και αναπτύχθηκε για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των ΡΜ.

Επεξεργασία - συζήτηση των αποτελεσμάτων ανάλυσης της σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων.

1.2 Αιωρούμενα σωματίδια

Είναι γνωστό ότι η υποβάθμιση της ποιότητας της ατμόσφαιρας αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που διαμορφώνουν την ποιότητα ζωής στις σύγχρονες κοινωνίες και έχει σημαντικές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπινου οργανισμού. Μέρος των ατμοσφαιρικών ρύπων, κυρίως μέσω της αναπνευστικής οδού, εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό προκαλώντας σοβαρά νοσήματα. Από επιδημιολογικές μελέτες που έγιναν ως τώρα έχει προκύψει όχι μόνο συσχέτιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης με την έξαρση χρόνιων πνευμονικών νόσων, αλλά και αύξηση των θανάτων από καρδιαγγειακές παθήσεις, ιδιαίτερα σε ηλικιωμένα άτομα και άτομα με υποκείμενες καρδιοπνευμονικές παθήσεις (Glantz 1993, Seaton et al. 1995). Η σχέση της καρδιαγγειακής νοσηρότητας και θνησιμότητας με την ατμοσφαιρική ρύπανση αλλά και τις κλιματολογικές μεταβολές έχει αποτελέσει ιδιαίτερο θέμα συζήτησης, στην επιστημονική κοινότητα, τα τελευταία χρόνια (Katsouyanni et al. 1988, Glantz 1993, Seaton et al. 1995, Panagiotakos et al. 2004, Bartzokas et al. 2004, Paliatsos et al. 2006). Τα τελευταία χρόνια οι οδηγίες της Παγκόσμιας Οργάνωσης Υγείας (ΠΟΥ) και η ευαισθητοποίηση τόσο των κυβερνήσεων όσο και άλλων αρμόδιων φορέων δείχνουν να καταβάλουν ιδιαίτερες προσπάθειες για τον περιορισμό των επιπτώσεων της ρύπανσης της ατμόσφαιρας στις περισσότερες Ευρωπαϊκές πόλεις. Υπολογίζεται ότι κάθε χρόνο στις Η.Π.Α. συμβαίνουν 350000 αιφνίδιοι θάνατοι από από καρδιαγγειακά νοσήματα από τους οποίους 60000 περίπου σχετίζονται με την ατμοσφαιρική ρύπανση (Glantz 1993). Στις δεκαετίες 1940 και 1950 ο άνθρακας αποτελούσε το κύριο καύσιμο για ενεργειακή, βιομηχανική και οικιακή χρήση και οι μεγαλουπόλεις επηρεάζονταν, ιδίως κατά τους χειμερινούς μήνες, από το “νέφος” το οποίο σε συνδυασμό και με τις συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας παγιδευόταν κοντά στο έδαφος. Το “νέφος” αυτό, πλούσιο σε SO₂ και άλλους ρύπους, θεωρήθηκε



υπεύθυνο για την μεγάλη αύξηση θανάτων από αναπνευστικά και καρδιαγγειακά νοσήματα στο Λονδίνο το 1952 (Boubel et al. 1994). Από τότε καταδείχθηκε μια σχέση, ιδίως μεταξύ SO_2 και αιωρούμενων σωματιδίων, με την αύξηση της καρδιοπνευμονικής νοσηρότητας και θνητότητας.

Ως αιωρούμενα σωματίδια (Suspended Particulate Matter, SPM) χαρακτηρίζουμε κάθε σώμα, στερεό ή υγρό, εκτός του ύδατος, που βρίσκεται σε διασπορά και έχει διάμετρο μεγαλύτερη από 0,0002 μm και μικρότερη από 500 μm περίπου. Η σκόνη, ο καπνός, η ιπτάμενη τέφρα αποτελούν χαρακτηριστικά παραδείγματα αιωρούμενων σωματιδίων. Κάποια σωματίδια είναι αρκετά μεγάλα ή σκουρόχρωμα, ώστε καθίστανται ορατά σαν καπνός, ενώ άλλα είναι τόσο μικρά που δύνανται να ανιχνευθούν μόνο με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

Ορισμένα σωματίδια διαφεύγουν απευθείας από τις πηγές τους, όπως οι καπνοδόχοι και τα αυτοκίνητα. Σε άλλες πάλι περιπτώσεις, αέρια όπως CO , SO_2 , NO_x , και VOCs αντιδρούν με διάφορες ενώσεις του αέρα και δημιουργούν έτσι τα λεπτόκοκκα σωματίδια. Η φύση τους και η χημική σύστασή τους ποικίλλει, και εξαρτάται από την τοποθεσία, την εποχή του χρόνου και τις καιρικές συνθήκες. Η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων σε καθαρή ατμόσφαιρα είναι της τάξεως των $10 \mu g/m^3$.

1.2.1 Διαχωρισμός τους και επιπτώσεις στην υγεία και το περιβάλλον

Τα αιωρούμενα σωματίδια είναι μια σημαντική κατηγορία ρυπαντών, οι οποίοι παίζουν σπουδαίο ρόλο στην χημεία της ατμόσφαιρας, στις κλιματικές αλλαγές και επιφέρουν δυσμενείς συνέπειες στην ανθρώπινη υγεία (Preining, 1991; Penner and Mulholland, 1991; Charlson et al, 1992). Τα αιωρούμενα σωματίδια βέβαια δεν είναι ένας ενιαίος ρύπος, αλλά μάλλον είναι ένα μείγμα πολλών ρύπων. Μέτρο της προσροφητικής ικανότητας των σωματιδίων αποτελεί η ειδική επιφάνειά τους, η οποία αυξάνει όσο μειώνεται η διάμετρος των σωματιδίων. Αυτό συγκλίνει και με τις τελευταία δημοσιευμένες έρευνες σύμφωνα με τις οποίες τα πιο επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία σωματίδια είναι αυτά με την μικρότερη διάμετρο.

Αρχικά, οι μετρήσεις αιωρούμενων σωματιδίων αναφερόταν στα ολικά αιωρούμενα σωματίδια (Total Suspended Particulates, TSP), δίχως να γίνεται διαφοροποίηση αυτών ανάλογα με το μέγεθός τους. Η προσέγγιση αυτή ωστόσο, εξελίχθηκε με την ανάπτυξη της τεχνολογίας και την ανακάλυψη των διαφορετικών επιπτώσεων των σωματιδίων ανάλογα με τη διάμετρό τους.



Το πρωταρχικό μέτρο TSP αντικαταστάθηκε με το PM_{10} , το οποίο αναφέρεται μόνο σε αιωρούμενα σωματίδια διαμέτρου 10 μm ή και μικρότερης ($\leq 10 \mu m$). Μελέτες που αφορούν στην μεταφορά και τον μετασχηματισμό των αιωρούμενων σωματιδίων προτείνουν τον ακόλουθο διαχωρισμό:

Αιωρούμενα σωματίδια διαμέτρου μεταξύ 2.5 – 10 μm , χαρακτηρίζονται ως χονδρόκοκκα σωματίδια, $PM_{2.5-10}$. Τα χονδρόκοκκα σωματίδια έχουν διάφορες πηγές προέλευσης, όπως τη σκόνη που μεταφάιρεται με τον άνεμο, τα οχήματα τα οποία κινούνται σε άστρωτους δρόμους, τα μηχανήματα βιομηχανιών συμπίεσεως, λιωσίματος και τροχισμού διαφόρων υλικών, αλέσματος, κ.ά..

Σχηματίζονται υπό την επίδραση, κυρίως, μηχανικών δυνάμεων, όπως η τριβή και η σύνθλιψη. Σωματίδια σκόνης ή χύματος προέρχονται από την κίνηση του ανέμου, ή από άλλες μηχανικές δράσεις της περιοχής. Γύρη και σπόρια απαντώνται ως μέρη των χονδρόκοκκων σωματιδίων, και κυριαρχούν ιδιαίτερος υλικά γεωλογικής προελεύσεως.

Τα $PM_{2.5-10}$ επομένως, αποτελούνται από λεπτομερώς διαχωρισμένη ανόργανη ύλη-ορυκτά, όπως Οξειδία του Αργιλίου, Πυρίτιο, Σίδηρο και Κάλιο.

Αιωρούμενα σωματίδια διαμέτρου μικρότερης των 2.5 μm ($< 2.5 \mu m$) αναφέρονται ως λεπτόκοκκα σωματίδια, $PM_{2.5}$. Αποδίδονται στα σχηματιζόμενα από την αέρια φάση σωματίδια, με διαδοχικές συσσωρεύσεις, συμπύκνωση, μεταφορά ή καύση, και αρχικά έχουν διάμετρο περίπου 0.05 μm . Αναφέρονται ως πολύ λεπτόκοκκα σωματίδια ή πυρήνες σωματιδίων. Τα σωματίδια αυτά έχουν την τάση να συσσωρεύονται περαιτέρω, σχηματίζοντας τα χαρακτηριζόμενα ως συσσωρευμένα σωματίδια, διαμέτρου γύρω στα 0.5 μm και τα οποία είναι σχετικά σταθερά στον αέρα. Τα πολύ λεπτόκοκκα σωματίδια τα οποία συνενώνονται, υπό φυσιολογικές βεβαίως ατμοσφαιρικές συνθήκες, προς συσσωρευμένα, δεν μπορούν να φτάσουν σε μέγεθος χονδρόκοκκων σωματιδίων.

Τα $PM_{2.5}$ προκύπτουν από πολλές, διαφορετικές πηγές, όπως από τα καυσαέρια των αυτοκινήτων, από διάφορες βιομηχανικές εγκαταστάσεις, από εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς επίσης και από οικιακές εστίες φωτιάς, τζάκια, φούρνους κ.ά., κι έτσι η σύστασή τους ποικίλλει. Δημιουργούνται επίσης από αέρια πυρανάφλεξης, τα οποία μετατρέπονται με χημικό τρόπο σε σωματίδια.

Λόγω της προελεύσεώς τους από αέρια, αποτελούνται από ανόργανα ιόντα όπως: θϊικά (SO_4^{2-}), νιτρικά (NO_3^-), αμμωνία (NH_3), άνθρακα (C, όπως προκύπτει από την



καύση), οργανικά αερολύματα, μέταλλα, και γενικότερα άλλα προϊόντα καύσεως. Το είδος, αυτού του μεγέθους των σωματιδίων, προέρχεται κυρίως από την ανθρώπινη δραστηριότητα (Hatakeyama et al, 1989; Seinfeld and Pandis, 1997).

Συμπερασματικά, ένα ευρύ φάσμα των PM βρίσκεται στην ατμόσφαιρα το οποίο συνεχώς μεταβάλλεται. Παράγοντες, όπως το μέγεθος, η χημική σύσταση, η χημική συγγένεια με το νερό, και η χημική δραστικότητα, είναι μερικοί από τους καθοριστικούς για την παραμονή των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα.

Ο χρόνος παραμονής τους στον «ήρεμο» αέρα, κυμαίνεται από δευτερόλεπτα μέχρι και λίγους μήνες. Η ταχύτητα με την οποία πέφτουν στο έδαφος είναι συνάρτηση του μεγέθους και της πυκνότητάς τους, και θεωρείται ότι ακολουθεί το νόμο του Stokes:

$$u = \frac{g * r * (d - d_a)}{18 * \eta}$$

όπου: u η οριακή ταχύτητα σφαιρικού σωματιδίου, g η επιτάχυνση της βαρύτητας, r η διάμετρος του σωματιδίου, d η πυκνότητα του σωματιδίου, d_a η πυκνότητα του αέρα και η ο συντελεστής ιξώδους

Γενικά, η «ζωή» των χονδροκόκκων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα υπολογίζεται να είναι μία μέρα, ενώ των λεπτόκοκκων είναι μεγαλύτερη, καθώς παρασύρονται συνήθως σε μεγάλες αποστάσεις (Fuchs et al, 1964; Hinds et al, 1982; Seinfeld and Pandis, 1997).

Πέραν του μεγέθους, μία δεύτερη κοινή ιδιότητα των αιωρούμενων σωματιδίων είναι το έντονο φαινόμενο της προσρόφησης που εμφανίζουν, λόγω της μεγάλης, ολικής τους επιφάνειας, η οποία είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο μικρότερη είναι η διάμετρος του σωματιδίου. Η μεγάλη αυτή επιφάνεια των σωματιδίων οφείλεται σε μικροπόρους, που η πλειονότητά τους έχει ακτίνα μικρότερη από 10 nm.

Αποτέλεσμα της προσρόφησης είναι η προσκόλληση ανεξάρτητων μορίων χημικών ενώσεων στην επιφάνεια των σωματιδίων.

Μία τρίτη κοινή ιδιότητα των αιωρούμενων σωματιδίων είναι η *οπτική* τους συμπεριφορά. Τα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 0,1 μm είναι πολύ μικρά συγκρινόμενα με το μήκος κύματος του ορατού φάσματος και συμπεριφέρονται όπως τα άλλα μόρια, π.χ. περιθλούν το φως. Σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη του 1 μm είναι πολύ μεγάλα σε σύγκριση με το μήκος κύματος του ορατού φάσματος, κι εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά με τα μικροσκοπικά αντικείμενα, δηλαδή



διαχέουν ή διακόπτουν το φως. Αποτέλεσμα αυτής της ιδιότητας είναι η ελάττωση της ορατότητας καθώς και της ηλιακής ακτινοβολίας που φθάνει στη γη.

Οι επιδράσεις των αιωρούμενων σωματιδίων είναι σημαντικές και ποικιλόμορφες σε όλους τους τομείς του περιβάλλοντος. Ειδικότερα στην υγεία εξαρτώνται από τη διάμετρό τους, τη χημική τους σύσταση καθώς και από την ύπαρξη άλλων ρύπων, με τους οποίους δρουν συνεργιστικά.

1.3 Σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων

α) Βαρέα μέταλλα και άλλα χημικά στοιχεία

Παρόλο που τα ιχνοστοιχεία αποτελούν ένα μικρό ποσοστό της μάζας των αιωρούμενων σωματιδίων, μερικά από αυτά (π.χ. Pb, As, Se, Cd, Hg, κ.ά.) μπορούν να προκαλέσουν σημαντικά προβλήματα υγείας στους ανθρώπους, όπως φλεγμονές αλλά και βλάβες στο DNA οι οποίες περνούν στις επόμενες γενιές (HEI Health Effect Institute, 2002). Τα βαρέα μέταλλα καθώς και άλλα τοξικά στοιχεία, όπως π.χ. τα μεταλλοειδή αρσενικό, αντιμόνιο κ.ά. εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα από διάφορες ανθρωπογενείς πηγές, όπως η καύση υγρών και στερεών καυσίμων, η τήξη μετάλλων και κραμάτων, η παραγωγή τσιμέντου, η αποτέφρωση απορριμμάτων κ.ά. Η κυριότερη φυσική πηγή εκπομπής βαρέων μετάλλων στην ατμόσφαιρα είναι το έδαφος. Κατά κανόνα, τα μέταλλα και οι ενώσεις τους βρίσκονται στην ατμόσφαιρα με τη μορφή στερεών σωματιδίων. Εξαιρέση αποτελεί ο υδράργυρος (Hg) που βρίσκεται κυρίως με τη μορφή ατμών.

Κατά κανόνα ο μόλυβδος, ο ψευδάργυρος, ο χαλκός, το αρσενικό, το κάδμιο κ.ά. εκπέμπονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες ενώ αντίθετα, μέταλλα όπως ο σίδηρος, το ασβέστιο, το πυρίτιο, το αργίλιο, το χρώμιο κ.ά. είναι εδαφικής προέλευσης.

Η κατά μέγεθος κατανομή των βαρέων μετάλλων στα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας σχετίζεται με την προέλευσή τους (ανθρωπογενείς ή φυσικές πηγές) έτσι ο μόλυβδος, ο ψευδάργυρος, ο χαλκός, το αρσενικό, το κάδμιο κ.ά. που εκπέμπονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, κατανέμονται κατ' εξοχήν στα μικρά σωματίδια ($d < 2 \mu\text{m}$). Αντίθετα, μέταλλα εδαφικής προέλευσης, όπως π.χ. σίδηρος, ασβέστιο, πυρίτιο, αργίλιο, χρώμιο κ.ά. κατανέμονται σε ένα μεγάλο ποσοστό σε μεγάλα αιωρούμενα σωματίδια.



Στοιχειακή ανάλυση των αιωρουμένων σωματιδίων που είναι παγιδευμένα σε φίλτρο, μπορεί να γίνει με διάφορες μεθόδους. Η επιλογή της καταλληλότερης μεθόδου εξαρτάται κυρίως από τα χαρακτηριστικά του δείγματος, τα στοιχεία που πρόκειται να προσδιοριστούν, την ακρίβεια και την ευαισθησία που απαιτείται και βέβαια τη διαθεσιμότητα του εξοπλισμού.

Συνηθισμένες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για στοιχειακή ανάλυση σωματιδιακής ύλης είναι:

- ✓ Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων χ (XRF: χ - Ray Fluorescence spectroscopy)
- ✓ Νετρονική ενεργοποίηση (NAA: Neutron Activation Analysis)
- ✓ Φασματοσκοπία εκπομπής ακτίνων χ προκαλουμένων από πρωτόνια (PIXE: Particle Induced X-ray Emission Spectroscopy).
- ✓ Φλογοφασματομετρία ατομικής απορρόφησης (FAAS : Flame Atomic Absorption Spectroscopy)
- ✓ Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φούρνο θερμαινόμενου γραφίτη (GFAAS: Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy)
- ✓ Φασματοσκοπία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS: Inductively Coupled Plasma - Mass Spectroscopy)
- ✓ Φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-AES: Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy)

Οι τεχνικές αυτές διαφέρουν ως προς την ευαισθησία, τις απαιτήσεις στην προετοιμασία του δείγματος, το κόστος της ανάλυσης. Στον Πίνακα 1.1 δίνονται τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των μεθόδων αυτών.

Η ανάλυση ιχνοστοιχείων σε διάφορα υποστρώματα πραγματοποιείται συνήθως με χρήση τεχνικών οπτικής φασματομετρίας όπως ICP ή AAS, μετά από καταστροφική διαλυτοποίηση του δείγματος σε κατάλληλο σύστημα αντιδραστηρίων-διαλύτη, επιβαρύνοντας έτσι το συνολικό κόστος και το χρόνο ολοκλήρωσης της ανάλυσης. Στην παρούσα όμως εργασία εφαρμόστηκε η αναλυτική τεχνική Ατομικής Φασματοσκοπίας ED-XRF που αποτελεί την πρώτη επιλογή σε περιπτώσεις ανάλυσης δειγμάτων που αφορούν οικολογική επιβάρυνση.



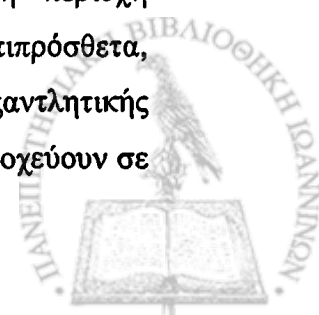
Πίνακας 1.1. Σύγκριση αναλυτικών μεθόδων που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό βαρέων μετάλλων

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ	FAAS	GFAAS	ICP	ICP	PIXE	XRF	NAA
			AES	MS			
ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ							
Χαμηλό κόστος	✓						
Πολυστοιχειακή ανάλυση			✓	✓	✓	✓	✓
Ισοτοπική ανάλυση				✓			✓
Μη καταστρεπτική					✓	✓	✓
Ελάχιστη προετοιμασία δείγματος			✓		✓	✓	✓
Μεγάλη γραμμική περιοχή λειτουργίας			✓				
Χαμηλές συγκεντρώσεις		✓		✓			✓
high sample throughput			✓				✓
ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ							
Διάλυση δείγματος	✓	✓	✓	✓			
Υψηλό κόστος			✓	✓			
Απλή στοιχειακή ανάλυση	✓	✓					
Στοιχειακές παρεμβολές			✓				✓
Υπόβαθρο ακαθαρσιών					✓	✓	
Προβλήματα προσαρμογής μήτρας					✓	✓	✓
Απαίτηση πυρηνικού αντιδραστήρα							✓
Περιορισμένο εύρος λειτουργίας		✓					
low sample throughput		✓					
Περιορισμένο αριθμό μετάλλων							✓
ΣΥΜΒΑΤΟΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΠΤΕΣ							
Μεγάλου όγκου	✓	✓	✓	✓			✓
Μικρού όγκου					✓	✓	✓

(Τριανταφύλλου, 2005)

Η ED-XRF (Elemental Analysis of Air Particulate by Energy Dispersive X-ray Fluorescence, EDXRF). είναι μια αναλυτική τεχνική Ατομικής Φασματοσκοπίας κατά την οποία τα άτομα των στοιχείων ενός στερεού, υγρού ή σκόνης διεγείρονται με δέσμη ακτίνων-Χ που προσπίπτει στο δείγμα. Η διέγερση προκαλεί εκπομπή ακτίνων-Χ από το δείγμα (δευτερογενής πηγή - φθορισμός), η οποία είναι χαρακτηριστική της στοιχειακής σύνθεσής του και μάλιστα σε τέτοιο επίπεδο ώστε να αποτελεί το «δακτυλικό αποτύπωμα» του υλικού.

Η δυνατότητα στοιχειακής ανάλυσης με ED-XRF καλύπτει σχεδόν όλο τον περιοδικό Πίνακα και η ποσοτικοποίηση των συστατικών με κατάλληλους χειρισμούς των δυνατοτήτων των σύγχρονων οργάνων έχει μεγάλη δυναμική περιοχή συγκεντρώσεων καλύπτοντας τάξεις $\mu\text{g/g}$ μέχρι μακροσυγκεντρώσεις. Επιπρόσθετα, επειδή δεν είναι καταστροφική τεχνική δίνει τη δυνατότητα εξαντλητικής διερεύνησης του δείγματος με εναλλακτικές μεθόδους αποτίμησης που στοχεύουν σε



συγκεκριμένο στοιχείο και όχι στο σύνολο της στοιχειακής ανάλυσης, όπως επίσης στη διατήρηση του δείγματος για μεταγενέστερη αξιολόγηση ή διασταύρωση με άλλες καταστροφικές τεχνικές ανάλυσης, π.χ. FAAS, GF-AAS ή ICP (Schafer et al., 1996; Valkovic, 1989).

Από τη σκιαγράφιση των δυνατοτήτων θα μπορούσε κανείς να συμπεράνει ότι η τεχνική ED-XRF είναι η πρώτη επιλογή για δείγματα που αφορούν οικολογική επιβάρυνση (ως προς την αποτίμηση της για περιοχές που τη δέχονται) και για την ταυτοποίηση και συσχέτισμό με τις πηγές εκπομπής.

Η βαθμονόμηση μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους. Για παράδειγμα διάλυμα με τα υπό ανίχνευση ιχνοστοιχεία σε μορφή αλάτων, μπορεί να προετοιμαστεί και να εναποτεθεί στο φίλτρο (Haupt et al., 1997; Shuvayeva et al., 1998; Haupt et al., 1995). Μια άλλη μέθοδος περιλαμβάνει τη δημιουργία αερολυμάτων των ιχνοστοιχείων για την προετοιμασία των πρότυπων φίλτρων (Haupt et al., 1997; Haupt et al., 1995). Τέλος η προετοιμασία δίσκων γυαλιού «ισοδύναμου φίλτρου» είναι μια άλλη μέθοδος βαθμονόμησης (Quisefit et al., 1994).

i) Παράγοντας εμπλουτισμού (Enrichment factors, EFs)

Συνήθως οι παράγοντες εμπλουτισμού των αιωρουμένων σωματιδίων, υπολογίζονται σε σχέση με τη σύσταση του εξωτερικού φλοιού της γης, προκειμένου να υποδειχθούν οι εκπομπές ανθρωπογενών πηγών (Gao et al., 2002; Petaloti et al., 2003; Samara, 2005). Οι παράγοντες εμπλουτισμού υπολογίζονται από την παρακάτω εξίσωση:

$$EF = (E_{atm}/R_{atm}) / (E_{soil}/R_{soil})$$

Όπου EF είναι ο παράγοντας εμπλουτισμού του προς διερεύνηση στοιχείου, E_{atm} και R_{atm} είναι οι συγκεντρώσεις του προς διερεύνηση στοιχείου και του στοιχείου αναφοράς, E_{soil} και R_{soil} οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις των στοιχείων στο χώμα.

Τιμές του EF κοντά στη μονάδα δείχνουν το χώμα ως πηγή προέλευσης των σωματιδίων. Για τιμές $EF > 5$ ένα σημαντικό μέρος των συγκεντρώσεων είναι μη – γήινο (Gao et al., 2002)..



β) Πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs)

Τα PCBs, ή πολυχλωροδιφαινύλια, αποτελούν μία οικογένεια τεχνητών άχρωμων και άοσμων χημικών ουσιών. Η βιομηχανική παραγωγή άρχισε το 1929 και μεγιστοποιήθηκε τη δεκαετία του 1970. Τα PCBs παράγονται με τη χλωρίωση του διφαινυλίου με άνυδρο χλωρίδιο. Το αποτέλεσμα είναι ένα μείγμα διαφορετικών ομοειδών ουσιών που καθαρίζεται με ουδετεροποίηση και απόσταξη. Τα PCBs δεν παράγονται πλέον στην Ευρώπη και τις ΗΠΑ.

Τα βιομηχανικώς παραγόμενα μείγματα PCBs είναι άχρωμα υγρά. Το ιξώδες, η πυκνότητά τους και η λιποδιαλυτότητά τους αυξάνεται με την αύξηση της αντικατάστασης χλωρίου, ενώ η υδροδιαλυτότητά τους και η πίεση ατμών μειώνεται. Η αξία των PCBs για τις βιομηχανικές εφαρμογές σχετίζεται με την χημική αδράνεια τους, την αντοχή στη θερμότητα, το δύσφλεκτό τους, τη χαμηλή πίεση ατμών, την υψηλή διηλεκτρική σταθερά και τη χαμηλή οξεία τοξικότητα.

Αυτά τα χαρακτηριστικά τα καθιστούν ιδιαίτερα κατάλληλα για εφαρμογές όπως διηλεκτρικά εξαρτήματα μετασχηματιστών και μεγάλων πυκνωτών, υγρά ανταλλαγής θερμότητας και υλικά πλήρωσης υδραυλικών εργαλείων. Χρησιμοποιούνται επίσης ευρέως ως λιπαντικά τουρμπίνων και αντλιών στο σχηματισμό ελαίου διεργασιών κοπής για επεξεργασία μετάλλων, στα υλικά σφράγισης, στις μπογιές και στα χαρτιά αντιγραφής χωρίς καρμπόν.

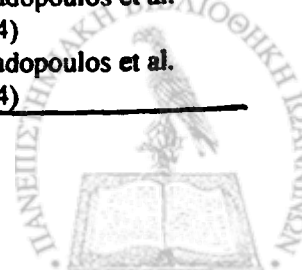
Λόγω της χημικής τους σταθερότητας - που αρχικά θεωρήθηκε χρήσιμο χαρακτηριστικό - τα PCBs είναι πολύ ανθεκτικά στο περιβάλλον και αντιδρούν με τα οργανικά στοιχεία των εδαφών, των θαλασσιών ιζημάτων και των βιολογικών ιστών, όπου μπορούν να συσσωρευτούν και να εισέλθουν εν συνεχεία στην τροφική αλυσίδα. Στον παρακάτω Πίνακα 1.2 φαίνονται έρευνες που έγιναν στον Ελλαδικό χώρο σε διάφορα βιολογικά δείγματα.

Το έναυσμα των υγειονομικών ανησυχιών για τα PCBs αποτέλεσε το περιστατικό που συνέβη το 1968 στο Yusho (Ιαπωνία), όταν 1850 άτομα αρρώστησαν μετά από την κατανάλωση ρυζέλαιου, το οποίο είχε εξ ατυχήματος μολυνθεί έντονα με PCBs. Οι περιβαλλοντικές ανησυχίες άρχισαν στα τέλη της δεκαετίας του 1960, 30 σχεδόν χρόνια μετά από την αρχή της παραγωγής των PCBs, όταν ένα Σουηδός επιστήμονας ανακάλυψε ότι το αδύνατισμα του φλοιού των ωών θαλασσοπούλιων, λόγω της βιοσυσσώρευσης PCBs, προκαλούσε τη μείωση της αναπαραγωγικής ικανότητας.



Πίνακας 1.2 Η παρουσία των PCBs σε διάφορα βιολογικά δείγματα

Περιοχή	Είδος Δείγματος	ΣPCBs	PCBs	Αναφορά
Λίμνη Πρέσπα	Αυγά κορμοράνου	80 ppb	8 PCBsa	Konstantinou et al. (2000)
Λίμνη Κερκίνη	Αυγά κορμοράνου	36 ppb	8 PCBs	Konstantinou et al. (2000)
Λίμνη Πρέσπα	Αυγά Πελεκάνου	1.78 mg kg ⁻¹	PPCBs	Crivelli et al. (1999)
Λίμνη Πρέσπα	Αυγά Πελεκάνου	1.12 mg kg ⁻¹	PPCBs	Crivelli et al. (1999)
Δέλτα Αξιού	Αυγά κορμοράνου	48 ppb	8 PCBs	Konstantinou et al. (2000)
Δέλτα Έβρου	Αυγά κορμοράνου	16 ppb	8 PCBs	Konstantinou et al. (2000)
Λιπινή Άρκη	Αυγά γλάρου	42 ppb	8 PCBs	Albanis et al. (2003)
Κύναρος	Αυγά γλάρου	43 ppb	8 PCBs	Albanis et al. (2003)
Δέλτα Έβρου	Αυγά γλάρου	87 ppb	8 PCBs	Albanis et al. (2003)
Ελλάδα	Αυγά γλάρου	41 ppb	8 PCBs	Albanis et al. (2003)
Ελλάδα	Υγρά βοοειδών	0.9–5.9 ng ml ⁻¹	5 PCBsb	Kamarianos et al. (2003a)
Ελλάδα	Υγρά προβάτων	0.7–6.0 ng ml ⁻¹	5 PCBs	Kamarianos et al. (2003a)
Ελλάδα	Υγρά κατσικιού	0.4–0.7 ng ml ⁻¹	5 PCBs	Kamarianos et al. (2003a)
Ελλάδα	Υγρά γουρουνισύ	0.4–0.5 ng ml ⁻¹	5 PCBs	Kamarianos et al. (2003a)
Ελλάδα	Σπέρμα ταύρου	1.06 ng ml ⁻¹	5 PCBs	Kamarianos et al. (2003b)
Ελλάδα	Σπέρμα κριαριού	1.21 ng ml ⁻¹	5 PCBs	Kamarianos et al. (2003b)
Ελλάδα	Σπέρμα τράγου	1.44 ng ml ⁻¹	5 PCBs	Kamarianos et al. (2003b)
Ελλάδα	Σπέρμα γουρουνιού	0.64 ng ml ⁻¹	5 PCBs	Kamarianos et al. (2003b)
Ελλάδα	Προϊόντα διαίτης	1.23–9.30 pg g ⁻¹ fat	Non-ortho PCBsc	Papadopoulos et al. (2004)
Ελλάδα	Κρέας πουλερικών	3.49–109 pg g ⁻¹ fat	Non-ortho PCBs	Papadopoulos et al. (2004)
Ελλάδα	Ψάρια	222–1379 pg g ⁻¹ fat	Non-ortho PCBs	Papadopoulos et al. (2004)
Ελλάδα	Αυγά	7.10–24.32 pgg ⁻¹ fat	Non-ortho PCBs	Papadopoulos et al. (2004)
Ελλάδα	Λάδι ελιάς	2.02–4.83 pg g ⁻¹ fat	Non-ortho PCBs	Papadopoulos et al. (2004)
Ελλάδα	Λάδι ψαριού	29.21–277 pgg ⁻¹ fat	Non-ortho PCBs	Papadopoulos et al. (2004)
Ελλάδα	Φρούτα	0.27–0.40 pg g ⁻¹ fat	Non-ortho PCBs	Papadopoulos et al. (2004)
Ελλάδα	Λαχανικά	0.36–0.37 pg g ⁻¹ fat	Non-ortho PCBs	Papadopoulos et al. (2004)
Ελλάδα	Ρύζι	19.2–111 pg g ⁻¹ fat	Non-ortho PCBs	Papadopoulos et al. (2004)



Ελλάδα	Τρίγα ανθρώπου	5.2 ± 5.9 ng g ⁻¹	7 PCBsd	Covaci et al. (2002)
Ελλάδα	Ημεροβια αρπακτικά	24.96–1254.40 ng g ⁻¹	7 PCBs	Konstantinou et al. (2005)
Ελλάδα	Νυχτόβια αρπακτικά	33.6–204.1 ng g ⁻¹	7 PCBs	Konstantinou et al. (2005)

8 PCBs: PCB #8, #20, #28, #52, #101, #118, #138, #180.

5 PCBs: PCB #52, #101, #138, #153, #180.

non-ortho PCBs: PCB #77, #81, #126, #169.

7 PCBs: PCB #99, #118, #138, #149, #153, #170, #180.

Υψηλά επίπεδα PCBs στο περιβάλλον κατηγορήθηκαν και για το θάνατο άγριων ειδών, όπως λεπτοραμφόκεπων της Βόρειας Θάλασσας.

Τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια αριθμούν 209 μεμονωμένα συμπαράγωγα, τα οποία διαφέρουν στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και στις τοξικολογικές τους ιδιότητες. Οι ενώσεις αυτές είναι θερμικά σταθερές και εξαιρετικά αδρανείς παρουσία οξέων ή βάσεων.

Χρησιμοποιήθηκαν ευρέως από το 1930 στους μετασχηματιστές και στους πυκνωτές ως μονωτικά υλικά, ενώ βρήκαν και άλλες εφαρμογές ως υγρά μεταφοράς θερμότητας, ως λιπαντικά μέσα, ως πλαστικοποιητές και ως υλικά στεγανοποίησης. Η βιομηχανική παραγωγή τους έχει απαγορευθεί σε όλες τις αναπτυγμένες χώρες του κόσμου από τη δεκαετία του 1970 (Villeneuve et al., 1999).

Ωστόσο, λόγω της εξαιρετικής τους χημικής σταθερότητας, της ικανότητάς τους να βιοσυσσωρεύονται και του ότι εξακολουθούν να παράγονται σε μερικές τριτοκοσμικές χώρες, συχνά ανιχνεύονται τόσο σε περιβαλλοντικά υποστρώματα, όσο και σε ανθρώπινα βιολογικά δείγματα. Η παρουσία στον ατμοσφαιρικό αέρα είναι αναγνωρισμένο πρόβλημα για την υγεία των ανθρώπων (IARC, 1987).

Τα PCBs είναι σημαντικοί ρυπαντές του περιβάλλοντος εξαιτίας της οικοτοξικότητας και των επιδράσεών τους στην ανθρώπινη υγεία. Οι χημικές ιδιότητες των PCBs (χαμηλή υδροδιαλυτότητα, υψηλή σταθερότητα και ημι-πηκτικότητα) ευνοούν την μεταφορά τους σε μεγάλες αποστάσεις στο περιβάλλον δια της ατμόσφαιρας, με αποτέλεσμα να έχουν ανιχνευθεί στους λιπώδεις ιστούς ζώων αλλά και ανθρώπων, σε απόμακρες περιοχές όπως η Αρκτική (Harrad et al., 1994).

Πιθανή πηγή είναι η παραγωγή τους κατά τη διαδικασία καύσης, σύμφωνα με την οποία παράγονται όταν άνθρακας και χλώριο καούν ταυτόχρονα (Brown et al., 1995; Schoonenboom et al., 1995; Conolly, 2001; Weber et al., 2001).



Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρεται η παρουσία τους κατά την αποτέφρωση των σκουπιδιών, στα σκουπίδια των νοσοκομείων, στις πυρκαγιές και τέλος στις καύσεις των αγρών (Breivik et al., 2002; Kakareka, 2002). Η εκπομπή τους κατά την καύση διαφόρων ειδών καυσίμων (κάρβουνου, ξύλου, μαζούτ, βενζίνης και πετρελαίου), από διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες αλλά και εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας συμβάλουν στην αύξηση των συγκεντρώσεων των PCBs (Hartad et al., 1994; Alcock et al., 1999; Lohmann et al., 2000; Kakareka, 2002; Dyke et al., 2003).

Παρόλο που υπάρχουν πολλές δημοσιεύσεις για εκπομπές PCBs από τις καύσεις, δεδομένα εκπομπών από αυτοκίνητα ή από τις κεντρικές θερμάνσεις, είναι σπάνια (Cooper et al., 1996; Broz' et al., 2000; Lohmann et al., 2000; Biterna and Voutsas, 2003). Ωστόσο, η συνεισφορά ακόμα και μικρής κλίμακας τέτοιων πηγών μπορεί να είναι πολύ σημαντικές μετά την μείωση των προφανών πηγών.

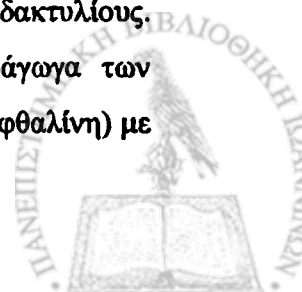
Η ατμοσφαιρική εναπόθεση έχει ενοχοποιηθεί ως η βασική πηγή μόλυνσης των νερών και του εδάφους με PCBs (Eisenreich et al., 1979). Για το λόγο αυτό η διερεύνηση της παρουσίας των PCBs στην ατμόσφαιρα είναι ιδιαίτερα σημαντική.

Μετρήσεις των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων των PCBs στην Ελλάδα είναι σπάνιες και αφορούν την Θεσσαλονίκη και Αθήνα (Kouimtzis et al., 2002; Mandalakis et al., 2002), ενώ μία έρευνα που έγινε για την περιοχή και αφορά τα PCBs που βρίσκονται στα ολικά αιωρούμενα σωματίδια (Biterna and Voutsas, 2005) έγινε με χρήση δειγματοληπτών μεγάλου όγκου και υπολογίσθηκαν ολικές συγκεντρώσεις 7 PCBs από 0.04 μέχρι $103 \mu\text{g m}^{-3}$.

γ) Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες

i) Γενικά

Από τις εκατοντάδες οργανικές ενώσεις που έχουν ανιχνευτεί σε σωματιδιακή φάση, έχουν διευκρινιστεί οι πηγές μόνο για το 40% αυτών (Simoneit, 1984). Ιδιαίτερη προσοχή έχει δοθεί στους PAHs εξαιτίας των καρκινογόνων και μεταλλαξιογόνων ιδιοτήτων τους. (Finlayson-Pitts, 1997). Στον όρο Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες συμπεριλαμβάνονται πολλές οργανικές αρωματικές ενώσεις, οι οποίες σχηματίζουν από δυο ή περισσότερους αρωματικούς δακτυλίους. Με την ευρεία έννοια προσμετρώνται και άλλες ετεροενώσεις, παράγωγα των αρχικών υδρογονανθράκων. Ο πιο απλός PAHs είναι το ναφθαλένιο (ή ναφθαλίνη) με



δυο συμπυκνωμένους βενζολικούς δακτυλίους. Τα μέλη της ομάδας διακρίνονται σε ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους (ναφθαλένια, φλουορένια, φαινανθρένια και ανθρακένια) που περιέχουν 2-3 αρωματικούς δακτυλίους και σε υψηλού μοριακού βάρους (χρυσένιο, κορονένιο) με 4-7 αρωματικούς δακτυλίους.




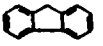

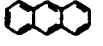


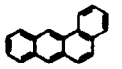

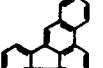
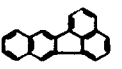

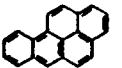
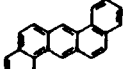


Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι οργανικοί ρύποι που μπορούν να σχηματιστούν από ατελείς καύσεις ή πυρολυτικές διεργασίες υψηλής θερμοκρασίας, οι οποίες περιλαμβάνουν ορυκτά καύσιμα και άλλα οργανικά υλικά, ή, πιο γενικά, υλικά που περιέχουν άνθρακα και υδρογόνο. Η ύπαρξή τους έχει ταυτοποιηθεί σε όλα τα περιβαλλοντικά δείγματα (νερού, αέρα και ιζήματος) καθώς επίσης σε όλα τα γεωγραφικά μήκη και πλάτη της γης. Η διαδεδομένη παρουσία τους οφείλεται σε δύο κυρίως λόγους. Πρώτον, εκπέμπονται από ένα ευρύ φάσμα πηγών (Venkataraman and Friedlander, 1994, Harrison et al., 1996, Simoneit, 1998, Kavouras et al., 2001) όπως κινητήρες καύσης πετρελαίου και βενζίνης (Benner et al., 1989, Hammerle et al., 1994, WHO, 1996, Miguel et al., 1998), καύση οργανικής βιομάζας (Watts et al., 1988, Benner, 1995, Jenkins et al., 1996), αιωρούμενη τέφρα άνθρακα (Gohda et al., 1993), δημοτικούς καυστήρες (Lee et al., 1993) και από τον καπνό του τσιγάρου (Gundel et al., 1995, Kavouras et al., 1998). Δεύτερον, οι PAHs ανήκουν στη κατηγορία των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων (Bidleman, 1988) και λόγω της χημικής σταθερότητάς τους (Halsall, 2001) μεταφέρονται σε πολύ μακρινές αποστάσεις από το σημείο εκπομπής τους (Masclat et al., 1988, Bennet et al., 2001).

Οι PAHs χαμηλού μοριακού βάρους με 2-3 αρωματικούς δακτυλίους, όπως π.χ. Np, Ace, F απαντώνται στην ατμόσφαιρα κυρίως στην αέρια φάση. Οι PAHs υψηλού μοριακού βάρους, π.χ. B[a]An, B[b]Fl, B[k]Fl, B[a]Py, B[e]Py, dB[a,h]An, B[ghi]Pe και I[1,2,3-cd]Py βρίσκονται κατ' εξοχήν ροφημένοι στα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας. Τέλος, οι ενδιάμεσοι PAHs (Ph, An, Fl, Py) κατανέμονται ανάμεσα στην αέρια και τη σωματιδιακή φάση.

Οι σωματιδιακοί PAHs που είναι και εκείνοι με την ισχυρότερη καρκινογόνο δράση, απαντώνται προσροφημένοι σε ατμοσφαιρικά σωματίδια μικρού μεγέθους <2.5 μm, τα οποία έχουν μεγάλο χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα, ενώ εισπνεόμενα διεισδύουν βαθιά στο αναπνευστικό σύστημα. Στον Πίνακα 1.3 δίνονται οι φυσικοχημικές τους σταθερές μαζί με τη δομή και τη συντομογραφία των κυριοτέρων μελών.



Πίνακας 1.3. Δομή, εμπειρική ονομασία, συντομογραφία, μοριακό βάρος, σημείο βρασμού και Kow των κυριότερων μελών

Δομή	PAHs	Συντ/φ ία	Μοριακό βάρος	Σημ. βρασμού	Kow
	Ναφθαλίνο	Np	128	218	2.3×10^3
	Ακεναφθυλένιο	Acy	152	270	1.2×10^4
	Ακεναφθένιο	Ace	154	279	2.1×10^4
	Φλουορένιο	F	166	295	1.5×10^4
	Φαινανθρένιο	Ph	178	339	2.9×10^4
	Ανθρακένιο	An	178	340	2.8×10^4
	Φλουορανθένιο	Fl	202	375	3.4×10^5
	Πυρένιο	Py	202	360	2×10^5
	Βενζο[a]ανθρακένιο	B[a]An	228	435	4×10^5
	Χρυσένιο	Chry	228	448	4×10^5
	Βενζο[b]φλουορανθέ νιο	B[b]Fl	252	481	4×10^6
	Βενζο[k]φλουορανθέ νιο	B[k]Fl	252	481	7×10^6
	Βενζο[e]πυρένιο	B[e]Py	252	493	1.6×10^6
	Βενζο[a]πυρένιο	B[a]Py	252	495	10^6
	Διβενζο[a,h]ανθρακέ νιο	dB[a,h] An	278	524	10^6
	Βενζο[ghi]περυλένιο	B[ghi] Pe	276	525	10^7
	Ινδενο[1,2,3- cd]πυρένιο	IPy	276	536	5×10^7

ii) Πηγές των PAHs

Αν και έχουν αναφερθεί διάφορες φυσικές πηγές πολυαρωματικών υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα, όπως καύση δασών, εκρήξεις ηφαιστειών (Νικόλαου et al., 1984), το μεγαλύτερο μέρος των εκπομπών είναι ανθρωπογενούς



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

➤ Πυρολυτικής προέλευσης

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) παράγονται κατά τη διάρκεια των διαδικασιών καύσης του οργανικού υλικού με ανεπαρκή ανεφοδιασμό οξυγόνου. Οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες που παράγονται από τις διαδικασίες καύσης, χαρακτηρίζονται από τη μεγάλη αφθονία των μελών με 4 έως 6 αρωματικούς δακτυλίους (Neff, 1979)

➤ Ορυκτογενούς προέλευσης

Οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες αποτελούν συστατικά των ορυκτών καυσίμων, ως αποτέλεσμα της διαγένεσης (πχ. η καύση της οργανικής ύλης σε χαμηλή θερμοκρασία, 100-150° C, για μεγάλο χρονικό διάστημα). Οι PAHs της κατηγορίας αυτής εισέρχονται στο περιβάλλον μέσω της ατελούς καύσης των ορυκτών καυσίμων. Οι PAHs μικρού μοριακού βάρους αντιπροσωπεύουν το μεγαλύτερο ποσοστό των πετρογενών PAHs (Neff, 1979, Grimmer et al., 1983).

➤ Βιογενούς προέλευσης

Αν και τα περισσότερα μέλη έχουν πυρολυτική ή πετρογενή προέλευση, μερικά παράγονται από διεργασίες διαγένεσης από πρόδρομες οργανικές ενώσεις οι οποίες έχουν βιογενή προέλευση. Χαρακτηριστικά μέλη της κατηγορίας αυτής είναι το ρετένιο (1-μέθυλο-7-ισοπλύπολο-φαινανθρένιο), το πιμανθρένιο (1,7-διμέθυλο-φαινανθρένιο), και το περυλένιο. Το ρετένιο και το πιμανθρένιο παράγονται μέσω μιάς σειράς διαδοχικών αποκαρβοξυλιώσεων και αφυδρογονώσεων του αβιοτικού και του πιμαρικού οξέος, αντίστοιχα (Laflamme and Hites, 1978, Benner, 1995). Το περυλένιο, αν και παράγεται και από πυρολυτικές διεργασίες, σχηματίζεται και υπό αναερόβιες διεργασίες (Laflamme and Hites, 1978, Venkatesan, 1988).

iii) Αντιδράσεις των σωματιδιακών PAHs

Οι φωτοχημικές αντιδράσεις έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον διότι η κατανομή των PAHs σε περιβαλλοντικές συνθήκες καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από την φωτοχημική τους συμπεριφορά. Τρικυκλικοί ή μεγαλύτεροι PAHs και σχετικά αρωματικά συστήματα έχουν ισχυρή απορρόφηση UV σε μήκη κύματος μεγαλύτερα από 300nm με συνέπεια πολλοί να αυτοοξειδούνται. Η φωτοοξείδωση είναι ίσως η πιο σημαντική διαδικασία απομάκρυνσης τους από το περιβάλλον. Η ταχύτητα

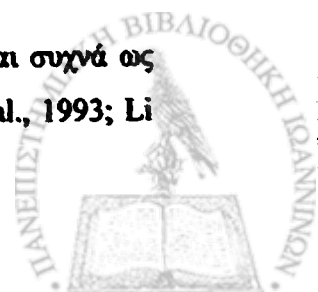


αντίδρασης καθώς και τα προϊόντα της δεν εξαρτώνται μόνο από το φάσμα απορρόφησης στο ορατό του κάθε μέλους αλλά επίσης και από φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων, στα οποία είναι προσροφημένοι (Behymer and Hites, 1988). Οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες εμφανίζονται να είναι σταθερότεροι, όταν είναι προσροφημένοι πάνω σε φυσικής προέλευσης σωματίδια, παρά όταν είναι σε καθαρή μορφή ή σε διάλυμα (De Raat et al., 1990, Baek et al., 1991b). Ο χρόνος ημιζωής των PAHs που είναι προσροφημένοι σε στοιχειακό άνθρακα, υπολογίζεται σε μερικές ημέρες, ενώ αντίθετα όταν είναι προσροφημένοι σε σωματίδια οξειδίου του πυριτίου, σε λίγες ώρες (Behymer and Hites, 1988). Επίσης, το χρόνο ημιζωής των PAHs στα σωματίδια τον καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό η υγρασία και η θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Αύξηση της υγρασίας ή της θερμοκρασίας επιφέρει αύξηση στην ταχύτητα φωτοδιάσπασης (Behymer and Hites, 1988, Kamens et al., 1988). Σε συνήθεις περιβαλλοντικές συνθήκες οι χρόνοι ημιζωής των PAHs κυμαίνονται από 0.5h για το B[a]Py έως 1.3h για τους λιγότερο δραστικούς B[k]Fl και B[b]Fl (Kamens et al., 1988). Εκτός όμως από τις περιβαλλοντικές συνθήκες, και η σύσταση του οργανικού υλικού επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την ταχύτητα, το μηχανισμό και τα προϊόντα της φωτοδιάσπασης των PAHs (Odum et al., 1994a, McDow et al., 1994, 1993).

Η ετερογενής αντίδραση των PAHs με το O₃ είναι ιδιαίτερα σημαντική διεργασία απομάκρυνσης των σωματιδιακών PAHs από την ατμόσφαιρα (Grosjean et al., 1983, Pitts et al, 1986). Οι Katz et al. (1979) εξέθεσαν εννέα PAHs, απουσία φωτός, σε 200ppb O₃ και παρατήρησαν σημαντικές διαφορές στη δραστηριότητα των διαφόρων μελών. Οι χρόνοι ημίσειας ζωής ήταν 36min για το B[a]Py, 2.9h για το B[a]An, 7.6h για το B[e]Py και 53h για το B[b]Fl. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και από τους Grosjean et al. (1983) καθώς και από τους Pitts et al. (1980, 1986). Η ετερογενής αντίδραση των PAHs με το όζον κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας έχει απασχολήσει την επιστημονική κοινότητα για περισσότερο από δύο δεκαετίες. Κάτω από ορισμένες συνθήκες οι αντιδράσεις αυτές μπορούν να οδηγήσουν σε σημαντική υποεκτίμηση των συγκεντρώσεων των PAHs.

iv) Χρήση των διαγνωστικών λόγων για την εξακρίβωση των πηγών

Οι λόγοι των συγκεντρώσεων από ορισμένους PAHs χρησιμοποιούνται συχνά ως διαγνωστικά εργαλεία για την ταυτοποίηση των πηγών τους (Rogge et al., 1993; Li



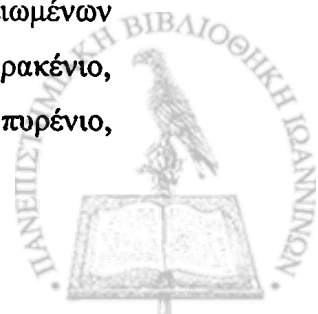
and Kamens, 1993; Parageorgopoulou et al., 1999; Kavouras et al., 1999). Ωστόσο, οι διαγνωστικοί λόγοι θα πρέπει να χρησιμοποιούνται με προσοχή, επειδή συχνά είναι δύσκολο να γίνει διαχωρισμός των διαφορετικών πηγών εκπομπής, ενώ ορισμένοι PAHs αντιδρούν με αέριους ρύπους όπως NOx, O₃, κ.ά. (Muller et al., 1998). Στον Πίνακα 1.4 δίνονται οι πιο σημαντικές βιβλιογραφικές αναφορές διαγνωστικών λόγων των PAHs.

Η διαφορά επίσης των αποστάσεων του σημείου δειγματοληψίας από τις πηγές, μπορεί να δώσει διαφορετικούς λόγους των ίδιων πηγών, μιας και οι χρόνοι ημιζωής των PAHs διαφέρουν μεταξύ τους. Ενδεικτικά το B[a]Py έχει χρόνο ημιζωής 5,3 h σε συνθήκες ηλιοφάνειας ενώ το B[e]Py στις ίδιες συνθήκες είναι πιο σταθερό με χρόνο ημιζωής 21,1 h (Panther et al., 1999).

Τόσο η ποσότητα όσο και το είδος των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων μπορούν σε κάποιο βαθμό να χαρακτηρίσουν την πηγή προέλευσης και εξαρτάται από το είδος του καυσίμου και τις συνθήκες καύσης (Lee et al., 1976, Rogge et al., 1993a-d, Gogou et al., 1996, 1998, Kavouras et al., 1999a). Για παράδειγμα, υψηλές συγκεντρώσεις βένζο[a]πυρενίου παράγονται από καύσεις σε χαμηλή θερμοκρασία (Freeman et al., 1990). Μερικά από τα πιο γνωστά κριτήρια χαρακτηρισμού της προέλευσης των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.4.

Ο λόγος του φλουαρανθενίου προς το άθροισμα φλουαρανθενίου και πυρενίου ($F1/(F1 + Py)$) ίσος με 0.40 συχνά χρησιμοποιείται ως το διαχωριστικό σημείο μεταξύ των ορυκτογενών και των πυρογενών πηγών (Gschwend and Hites, 1981; Sicre et al., 1987; Gogou et al., 1996; Rogge et al., 1993a-d). Τιμές >0.50 είναι χαρακτηριστικές καύσης ξύλου, κάρβουνου ή χόρτου (Yunker et al., 2002). Ο λόγος του βένζο[a]ανθρακενίου προς το άθροισμα βένζο[a]ανθρακενίου και χρυσενίου από 0.20 έως 0.35 υποδηλώνει καύση, ενώ τιμές >0.35 υποδηλώνουν καύση πετρελαίου (Sicre et al., 1987, Gogou et al., 1996, Yunker et al., 2002).

Ο λόγος του ίνδενο(1,2,3-cd)πυρενίου προς το άθροισμα του ίνδενο(1,2,3-cd)πυρενίου και βένζο(ghi)περυλενίου ($IPy/(IPy + B[ghi]Pe)$) μεταξύ 0.20 και 0.50 υποδηλώνει καύση υγρών καυσίμων, ενώ τιμές >0.50 υποδηλώνουν καύση ξύλου, κάρβουνου ή χόρτου (Jenkins et al., 1996, Fine et al., 2001, Schauer et al., 2001, Yunker et al., 2002). Ο λόγος των εννέα κυριότερων μη αλκυλιωμένων πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (φλουορανθένιο, πυρένιο, βενζο[a]ανθρακένιο, χρυσένιο, βένζοφλουορανθένια, βένζο[a]πυρένιο, βένζο[e]πυρένιο,



ινδενο[cd]πυρένιο, βένζο[ghi]περυλένιο) C_{PAHs} προς τη συνολική συγκέντρωση Σ_{PAHs} , είναι χαρακτηριστικός για διαδικασίες καύσης (Rogge et al., 1993; Manoli et al., 2004).

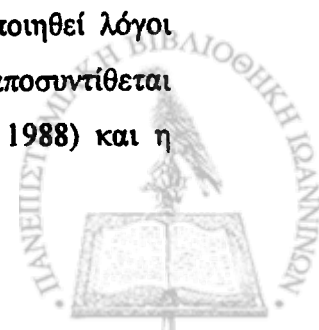
Πίνακας 1.4. Βιβλιογραφικές αναφορές διαγνωστικών λόγων PAHs

	Πετρελαιο κίνητα αυτοκίνητα	Καταλυτικά αυτοκίνητα	Μη-αταλυτικά αυτοκίνητα	Καύση πετρελαίου	Καύση ξύλου	Σκόνη δρόμων	Εκπομπές βιομηχανιών
C_{PAHs}/Σ_{PAHs}	0.30 ¹ ;0.78 ³ ; 0.88 ¹¹	0.60 ¹² ;0.51 ¹ ; 0.73 ³ ;0.62 ¹⁷	0.4 ¹¹ ; 0.73 ³	0.72 ³	-	0.82– 0.87 ³	-
B[ghi]Pe/B[a]Py	1.2– 2.2 ¹ ;1.16 ³ ; 3.69 ¹¹ ;1.1 ⁴ ; 1.93 ¹⁷	2.5– 3.3 ¹ ;3.05 ³	1.72 ³	<0.57; 0.43	0.84	0.91 ³ ; 1.1– 3.5 ³	0.02–0.06 ¹⁰
B[a]An/(B[a]An +Chry)	0.38– 0.64 ⁵ ; 0.92 ³ ;0.37 ¹¹	0.22–0.557 ;0.36 ¹⁷	0.583	0.323	0.434	0.38 ⁹	0.23– 0.89 ¹⁰ ; 0.50 ¹³
B[a]Py/(B[a]Py +Chry)	0.46 ¹² ;0.73 ⁶ ; 0.38– 0.65 ¹³	0.33 ⁸ ;0.49 ⁶ ;0.44 ² ;0.36 ¹⁷	-	-	-	-	-
Fl/(Fl+Py)	0.60– 0.70 ⁵ ; 0.46 ¹¹ ;0.43 ³	0.47 ¹² ;0.40 ¹ ; 0.41 ¹³ ;0.14 ³ ; 0.37 ¹⁷	0.17 ³	0.62 ³	-	0.42–0.52 ³	0.21–0.26 ¹⁰
Py/B[a]Py	17.3 ¹ ;1.0 ¹⁶	0.71 ¹ ;4.71 ⁴ ; 1.97 ¹⁷	1.31;4.71 ³	-	0.71 ⁶	-	-
B[a]An/B[a]Py	1.0 ⁴ ; 0.84 ¹⁷	0.5 ⁴	-	-	1.96 ¹⁵ ;1.0 ⁴	-	-

C_{PAHs} : Fl+Py+B[a]An+Chry+B[b]F+B[k]F+B[a]Py+B[ghi]Pe+IPy.

1 Rogge et al., 1993; 2 Guo et al., 2003; 3 Manoli et al., 2004; 4 Li and Kamens,1993; 5 Sicre et al., 1987;6 Khalili et al., 1995; 7 Simcik et al., 1999; 8 Gogou et al., 1996; 9 Oda et al., 2001;10 Yang et al., 1998; 11 Mantis et al., 2005; 12 Sienna et al., 2005; 13 Kavouras et al., 1999, Kavouras et al., 2001; 14 Barale et al., 1991; 15 De Martinis et al., 2002; 16 Masclet et al., 1996. 17 Cretney et al., 1985

Εκτός από τα διαγνωστικά κριτήρια πηγών, συχνά έχουν χρησιμοποιηθεί λόγοι χαρακτηριστικοί της ηλικίας του αερολύματος. Το βένζο[a]πυρένιο αποσυντίθεται γρηγορότερα από το ισομερές του βένζο[e]πυρένιο (Kamens et al., 1988) και η



σχετική αναλογία τους μπορεί να χαρακτηρίσει την ηλικία του αερολύματος. Σε απομακρυσμένες περιοχές ο λόγος $B[e]Py/(B[e]Py + B[a]Py)$ παίρνει τιμές από 0.82-0.93, ενδεικτικό μεταφοράς από άλλες περιοχές. Αντίθετα, σε αστικές περιοχές ο λόγος αυτός κυμαίνεται μεταξύ 0.50-0.74.

1.4 Προσδιορισμός και ποσοτικοποίηση των πηγών με πολυμεταβλητή στατιστική ανάλυση

α) Ανάλυση σε κύριες συνιστώσες (Principal Components Analysis)

Για να ερμηνεύσουμε τους παράγοντες που συντελούν στην ατμοσφαιρική ρύπανση της υπό εξέταση περιοχής, θα πρέπει να λάβουμε υπ' όψιν το σύνολο των πληροφοριών που είναι καταγεγραμμένο. Έτσι αν εξετάσουμε τις μετρήσεις όλων των ρύπων σε σχέση με τις μετρήσεις όλων των μετεωρολογικών παραμέτρων προκύπτει ένα μεγάλο σύνολο μεταβλητών. Οι μέθοδοι πολυμεταβλητής στατιστικής ανάλυσης χρησιμοποιήθηκαν σε πολλές περιπτώσεις από πολλούς συγγραφείς για την ανάλυση μετεωρολογικών παραμέτρων και συγκεντρώσεων ατμοσφαιρικής ρύπανσης (M. Statheropoulos et al., 1997; Henry and Hidy, 1979; Buhr et al., 1992; Lowenthal and Rahu, 1987; Sanchez et al., 1986; Crawle and Sievaing, 1986; Ziomas et al., 1995 R.M. Harrison et al., 1997; Kassomenos P., 2003) αλλά και για την πρόγνωση συγκεντρώσεων ατμοσφαιρικής ρύπανσης (A. Lengyel et al., 2004; Vardoulakis and Kassomenos, 2007).

Οι μέθοδοι της πολυμεταβλητής στατιστικής ανάλυσης, όπως φανερώνει και η ονομασία τους, αναφέρονται σε διαδικασίες και μεθοδολογίες όπου προσπαθούμε να καταλήξουμε σε στατιστική συμπερασματολογία με τη χρήση πολλών μεταβλητών. Στην πράξη τα δεδομένα ενός ερευνητή είναι από τη φύση τους πολυμεταβλητά, και ο σκοπός του ερευνητή σπάνια είναι να μελετήσει μια μεταβλητή ανεξάρτητα και απομονωμένα από τις υπόλοιπες. Συνεπώς, ουσιαστικά όλες οι στατιστικές μέθοδοι είναι από τη φύση τους πολυμεταβλητές, ή τουλάχιστον τα δεδομένα που έχει ένας ερευνητής στη διάθεση του είναι σχεδόν πάντα πολυμεταβλητά και εξαρτάται πια από εκείνον το κατά πόσο θέλει να χρησιμοποιήσει όλα τα δεδομένα για να αποκομίσει τη μεγαλύτερη δυνατή πληροφορία από αυτά. Ο βασικός λόγος που δεν είναι κάποιες από αυτές τόσο διαδεδομένες έχει να κάνει κυρίως με την πολυπλοκότητά τους που οδήγησε σε σοβαρούς περιορισμούς στην πρακτική τους εφαρμογή. Κάτι τέτοιο δεν ισχύει πια με τη γενικευμένη χρήση υπολογιστών στη στατιστική, καθώς υπάρχει



πάντα μια ποικιλία στατιστικών πακέτων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ακόμα και για ιδιαίτερα πολύπλοκες μεθόδους.

Οι λόγοι για τους οποίους οι πολυμεταβλητές τεχνικές είναι ιδιαίτερα χρήσιμες είναι:

✓ Έχουμε περισσότερες πληροφορίες καθώς περισσότερες μεταβλητές ερμηνεύουν καλύτερα το φαινόμενο. Συνήθως ο ερευνητής σκοπεύει με τα δεδομένα που έχει στα χέρια του να περιγράψει ή να ερμηνεύσει κάποιο φαινόμενο ή κάποιο μηχανισμό. Είναι ευνόητο ότι όσο περισσότερες πληροφορίες έχει κανείς τόσο περισσότερο μπορεί να περιορίσει την αβεβαιότητα του και επομένως να εξάγει συμπεράσματα με μεγαλύτερη ακρίβεια. Μελετάμε συσχετισμούς μεταξύ μεταβλητών και μεταξύ υποκειμένων. Ο κόσμος μέσα στον οποίο ζούμε είναι ένας κόσμος γεμάτος από συσχετίσεις μεταξύ διαφορετικών πραγμάτων και οντοτήτων και θα ήταν απλοϊκό να τον μελετά κανείς χωρίς να τις λαμβάνει υπόψη του. Από την άλλη η ανακάλυψη τέτοιων συσχετίσεων ανάμεσα σε διαφορετικές μεταβλητές μπορεί από μόνη της να οδηγήσει σε καινούριες ερμηνείες για τα υπό μελέτη φαινόμενα. Επομένως μοιάζει καλή ιδέα να μελετήσουμε συγχρόνως ένα σύνολο μεταβλητών με σκοπό να αντλήσουμε όσο γίνεται περισσότερα από τα δεδομένα μας. Από τα παραπάνω γίνεται σαφές πως οι πολυμεταβλητές τεχνικές μας δίνουν τη δυνατότητα για καλύτερη μελέτη των φαινομένων. Οι πολυμεταβλητές τεχνικές χρησιμοποιούνται για την εύρεση και ερμηνεία συσχετίσεων μεταξύ των μεταβλητών. Όπως είπαμε και πριν τα περισσότερα φαινόμενα παρουσιάζουν μια πολυπλοκότητα και επομένως δύσκολα εξηγούνται από μια μόνο μεταβλητή.

Χρειάζεται λοιπόν να εξετάσουμε και να λάβουμε υπόψη μας το πώς συσχετίζονται διάφορες μεταβλητές προκειμένου να αποκτήσουμε καλύτερη γνώση για το φαινόμενο που εξετάζουμε τη δημιουργία ομάδων είτε από παρατηρήσεις είτε από μεταβλητές σύμφωνα με κάποια χαρακτηριστικά. Και οι δύο αυτές προσεγγίσεις είναι ιδιαίτερα χρήσιμες.

✓ Τη μείωση των διαστάσεων του προβλήματος (συμπύκνωση της πληροφορίας που περιέχουν πολλές μεταβλητές σε λιγότερες).

Από στατιστική άποψη πλεονάζουσες μεταβλητές μπορεί να δημιουργούν προβλήματα στη στατιστική ανάλυση. Επομένως θα ήταν ενδιαφέρον (και συμφέρον) να μπορούσε κανείς να μειώσει τις υποψήφιες μεταβλητές.

Επομένως για να προχωρήσουμε σε οποιαδήποτε στατιστική ανάλυση χρειάζεται να δημιουργήσουμε καινούριες μεταβλητές οι οποίες κατά κάποιον τρόπο θα



περιλαμβάνουν μεγάλο μέρος της πληροφορίας που είχε ένας μεγάλος αριθμός των αρχικών μεταβλητών, ώστε να προκύψουν λίγες μεταβλητές και να είναι δυνατή η στατιστική ανάλυση

✓ Την πρόβλεψη νέων τιμών. Αυτό έχει να κάνει με δύο διαφορετικές περιπτώσεις. Η πρώτη αφορά την περίπτωση των χαμένων παρατηρήσεων (missing observations).

✓ Μοντελοποίηση σε πολλές διαστάσεις (για την ερμηνεία πολλών μεταβλητών σε σχέση με άλλες).

Η μέθοδος των κυρίων συνιστωσών (PCA) είναι μια μέθοδος η οποία έχει σκοπό να δημιουργήσει γραμμικούς συνδυασμούς των αρχικών μεταβλητών έτσι ώστε οι γραμμικοί αυτοί συνδυασμοί να είναι ασυσχέτιστοι μεταξύ τους αλλά να περιέχουν όσο γίνεται μεγαλύτερο μέρος της διακύμανσης των αρχικών μεταβλητών. Το κέρδος από μια τέτοια διαδικασία είναι ότι:

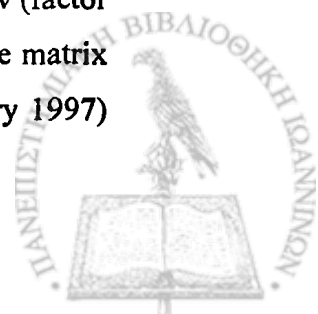
Από ένα σύνολο συσχετισμένων μεταβλητών καταλήγουμε σε ένα σύνολο ασυσχέτιστων μεταβλητών, κάτι το οποίο για ορισμένες στατιστικές μεθόδους είναι πιο χρήσιμο.

Αν οι κύριες συνιστώσες που θα προκύψουν μπορούν να ερμηνεύσουν ένα μεγάλο ποσοστό της διακύμανσης τότε αυτό σημαίνει πως αντί να έχουμε p μεταβλητές όπως είχαμε αρχικά, έχουμε λιγότερες, με κόστος βέβαια ότι χάνουμε κάποιο (ελπίζουμε μικρό) ποσοστό της συνολικής μεταβλητότητας.

Ένα άλλο μεγάλο πλεονέκτημα είναι πως με τη μέθοδο των κυρίων συνιστωσών μπορούμε να εξετάσουμε τις συσχετίσεις ανάμεσα στις μεταβλητές και να διαπιστώσουμε πόσο οι μεταβλητές μοιάζουν ή όχι. Επίσης η μέθοδος μας επιτρέπει να αναγνωρίσουμε δίνοντας ονόματα στις καινούριες μεταβλητές (τις συνιστώσες) παρατηρώντας ποιες από τις αρχικές μεταβλητές έχουν μεγάλη επίδραση σε αυτές.

β) Μοντέλο αποδέκτη

Αρκετά μοντέλα αποδέκτη έχουν χρησιμοποιηθεί για ταυτοποίηση των πηγών ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Από αυτά, η ανάλυση βασικών συνιστωσών / απόλυτες βασικές συνιστώσες (principal components analysis/absolute principal components analysis, PCA/APCA) (Thurston and Spengler 1985), η ανάλυση παραγόντων (factor analysis, FA (Ozeki et al. 1995), η θετική παραγοντοποίηση Πίνακα (positive matrix factorization, PMF (Paatero 1997) και το μοντέλο αποδέκτη UNMIX (Henry 1997)



είναι τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα μοντέλα αποδέκτη της πολυμεταβλητής στατιστικής. Αυτά τα μοντέλα αναλύουν μια σειρά μετρήσεων για τον προσδιορισμό των πηγών, της χημικής σύνθεσης και της ποσοτικής συνεισφοράς της κάθε πηγής στις συγκεντρώσεις των ρύπων (Miller et al. 2002). Αντίθετα με το μοντέλο χημικής ισορροπίας μάζας (CMB, USEPA 2000), τα μοντέλα πολυμεταβλητής στατιστικής δεν απαιτούν προηγούμενη γνώση του αριθμού των πηγών.

Η PCA είναι μέθοδος η οποία επιτρέπει την αναγνώριση των πηγών και την εκτίμηση των χωρικών και χρονικών κατανομών τους (Tauler et al. 2004), ενώ η APCA μέθοδος χρησιμοποιείται για την ποσοτικοποίηση των συνεισφορών των πηγών στις συγκεντρώσεις των ρύπων (Thurston and Spengler 1985). Ακολούθως η πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση της συγκέντρωσης του δείγματος με τις τιμές των βασικών συνιστωσών δίνει τη συγκέντρωση της κάθε πηγής.

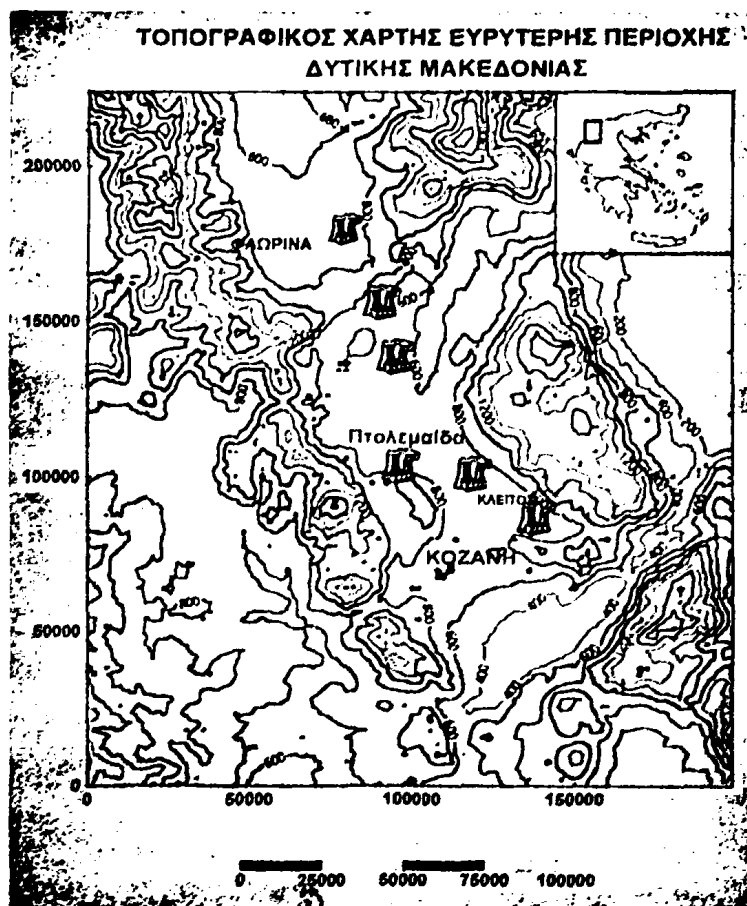
Το μοντέλο αποδέκτη PCA/APCA έχει εφαρμοστεί με επιτυχία για την ποσοτικοποίηση της συνεισφοράς των πηγών στην ατμόσφαιρα (Thurston and Spengler 1985; Harrison et al. 1996; Bruno et al. 2001; Miller et al. 2002; Guo et al. 2004) αλλά και σε υδατικό περιβάλλον (Simeonov et al. 2003; Singh et al. 2005a). Ωστόσο, τα μοντέλα πολυμεταβλητής στατιστικής πολλές φορές είναι δύσκολο να διαχωρίσουν ισχυρά συσχετισμένες πηγές. Επιπλέον, οι πηγές των PAHs είναι σε γενικές γραμμές αλληλεπικαλυπτόμενες σε σχέση με τους εκπεμπόμενους PAHs.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο - Η ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ

2.1 Περιγραφή της ευρύτερης περιοχής

Ο νομός Κοζάνης αποτελεί ένα ενδιαφέρον παράδειγμα, διότι τις τελευταίες δεκαετίες η αύξηση του πληθυσμού και της βιομηχανικής δραστηριότητας έχει ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση της ποιότητας της ατμόσφαιρας της περιοχής. Συνολικά στο λεκανοπέδιο της Εορδαίας, περισσότεροι από 150000 κατοίκους ζουν και εργάζονται, ενώ στις δύο πολυπληθέστερες πόλεις Κοζάνη και Πτολεμαίδα ζουν 60000 και 40000 κάτοικοι αντίστοιχα. Στην περιοχή υπάρχουν επίσης αρκετά χωριά από 100 μέχρι 1000 κατοίκους (Triantafyllou and Kassomenos, 2002; Samara, 2005). Στο λεκανοπέδιο συνολικά, λειτουργούν πέντε (5) ατμοηλεκτρικοί σταθμοί(ΑΗΣ). Συγκεκριμένα ο ΑΗΣ Πτολεμαΐδας, ΑΗΣ Καρδιάς, ΑΗΣ Αμυνταίου, ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου και η νέα μονάδα στην περιοχή της Φλώρινας (Σχήμα 2.1).



Σχήμα 2.1 Τοπογραφία της ευρύτερης περιοχής της Δυτικής Μακεδονίας. Δείχνονται οι θέσεις των ΑΗΣ, καθώς και οι θέσεις μέτρησης



Όλες οι προαναφερθείσες μονάδες χρησιμοποιούν λιγνίτη ως κύρια πηγή ενέργειας, που εξορύσσεται σε κοντινά λιγνιτωρυχεία και μεταφέρεται στους σταθμούς παραγωγής με φορτηγά, βαγόνια και ταινίες μεταφοράς. Για την αύξηση της απόδοσης ο λιγνίτης εμπλουτίζεται, σε μικρό ποσοστό, με ξυλοκάρβουνο, ενώ κατά την εκκίνηση των μονάδων χρησιμοποιούνται μεγάλες ποσότητες πετρελαίου.

Η παραγόμενη ισχύς αγγίζει τα 4,7 GW τη στιγμή που η ολική παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος σε πανελλαδικό επίπεδο είναι περίπου 8,5 GW. Αυτό σημαίνει πως από τα εργοστάσια της περιοχής καλύπτεται σήμερα περίπου το 55 % περίπου της παραγόμενης στη χώρας μας ηλεκτρικής ενέργεια της Ελλάδας.

Η υιτάμενη τέφρα ίσως να είναι η βασική πηγή της αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα της περιοχής (Arditsoglou et al., 2004). Μια άλλη σημαντική πηγή σωματιδίων είναι σκόνη που προέρχεται από τις λειτουργίες των ορυχείων, όπως εξόρυξη, μεταφορά, απόθεση, του λιγνίτη και της τέφρας, αλλά και λόγω της κίνησης βαρέων οχημάτων σε χωματόδρομους. Η σκόνη που προέρχεται από τα ορυχεία επηρεάζει περισσότερο τις περιοχές που βρίσκονται κοντά σε αυτά (Triantafyllou 2003). Η τέφρα που απελευθερώνεται από αυτούς τους σταθμούς εκτιμάται γύρω στα 10^8 kg/έτος. Φυσικά, υπό συγκεκριμένες ατμοσφαιρικές συνθήκες, οι απελευθερούμενοι ρύποι μπορούν να μεταφερθούν και εντός της πόλεως της Κοζάνης (Triantafyllou, A.G., 2000).

Εκτός όμως από της τοπικούς ΑΗΣ που λειτουργούν πρέπει να αναφερθεί ότι και στο γειτονικό κράτος της Πρώην Γιουγκοσλαβικής Δημοκρατίας της Μακεδονίας λειτουργεί, στα βόρεια σύνορα με το νομό Φλώρινας, ένας ακόμη ΑΗΣ παλιάς τεχνολογίας και επομένως ανάλογα με τις μετεωρολογικές συνθήκες που επικρατούν κατά καιρούς στην ευρύτερη περιοχή μπορεί να έχουμε μεταφορά ρύπων.

Για την προστασία του περιβάλλοντος στην περιοχή η ΔΕΗ έλαβε κατά καιρούς αντιρρυπαντικά μέτρα. Αντικατέστησε σε αριθμό μονάδων τα παλιά ηλεκτροστατικά φίλτρα με καινούργια απόδοσης 99.9% και εφάρμοσε τεχνικές ελέγχου της εκπεμπόμενης σκόνης από τα ορυχεία, όπως χρήση κλειστών ταινιόδρομων μεταφοράς λιγνίτη και τέφρας, κατάβρεξη των δρόμων, προοδευτική αποκατάσταση εξαντλημένων ορυχείων (από ενημερωτικά φυλλάδια της επιχείρησης, συζητήσεις με στελέχη της και προσωπικές διαπιστώσεις από επισκέψεις στους χώρους δραστηριοτήτων). Στον Πίνακα 2.1 δείχνονται χαρακτηριστικά στοιχεία των ΑΗΣ της περιοχής.



Πίνακας 2.1. Χαρακτηριστικά των ΑΗΣ της περιοχής Κοζάνης - Πτολεμαΐδας

ΑΗΣ	Μονάδα	Εγκ/νη ισχύς (MW)	Έναρξη λειτουργίας μονάδας	Έτος λειτουργίας νέων Η/Φ	Ύψος καπνοδόχου (m)	Υψόμετρο (ASL)
ΑΗΣ Αγ. Δημητρίου	I	300	1984	-	200	678
	II	300	1985	-	200	
	III	300	1985	-	200	
	IV	300	1986	-	200	
	V	365,5	2000	-	200	
ΑΗΣ Καρδιάς	I	300	1974	1994		
	II	300	1975	1993		
	III	300	1980	02/04		
	IV	300	1981	11/03		
ΑΗΣ Πτολεμαΐδας	I	70	1958	1987	115	672
	II	125	1963	1987		
	III	125	1974	1987	115	
	IV	300	1974	1993	350	
ΑΗΣ Αμυνταίου	I	300	1987	-	200	695
	II	300	1987	-	200	
ΑΗΣ Μελίτης Αχλάδας Φλώρινας	I	330	2003		130 (διαμ.= 44,32 m)	736
	II	330	2003			
ΑΗΣ Σκοπίων		675			250	





Σχήμα 2.2 Χάρτης της Κοζάνης



2.2 Η πόλη της Κοζάνης

Η συνολική έκταση του δήμου της Κοζάνης φτάνει τα 400.000 στρέμματα. Μέσα στον δήμο πραγματοποιείται ένας μεγάλος αριθμός δραστηριοτήτων όπως οικοδομικές κατασκευές, λόγω αυξημένης ανοικοδόμησης, κυκλοφορία αυτοκινήτων, αλλά και καύση για θέρμανση. Αξίζει να σημειωθεί όμως πως οι εκπομπές από την καύση για θέρμανση μειώθηκαν ικανοποιητικά με την εγκατάσταση του δικτύου τηλεθέρμανσης (Triantafyllou et al., 2002).

Οι κύριες αιτίες οι οποίες επηρεάζουν την ποιότητα του αέρα στην πόλη της Κοζάνης είναι η καύση του άνθρακα στις μονάδες παραγωγής ενέργειας σε συνδυασμό με την μεγάλη κλίμακα εξόρυξης του στα υπαίθρια ορυχεία, αλλά και το μεγάλο σύστημα μεταφοράς και διάθεσης λιγνίτη στους διάφορους σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, η λειτουργία αρκετών λατομείων αδρανών στην περιφέρεια, η έντονη κυκλοφοριακή κίνηση, με το μεγαλύτερο μέρος της να διέρχεται από το κέντρο της πόλης, λόγω έλλειψης περιφερειακού δρόμου και κακής ρυμοτομίας της, η ύπαρξη μεγάλων ακάλυπτων εκτάσεων, η μεγάλη οικοδομική δραστηριότητα που πραγματοποιείται στην περιοχή τα τελευταία χρόνια, και η χρήση πετρελαίου στην περιφέρεια του δήμου για θέρμανση αλλά και η χρήση του για κίνηση των οχημάτων παλαιάς τεχνολογίας.

Πέραν ωστόσο της ρυπάνσης της ατμόσφαιρας από τα εργοστάσια της ΔΕΗ, σημαντική πηγή ρύπανσης αποτελεί η σκόνη λόγω κίνησης των αυτοκινήτων (επαναιώρηση), ιδιαίτερα σε μη ασφαλτοστρωμένους δρόμους, κατά τη μεταφορά λιγνίτη από τα ορυχεία στους ΑΗΣ. Έτσι, αυτές οι πηγές σκόνης, θεωρούνται υπεύθυνες για τις υψηλές συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων που εμφανίζονται στην περιοχή (Triantafyllou et al., 2002).

2.3 Διαχρονική μεταβολή των συγκεντρώσεων

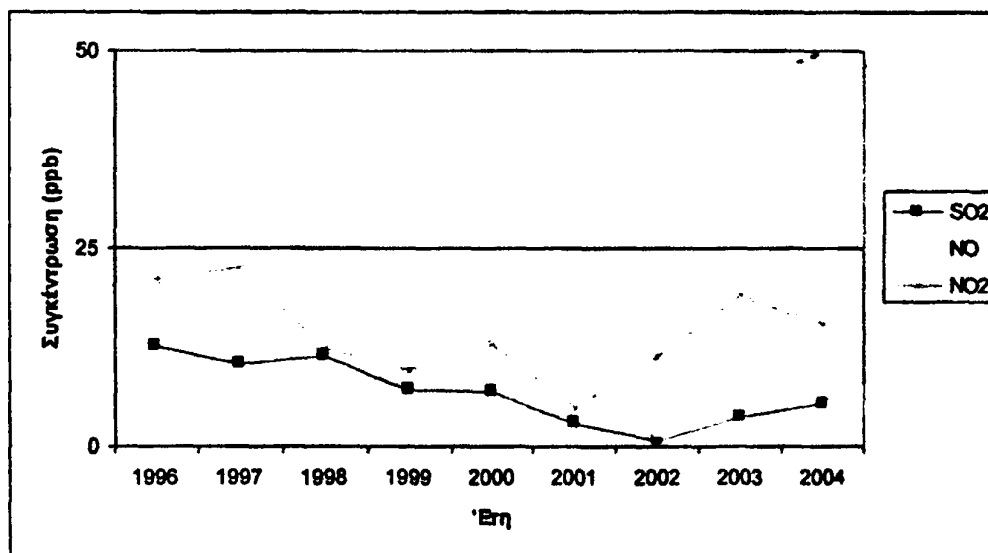
2.3.1 Η ατμοσφαιρική ρύπανση της πόλης της Κοζάνης

Για τη πόλη της Κοζάνης το Εργαστήριο Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης και Περιβαλλοντικής Φυσικής του ΤΕΙ Δυτικής Μακεδονίας έχει εγκαταστήσει σταθμό μέτρησης ατμοσφαιρικής ρύπανσης από το 1996, σε κεντρικό σημείο της Κοζάνης και οι μετρήσεις του παρέχονται σε πραγματικό χρόνο στο διαδίκτυο (Triantafyllou et al. 2006a). Στα παρακάτω Σχήματα 2.3 και 2.4 παρουσιάζονται οι μέσες ετήσιες τιμές



για τους αέριους ρύπους ($\text{SO}_2, \text{NO}, \text{NO}_2, \text{O}_3$) και για τα αιωρούμενα σωματίδια ($\text{TSP}, \text{PM}_{10}, \text{PM}_{2.5}$) αντίστοιχα. Η διαχρονική εξέλιξη των τιμών δείχνει ότι η τάση εξέλιξης είναι γενικά πτωτική ή τάση σταθεροποίησης, ανάλογα με τον ρύπο. Η εξέλιξη αυτή μπορεί να αποδοθεί, στην ποιοτική αναβάθμιση των αυτοκινήτων, στα μέτρα ελέγχου εκπομπής ρύπων από διάφορες πηγές, στη χρήση καυσίμων με καλύτερες τεχνικές προδιαγραφές κ.λ.π. Η πτωτική τάση σε ορισμένους ρύπους, έχει ιδιαίτερη σημασία δεδομένου ότι διαχρονικά υπάρχει αύξηση των ρυπογόνων δραστηριοτήτων της πόλης.

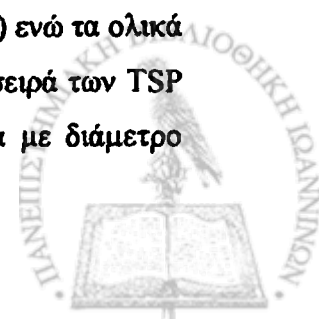
Για τους αέριους ρύπους, υπάρχει τάση μείωσης ή και τάση σταθεροποίησης με γενικώς πολύ χαμηλές τιμές σε σχέση με τα ισχύοντα όρια αλλά και σε σύγκριση με μεγάλες Ελληνικές πόλεις (Αθήνα, Θεσσαλονίκη) αλλά και μικρότερες όπως ο Βόλος. Ειδικότερα οι τιμές του SO_2 και του O_3 παρουσιάζουν μικρή τάση μείωσης (1.44ppb και 3.62ppb κατά έτος αντίστοιχα) ενώ τα NO_x παραμένουν σταθερά.



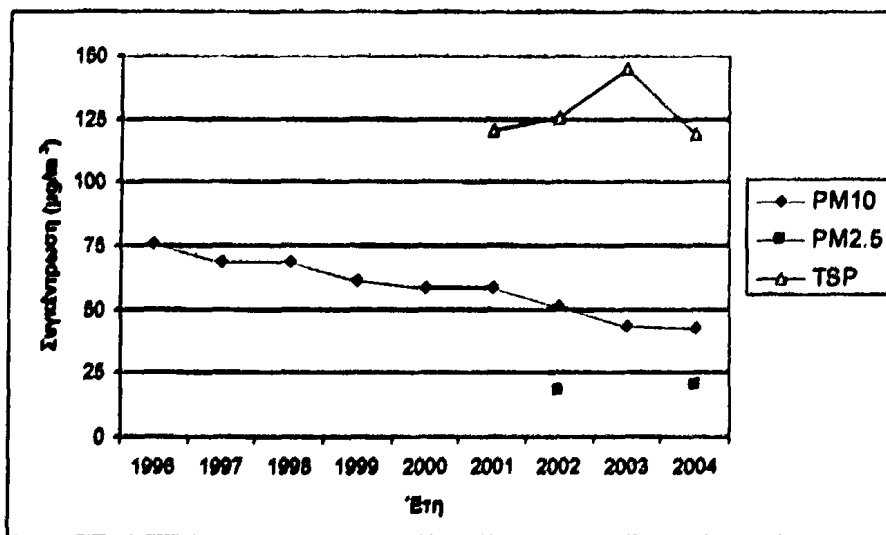
Σχήμα 2.3 Μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις $\text{SO}_2, \text{NO}, \text{NO}_2, \text{O}_3$ (Ευαγγελόπουλος, 2005)

Για τα αιωρούμενα σωματίδια γενικά έχουμε υψηλές συγκεντρώσεις. Για τη πόλη της Κοζάνης έχει δειχθεί σε προηγούμενες μελέτες (Τριανταφυλλίου, 2000) ότι υπάρχει ρύπανση λόγω υψηλών συγκεντρώσεων σε αιωρούμενα σωματίδια με αρκετές υπερβάσεις ανά έτος των ορίων που θέτει η Ευρωπαϊκή Ένωση (EU, 1999).

Παρουσιάζεται βέβαια μια τάση μείωσης για τα PM_{10} ($5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ /έτος) ενώ τα ολικά αιωρούμενα σωματίδια (TSP) εμφανίζονται σταθερά. Βέβαια η χρονοσειρά των TSP περιορίζεται στα τελευταία τέσσερα χρόνια. Τέλος για τα σωματίδια με διάμετρο



μικρότερη από 2.5μm δεν υπάρχει ικανοποιητικός αριθμός μετρήσεων για μια τέτοια εκτίμηση (συνολικά μετρήσεις 22 μηνών).



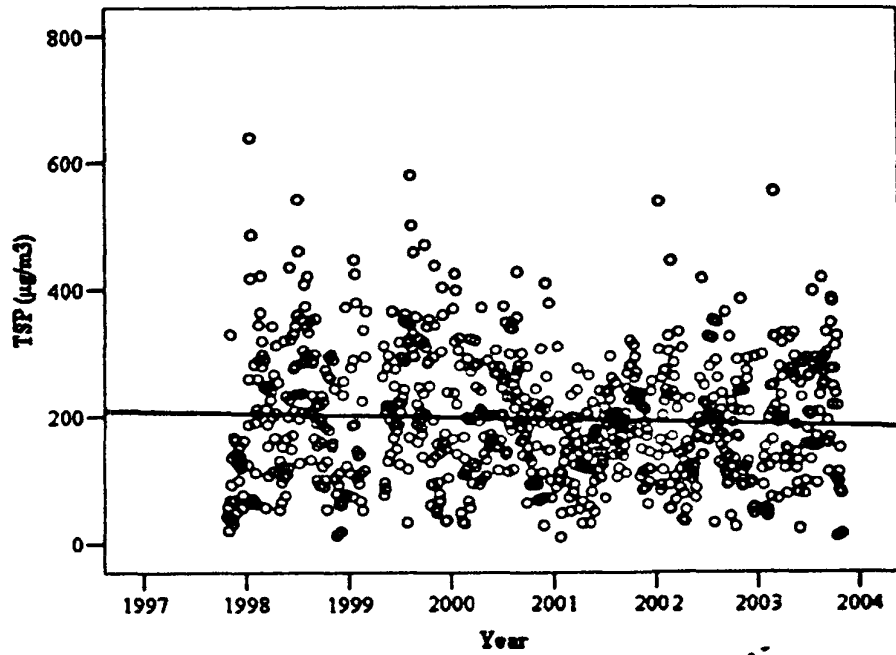
Σχήμα 2.4 Μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις PM₁₀, PM_{2.5}, TSP (Ευαγγελόπουλος, 2005)

2.3.2 Η ατμοσφαιρική ρύπανση στον Κλείτο

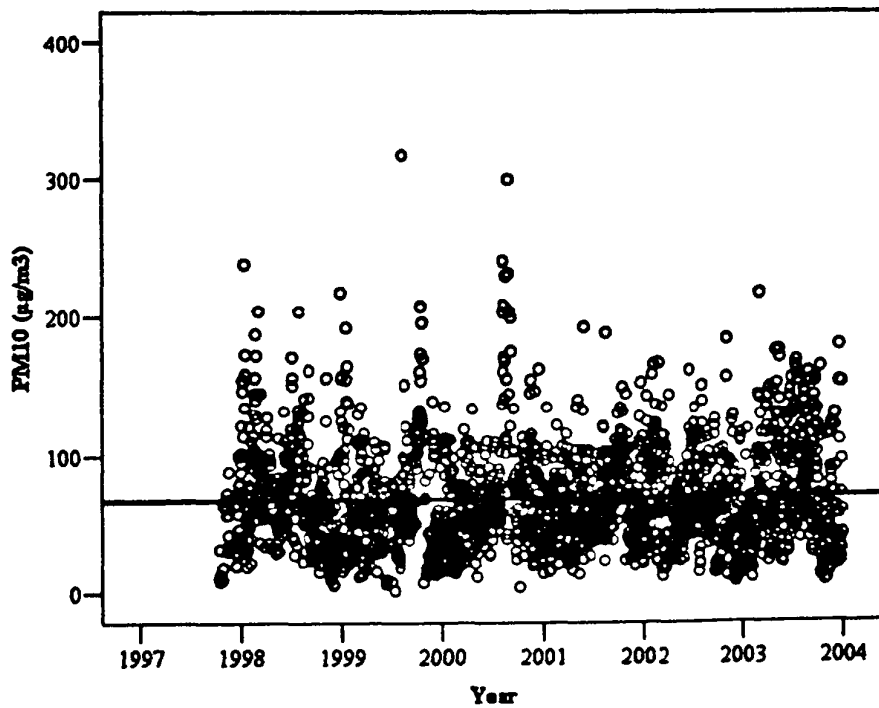
Μια από τις πιο επιβαρυνμένες περιοχές είναι αυτή του Κλείτους (Triantafyllou et al. 2006b) που βρίσκεται μέσα στο λεκανοπέδιο Κοζάνης – Πτολεμαΐδας, κοντά στον ατμοηλεκτρικό σταθμό του Αγίου Δημητρίου και το ορυχείο του Νότιου Πεδίου. Στα Σχήματα 2.5 και 2.6 φαίνεται η διαχρονική μεταβολή των μέσων ημερήσιων συγκεντρώσεων των TSP και PM₁₀ αντίστοιχα. Η μέση τιμή όλης της περιόδου για τα TSP ήταν 196 µg/m³ ενώ για PM₁₀ ήταν 77 µg/m³. Τα TSP παρουσιάζουν τάση μείωσης ενώ τα PM₁₀ αυξάνονται παρουσιάζοντας υπερβάσεις του ορίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης (EU, 1999) σε ποσοστό 65%.

Διάφορες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί και δημοσιευτεί αναφορικά με την ατμοσφαιρική ρύπανση της ευρύτερης περιοχής του λεκανοπεδίου Κοζάνης-Πτολεμαΐδας προκειμένου να εκτιμηθεί η ποιότητα του αέρα και να διερευνηθούν οι μηχανισμοί διασποράς και μεταφοράς των ρύπων (Triantafyllou et al., 1990, 2000, 2001 and 2006). Από αυτές φαίνεται ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων αποτελούν πρόβλημα για την ποιότητα της ατμόσφαιρας στην περιοχή. Κάποιες εστιάζουν την προσοχή τους στη χημική σύσταση των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων (Kallithrakas-Kontos et al., 1998; Voutsas et al., 2004;

Samara, 2005; Petaloti et al., 2006). Ποτέ όμως κατά το παρελθόν δεν έχει επιχειρηθεί η εκτίμηση της επικινδυνότητας των PM_{10} στην περιοχή.



Σχήμα 2.5 Διαχρονική μεταβολή TSP στον Κλείτο



Σχήμα 2.6 Διαχρονική μεταβολή PM_{10} στον Κλείτο

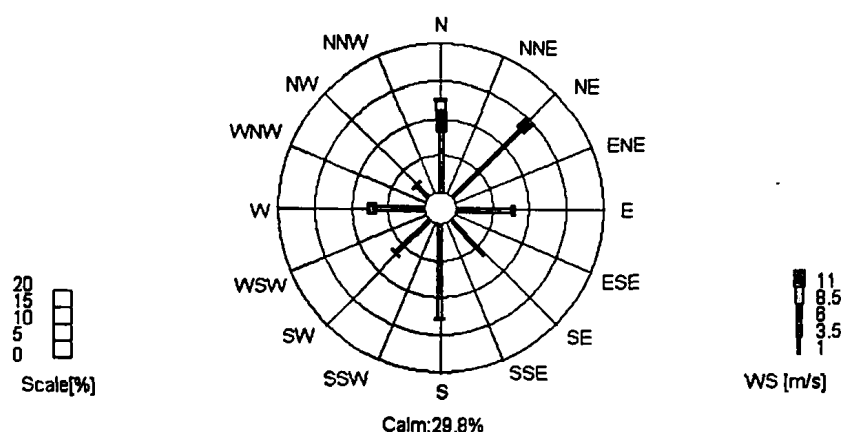


2.4 Κλιματικά χαρακτηριστικά της περιοχής

Το κλίμα της περιοχής είναι ένα τυπικό Μεσογειακό κλίμα με χαμηλές θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια του Χειμώνα και υψηλές κατά το Καλοκαίρι (Triantafyllou, 2001, 2003). Από τις μετρήσεις θερμοκρασιών που πραγματοποιήθηκαν την περίοδο δειγματοληψιών της παρούσας διατριβής, η μέση ημερήσια θερμοκρασία κατά τη διάρκεια του χειμώνα ήταν $0.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ με μέγιστη ημερήσια θερμοκρασία $10.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ και μέση ελάχιστη ημερήσια θερμοκρασία ήταν $-10.1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Κατά τη διάρκεια του Καλοκαιριού οι τιμές των θερμοκρασιών αντίστοιχα ήταν μέση ημερήσια $21.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, μέγιστη ημερήσια θερμοκρασία $29.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ και ελάχιστη ημερήσια θερμοκρασία $11.5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Οι επικρατούσες μετεωρολογικές συνθήκες παίζουν πρωτεύοντα ρόλο σε ό,τι αφορά στην ατμοσφαιρική ρύπανση, και συχνά η επίδραση των διακυμάνσεων των μετεωρολογικών συνθηκών αποδεικνύεται ισχυρότερη από την επίδραση των διακυμάνσεων των πηγών εκπομπής (Harrison et al., 1986).

Ένας από τους σημαντικότερους μετεωρολογικούς παράγοντες που επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις των ρύπων στην ατμόσφαιρα είναι ο άνεμος. Κατά τη διάρκεια της περιόδου μέτρησης το ποσοστό της άπνοιας (ταχύτητα $< 1\text{ m/s}$) που καταγράφηκε ήταν σημαντικό ($28,9\%$) (Σχήμα 2.7). Γενικά, στην περιοχή έπνεαν άνεμοι μικρών ταχυτήτων κυρίως $1-3.3\text{ m/s}$ και σε ποσοστό 40.70% . Μεγάλες ταχύτητες ($>7.8\text{ m/s}$) παρατηρήθηκαν από βόρειο τομέα σε ποσοστό 2.71% .



Σχήμα 2.7 Ροδοδιάγραμμα ανέμου στο κέντρο της ευρύτερης περιοχής Κοζάνης-Πτολεμαΐδας

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο - ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

3.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό αρχικά περιγράφεται η περιοχή δειγματοληψίας καθώς και η μέθοδος δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων. Στη συνέχεια ακολουθεί η μεθοδολογία που εφαρμόστηκε για τον προσδιορισμό των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και πολυχλωριωμένων διφαινυλίων που βρίσκονται προσροφημένοι στα αιωρούμενα σωματίδια. Ακολουθεί η στοιχειακή ανάλυση που έγινε με την μέθοδο φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων Χ διαφοράς ενέργειας (ED-XRF) και με SEM-EDS. Τέλος παρουσιάζεται η μέθοδος που εφαρμόστηκε για τον προσδιορισμό της τοξικότητας των αιωρούμενων σε υδατικούς οργανισμούς.

3.2 Δειγματοληψία ατμοσφαιρικών δειγμάτων

3.2.1 Περιοχή μελέτης-Σταθμοί δειγματοληψίας

Οι μετρήσεις των PM_{10} και $PM_{2.5}$ έγιναν σε δύο θέσεις δειγματοληψίας. Η μία σε κεντρική πλατεία της πόλης της Κοζάνης και η δεύτερη στον οικισμό του Κλείτους, που βρίσκεται κοντά σε ορυχεία και ατμοηλεκτρικούς σταθμούς (ΑΗΣ), μέσα στο λεκανοπέδιο (Σχήμα 3.1). Η επιλογή των θέσεων δειγματοληψίας έγινε βάση των αποτελεσμάτων της διπλωματικής εργασίας του Μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης, της οποίας αποτελεί συνέχεια η παρούσα διατριβή.

Σύμφωνα με την οδηγία 1999/30/CE, της Ευρωπαϊκής Ένωσης η δειγματοληψία έγινε κατά το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN12341. Έτσι η δειγματοληψία ατμοσφαιρικών σωματιδίων πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της διήθησης, η οποία στηρίζεται στον εξαναγκασμό του αέρα να περάσει μέσα από ένα σύστημα μικροσκοπικών οπών (φίλτρο) όπου συγκρατούνται τα σωματίδια. Χρησιμοποιήθηκαν για το σκοπό αυτό ένας αυτόματος δειγματολήπτης πολλαπλών φίλτρων (RAAS) και ένας διχοτομικός δειγματολήπτης των PM_{10} , της εταιρείας Andersen (Peters and Vanderpool, 2001; Peters et al., 2001; Anderson Instruments, 2001)(Σχήμα 3.2). Ο δειγματολήπτης RAAS φέρει κασέτα οκτώ θέσεων φίλτρων με δυνατότητα προγραμματισμού του χρόνου δειγματοληψίας. Σε όλη τη διάρκεια πραγματοποιείται μέτρηση της θερμοκρασίας και πίεσης για τον προσδιορισμό της ροής σε κανονικές συνθήκες και διατήρησή της σταθερή.





Σχήμα 3.1. Τοπογραφία της ευρύτερης περιοχής της Δυτικής Μακεδονίας. Δείχνονται οι θέσεις των ΑΗΣ, καθώς και οι θέσεις μέτρησης



Σχήμα 3.2. Δειγματολήπτες RAAS και διχοτόμος

Ο δειγματολήπτης RAAS μπορεί να φέρει κεφαλή εισόδου PM_{10} ή $PM_{2.5}$ ώστε να αποκόπτει σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από $10\mu m$ ή $2.5\mu m$ αντίστοιχα. Η



συλλογή των αιωρούμενων γίνεται σε φίλτρα διαμέτρου 47mm στο δειγματολήπτη RAAS και σε φίλτρα διαμέτρου 37mm στο διχοτομικό δειγματολήπτη. Στον διχοτομικό δειγματολήπτη αφού αποκοπτόταν τα σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη των 10 μm από την κεφαλή εισόδου, στη συνέχεια γινόταν διαχωρισμός αυτών σε δύο κλάσματα, από 0-2.5μm και 2.5-10μm. Τα φίλτρα και στους δύο δειγματολήπτες ήταν φίλτρα μεμβράνης PTFE (Pall, Teflo, 2μm).

Η δειγματοληψία των αιωρούμενων σωματιδίων πραγματοποιήθηκε από τον Δεκέμβριο του 2005 έως τον Νοέμβριο του 2006. Η συχνότητα των μετρήσεων ήταν μια μέτρηση για τα PM₁₀ και PM_{2.5} κάθε έξι μέρες, δηλαδή κάθε τρεις μέρες στον Κλείτο γινόταν αλλαγή κεφαλής δειγματοληψίας (PM₁₀ ή PM_{2.5}) ενώ στην Κοζάνη με το διχοτομικό δειγματολήπτη είχαμε μια μέτρηση κάθε τρεις μέρες. Πρέπει να σημειωθεί ότι όλα τα δείγματα συλλέχθηκαν σε ύψος 3 m πάνω από το επίπεδο του εδάφους ενώ η διάρκεια της δειγματοληψίας ήταν 24 ώρες, ξεκινώντας τα μεσάνυχτα.

Πριν τη δειγματοληψία τα φίλτρα παρέμεναν σε θάλαμο σταθερής υγρασίας και θερμοκρασίας για 24 ώρες μέχρι τη ζύγισή τους. Η ροή κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας παρέμενε σταθερή στα 16.67 l/min με διακύμανση μικρότερη από 2%. Πριν από την έναρξη των δειγματοληψιών και ανά τακτά χρονικά διαστήματα γίνεται βαθμονόμηση των δειγματοληπτών με ειδική συσκευή βαθμονόμησης, η οποία περιλαμβάνει αυτόματο μανόμετρο, θερμόμετρο και ροόμετρο.

3.2.2 Προσδιορισμός συγκέντρωσης αιωρούμενων σωματιδίων – συντήρηση φίλτρων

Οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων προσδιορίστηκαν με τη σταθμική μέθοδο, με ζύγιση δηλαδή των φίλτρων πριν και μετά τη δειγματοληψία. Χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικός ζυγός με ακρίβεια 0,01 mg. Τα φίλτρα παρέμεναν σε θάλαμο σταθερών συνθηκών πριν από κάθε τη ζύγισή τους για 48 ώρες σε θερμοκρασία 23-25° C και σχετική υγρασία 40-50%. Τα φίλτρα μετά τη ζύγισή τους τοποθετήθηκαν σε καταψύκτη (θερμοκρασία <-5°), όπου και παρέμειναν μέχρι την ανάλυσή τους.

3.2.3 Χημική ανάλυση αιωρούμενων σωματιδίων

Στον Πίνακα 3.1 δίνονται τα αντίστοιχα συστατικά των PM₁₀ και PM_{2.5} που προσδιορίζονται και οι αντίστοιχες αναλυτικές μέθοδοι.



Πίνακας 3.1.: Αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού συστατικών των PM₁₀ & PM_{2.5}

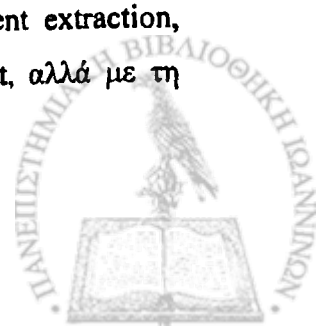
Χημική Παράμετρος	Μέθοδος Προσδιορισμού
Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe Sr, P, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Cd, Sn, Sb, Te, Pb, Na	ED-XRF , SEM - EDS
PAHs	GC-MS
PCBs	GC-MS
Τοξικότητα	Microtox

Η ανάλυση με τη μέθοδο ED-XRF δεν είναι καταστροφική του φίλτρου. Επειδή όμως η μέτρηση γίνεται σε υψηλό κενό οι πτητικές και ημι-πτητικές οργανικές ενώσεις εκροφούνται σε μεγάλο ποσοστό κατά τη διάρκεια της ανάλυσης τους. Έτσι τα δείγματα που επιλέχθηκαν για ανάλυση με τη μέθοδο ED-XRF δεν αναλύθηκαν για τον προσδιορισμό PAHs, PCBs και τοξικότητας. Αντίθετα για επιλεγμένα δείγματα που αναλύθηκαν για PAHs, PCBs μετρήθηκε και η τοξικότητά τους σε υδατικούς οργανισμούς (φωτοβακτήρια *Vibrio fischeri*). Επιλεκτικά κάποια φίλτρα αναλύθηκαν με την τεχνική ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM), για τον μορφολογικό χαρακτηρισμό αιωρούμενων σωματιδίων. Τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την περίπτωση ήταν υαλονημάτων, λόγω καλύτερου χειρισμού τους κατά την ανάλυση σε σχέση με τα PTFE.

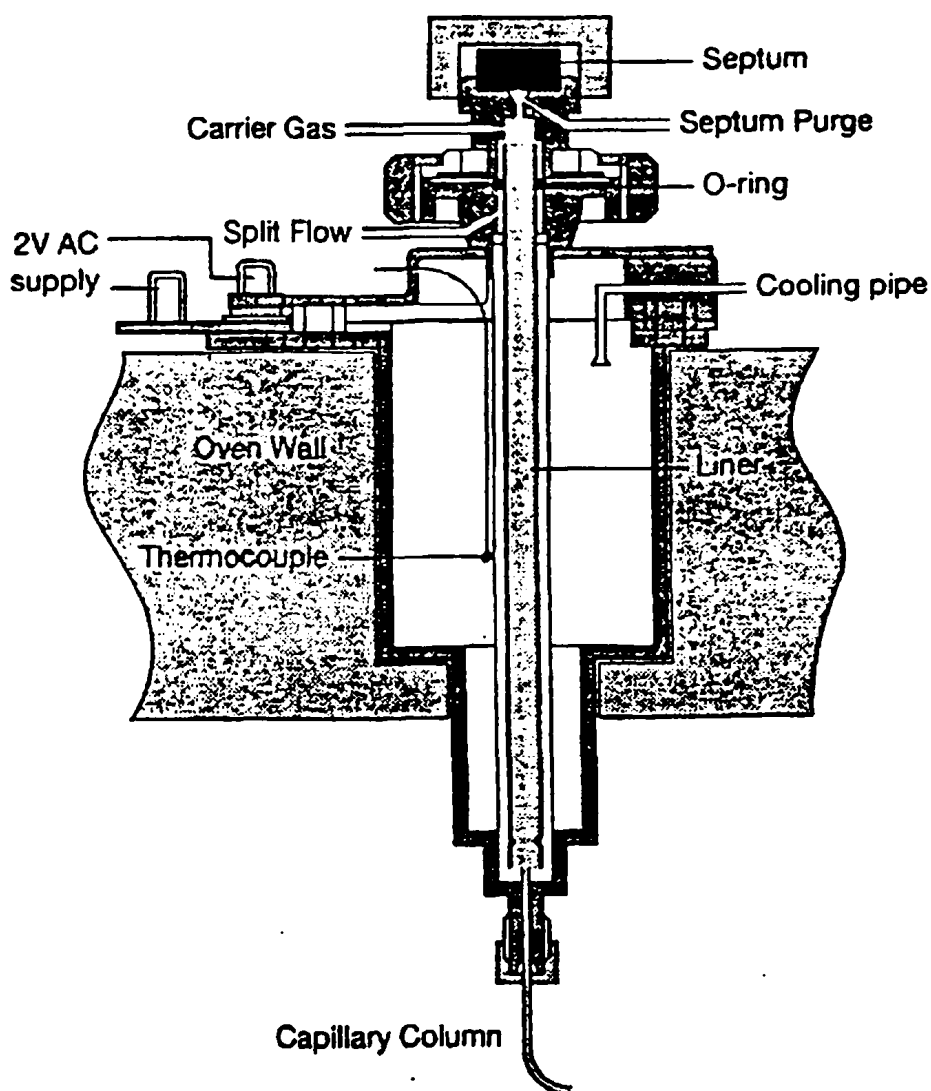
3.3 Προσδιορισμός πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονάνθρακων και πολυχλωριωμένων διφαινυλίων

3.3.1 Εισαγωγή

Οι PAHs εκχυλίζονται από τα αιωρούμενα σωματίδια συνήθως με παραδοσιακές μεθόδους όπως με Soxhlet (Piñeiro-Iglesias et al., 2004), με χρήση υπερήχων (Manoli et al., 2004) και με ανάδευση (Moreira, 2003). Πιο σύγχρονες μέθοδοι, όπως η επιταχυνόμενη εκχύλιση διαλύτη (accelerated solvent extraction, ASE) δίνουν μεγάλα ποσοστά ανάκτησης, παραπλήσια με τη Soxhlet, αλλά με τη χρήση μικρότερων ποσών διαλύτη και σε συντομότερο χρόνο.



Ο χρωματογραφικός προσδιορισμός των PAHs γίνεται συνήθως με υγρή χρωματογραφία με φθορισμομετρικό ανιχνευτή (Manoli et al., 2004). Η ανάγκη της ταυτοποίησης των ουσιών παρά το χαμηλότερο όριο ανίχνευσης της υγρής χρωματογραφίας, οδήγησε στην χρήση αέριου χρωματογράφου με φασματογράφο μάζας ως ανιχνευτή (GC-MS) (Moreira, 2003; Easton et al., 2002; Cetin et al., 2007). Η αύξηση όμως των ορίων ανίχνευσης απαιτεί μεγάλη προσυγκέντρωση του εκχυλίσματος που οδηγεί σε μεγαλύτερη αβεβαιότητα των αποτελεσμάτων.



Σχήμα 3.3 Τυπικός PTV injector

Πρόσφατες δημοσιευμένες έρευνες αναφέρουν τη χρήση ένεσης μεγάλου όγκου (LVI) στη αέρια χρωματογραφία για τον προσδιορισμό των PAHs (Yusa et al., 2006) αλλά και άλλων ουσιών, όπως πολυχλωριωμένες διβενζο-ρ-διοξίνες (Erpe et al., 2004) ή πολυχλωριωμένοι διφαινυλαιθέρες (Reinhardt et al., 1995). Με την



τεχνική LVI μπορεί να αυξηθεί η ευαισθησία της αναλυτικής μεθόδου. Αντί των 2μl δείγματος που μπορεί να εγχυθεί σε μια συμβατική τεχνική, με τη LVI μπορούν να εγχυθούν όγκοι από 10μl μέχρι 150μl (Engewald et al.,1999). Τυπικοί LVI injectors είναι οι θερμικά προγραμματιζόμενοι εξατμιστές (Programmable Temperature Vaporisers, PTVs).

Οι PTVs είναι σύνθετα συστήματα που απαιτούν τη ρύθμιση πολλών παραμέτρων πριν χρησιμοποιηθούν σε μια αναλυτική διαδικασία. Επειδή τα PAHs βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις στα PM₁₀ και PM_{2.5}, είναι απαραίτητο να χρησιμοποιούνται τεχνικές με υψηλή ευαισθησία για περιπτώσεις όπου ο όγκος αέρα που φιλτράρεται είναι πολύ μικρός (<30m³).

Ενώ οι τυποποιημένες μέθοδοι στηρίζονται στα φίλτρα υαλονημάτων ή ινών χαλαζία για την παγίδευση των προσροφημένων PAHs στα αιωρούμενα σωματίδια, εδώ χρησιμοποιήσαμε φίλτρα μεμβράνης πολυτετραφθοροαιθυλενίου (PTFE, Pall, teflo, 2μm). Τα φίλτρα υαλονημάτων ή ινών χαλαζία ενδεχομένως να οδηγήσουν σε χημικές αντιδράσεις των PAHs με τον αέρα και άλλα οξειδωτικά (Ping et al., 2006): Για αυτό το λόγο τα φίλτρα PTFE είναι ιδανικά για τη συλλογή των PAHs.

Η σταθερότητα αποθήκευσης είναι επίσης ένας σημαντικός παράγοντας για την επιλογή των φίλτρων. Σε συνθήκες δωματίου καμία απώλεια για το φλουορανθαίνιο μέχρι το κορωναίνιο δεν παρατηρήθηκε μέχρι 118 ημέρες μετά τη δειγματοληψία (Pleil et al., 2004) με χρήση φίλτρων PTFE. Στην παρούσα εργασία τα φίλτρα μετά τη ζύγισή τους τοποθετήθηκαν σε καταψύκτη με θερμοκρασία μικρότερη των -5° C, όπου παρέμεναν μέχρι την ανάλυσή τους.

3.3.2 Αντιδραστήρια και εξοπλισμός

Ο αέριος χρωματογράφος βαθμονομήθηκε με το πρότυπο για τους PAHs NIST SRM 1647c που περιέχει του 16 PAHs: Acenaphthene (Ace), Fluoranthene (Fl), Naphthalene (Nr), Benzo(a)anthracene (B[a]An), Benzo(a)pyrene (B[a]Py), Benzo(b)fluoranthene, (B[b]Fl), Benzo(k)fluoranthene (B[k]Fl), Chrysene (Chry), Acenaphthylene(Acn), Anthracene (An), Benzo(ghi)perylene (B[ghi]Pe), Fluorene (F), Phenanthrene (Ph), Dibenzo(a,h)anthracene (D[ah]An), Indeno(1,2,3-cd)pyrene (IPy), Pyrene (Py). Επίσης χρησιμοποιήθηκε πρότυπο τη ουσίας Benzo(e)pyrene (B[e]Py) που χρησιμοποιείται συχνά ως ουσία αναφοράς για τους PAHs.



Για τα PCBs χρησιμοποιήθηκε το πρότυπο μείγμα : 2,6-dichlorobiphenyl (PCB10), 2,4,4'-trichlorobiphenyl (PCB28), 2,2',5,5'-tetrachlorobiphenyl(PCB52), 2,2',3,4,4',5'-hexachlorobiphenyl (PCB137), 2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl (PCB153), 2,2',3,4,4',5,5'-hepta-chlorobiphenyl (PCB180).

Για την ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε ως εσωτερικό πρότυπο το μείγμα ημιπτικτών δευτεριωμένων ουσιών: Acenaphthene-d10, Chrysene-d12, 1,4-Dichlorobenzene-d4, Naphthalene-d8, Pyrene-d12.

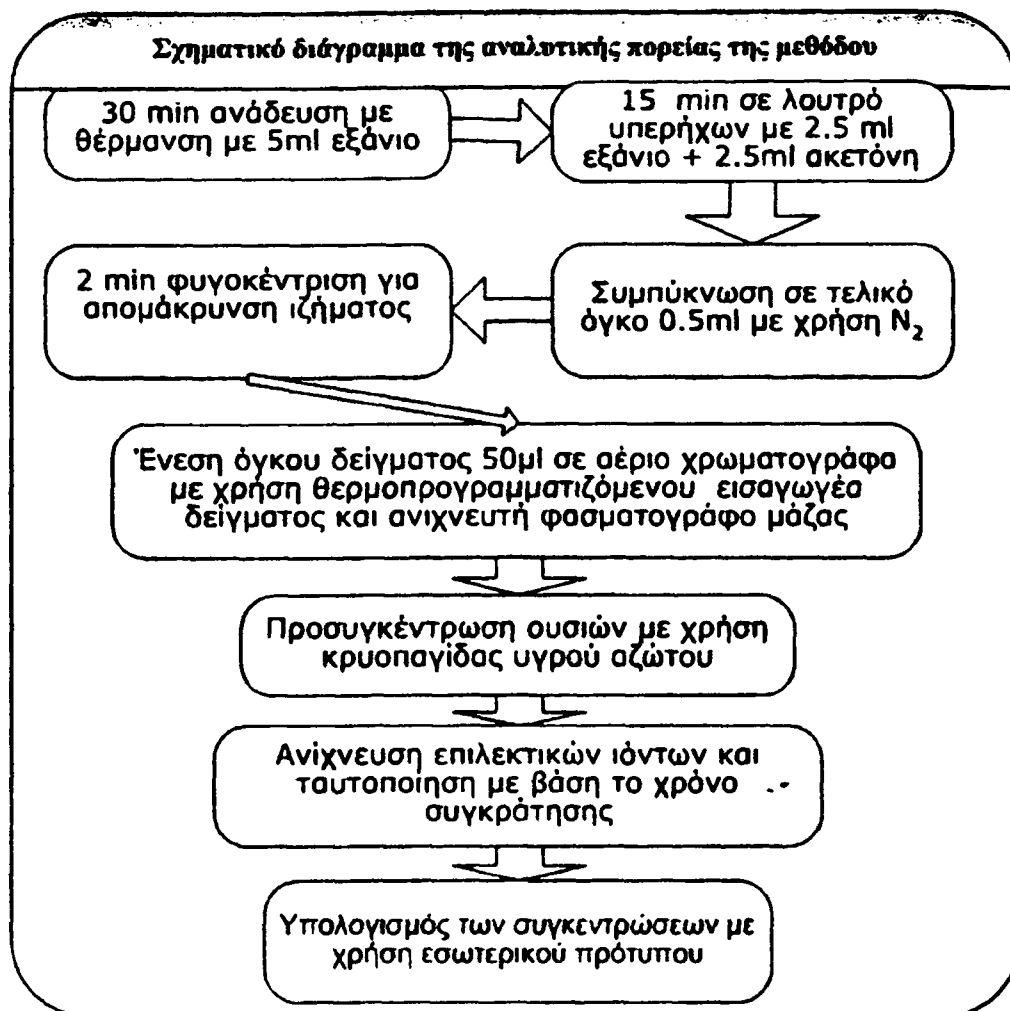
Όλοι οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν υψηλής καθαρότητας (>99.9%) και προμηθεύτηκαν από τη LAB SCAN Dublin, Ireland. Τα πρότυπα διαλύματα προμηθεύτηκαν από την Supelco. Ο αέριος χρωματογράφος που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο GC-17A της Shimadzu με ανιχνευτή MS τον QP5050A και στήλη την EQUITY-5 με μήκος 30m, διάμετρο 0.25mm και φιλμ 0.25μm της Supelco. Ο PTV εγχυτήρας ήταν ο OPTIC 3 της ATAS GL.

3.3.3 Αναλυτική πορεία

Στο παρακάτω Σχήμα 3.5 δίνεται η αναλυτική πορεία που ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και πολυχλωριωμένων διφαινυλίων που βρίσκονται προσροφημένοι στα αιωρούμενα σωματίδια.

Αρχικά τα φίλτρα εκχυλίστηκαν για 30 min με θέρμανση, κάτω από το σημείο βρασμού με επαναροή διαλύτη και στη συνέχεια μετά την απομάκρυνση του εκχυλίσματος, με εκχύλιση για 15 min σε λουτρό υπερήχων. Το σύνολο του εκχυλίσματος των δύο βημάτων συμπυκνώθηκε σε όγκο 0.5ml κάτω από ρεύμα αζώτου και μετά την απομάκρυνση του ιζήματος με φυγοκέντριση (2 min), 50μl εγχέονταν σε αέριο χρωματογράφο με τη βοήθεια θερμοπρογραμματιζόμενου εισαγωγέα δείγματος και κρουπαγίδας υγρού αζώτου. Στις επόμενες παραγράφους περιγράφονται αναλυτικά τα παραπάνω βήματα της αναλυτικής πορείας.

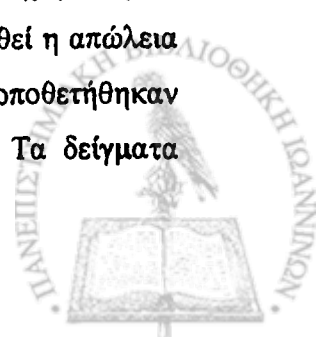




Σχήμα 3.5. Σχηματικό διάγραμμα της αναλυτικής πορείας της μεθόδου

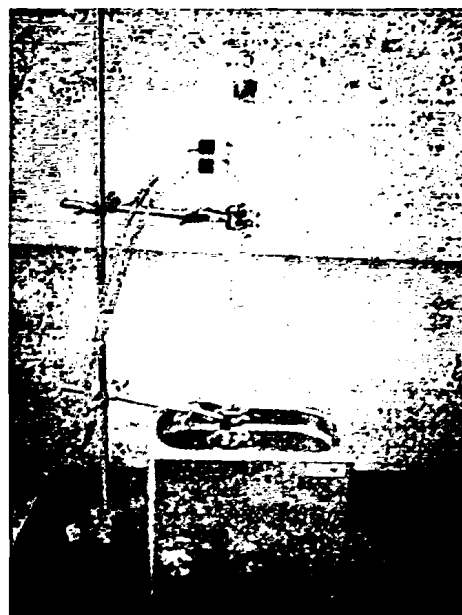
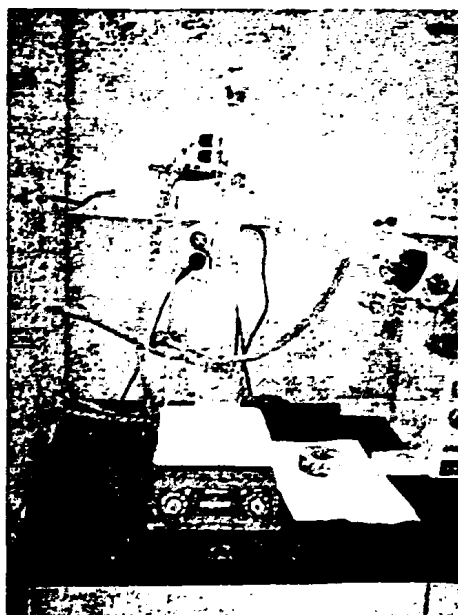
3.3.4 Εκχύλιση δειγμάτων

Με τη χρήση των υπερήχων οι PAHs μπορούν να ανακτηθούν γρήγορα και σε ικανοποιητικά ποσοστά, ωστόσο ιδιαίτερα όταν αυτοί βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις, οι υπέρηχοι μπορεί να οδηγήσουν σε μερική διάσπαση ορισμένων PAHs (Psillakis et al., 2004). Το εξάνιο χρησιμοποιείται ως διαλύτης για την εκχύλιση των PCBs ενώ για την εκχύλιση των PAHs από σωματίδια, έχει διαπιστωθεί ότι διάλυμα (1:1) εξάνιο – ακετόνη, με χρήση υπέρηχων δίνει καλύτερα ποσοστά ανάκτησης, συγκρινόμενο με άλλους διαλύτες ή και μείγματα αυτών σε διάφορες αναλογίες (Banjoo and Nelson, 2005). Έτσι τα φίλτρα PTFE αφού αποχωρίστηκαν από το δακτυλίδι πολυπροπυλενίου με προσοχή έτσι ώστε να αποφευχθεί η απώλεια μάζας του δείγματος εκχυλίστηκαν σε δυο στάδια. Στο πρώτο στάδιο τοποθετήθηκαν σε φιάλες των 50 ml όπου προστέθηκε 5ml εξάνιο (Σχήμα 3.6α). Τα δείγματα



τοποθετήθηκαν σε κωνικές φιάλες των 50ml πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα και αναδευτήκαν για 30 min με θέρμανση κάτω από το σημείο βρασμού. Στο δεύτερο στάδιο αφού απομακρύνθηκε το εκχύλισμα προστέθηκαν 5ml εξάνιο - ακετόνη (1:1) και στη συνέχεια η φιάλη τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων για 15 min (Σχήμα 3.6β).

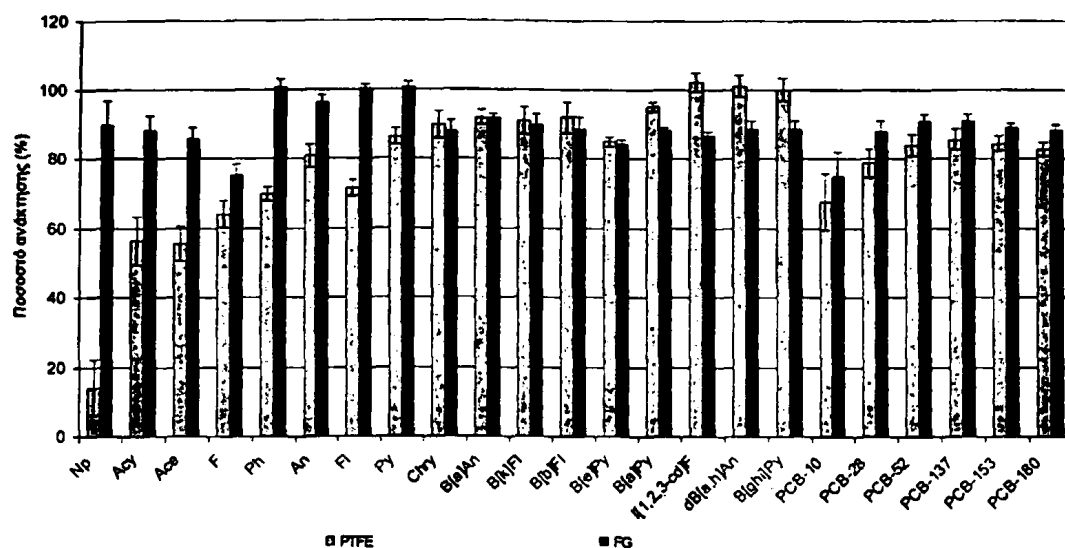
Και στα δυο στάδια χρησιμοποιήθηκε ψυκτήρας νερού για υγροποίηση του διαλύτη και αποφυγή απώλειας των μικρότερου μοριακού βάρους ουσιών. Στο παρακάτω Σχήμα 3.7 φαίνεται η επίδραση του ψυκτήρα στα ποσοστά ανάκτησης των PAHs. Χαρακτηριστικά φαίνεται ότι για τους PAHs μικρού μοριακού βάρους, υπάρχει αύξηση του ποσοστού ανάκτησης μέχρι και 50% ενώ για το ναφθαλίνιο παρατηρούμε ότι χωρίς ψυκτήρα όση ποσότητα ουσίας εκχειλιζόταν από το φίλτρο, εξατμιζόταν χωρίς να παραμένει στο τελικό εκχύλισμα.



Σχήμα 3.6 Εκχύλιση φίλτρων σε δύο στάδια: (α) θέρμανση με επαναροή, (β) με χρήση υπέρηχων με επαναροή

Μετά την απομάκρυνση του υπολείμματος του φίλτρου τα εκχυλίσματα μεταφέρθηκαν σε κωνικές φιάλες των 10ml όπου με εξάτμιση του διαλύτη ο όγκος τους μειώθηκε στο 1 ml με τη χρήση ρεύματος αέριου αζώτου και προστέθηκε εσωτερικό πρότυπο σε συγκέντρωση 10 ng/ml. Όλα τα υλικά, σύριγγες, φιαλίδια που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκχύλιση πριν τη χρήση πλενόταν με ακετόνη και εξάνιο. Τα δείγματα μετά από φυγοκέντριση για την απομάκρυνση στερεών

αλλά και το συνολικό χρόνο συγκρινόμενη με παραδοσιακές μεθόδους όπως η Soxhlet.



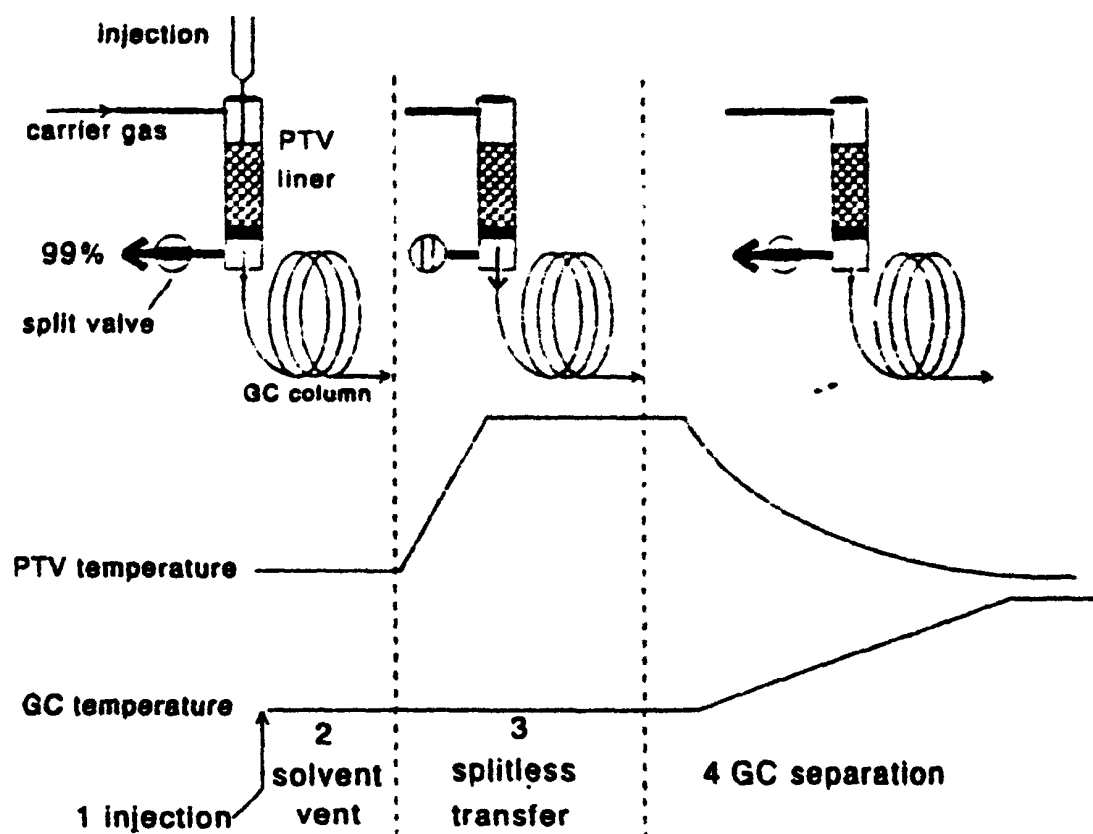
Σχήμα 3.8. Σύγκριση ποσοστών ανάκτησης PAHS σε φίλτρα PTFE και GFF

3.3.5 Βελτιστοποίηση της LVI

Η αρχή λειτουργίας της τεχνικής ένεσης μεγάλου όγκου με χρήση θερμοπρογραμματιζόμενου εγχυτήρα (LVI – PTV injection) φαίνεται στο Σχήμα 3.9. Προκειμένου να επιτύχουμε την εισαγωγή δείγματος μεγάλου όγκου θα πρέπει ο υποδοχέας του εκχυλίσματος (liner) να περιέχει κατάλληλο υλικό πλήρωσης. Το υλικό που επιλέχθηκε ήταν ινών χαλαζία, ειδικό για αέρια χρωματογραφία με αντοχή μεγαλύτερη των 600° C. Το υλικό εισαγόταν με προσοχή έτσι ώστε να βρίσκεται στο μέρος του PTV εγχυτήρα που θερμαινόταν. Πριν τη χρήση το υλικό πλήρωσης σταθεροποιούνταν σε θερμοκρασία 320° C για 2 ώρες με σταθερή ροή αέριου He. Ο μέγιστος όγκος του διαλύματος που μπορεί να εισαχθεί στα liner υπολογίστηκε περίπου στα 120μl.

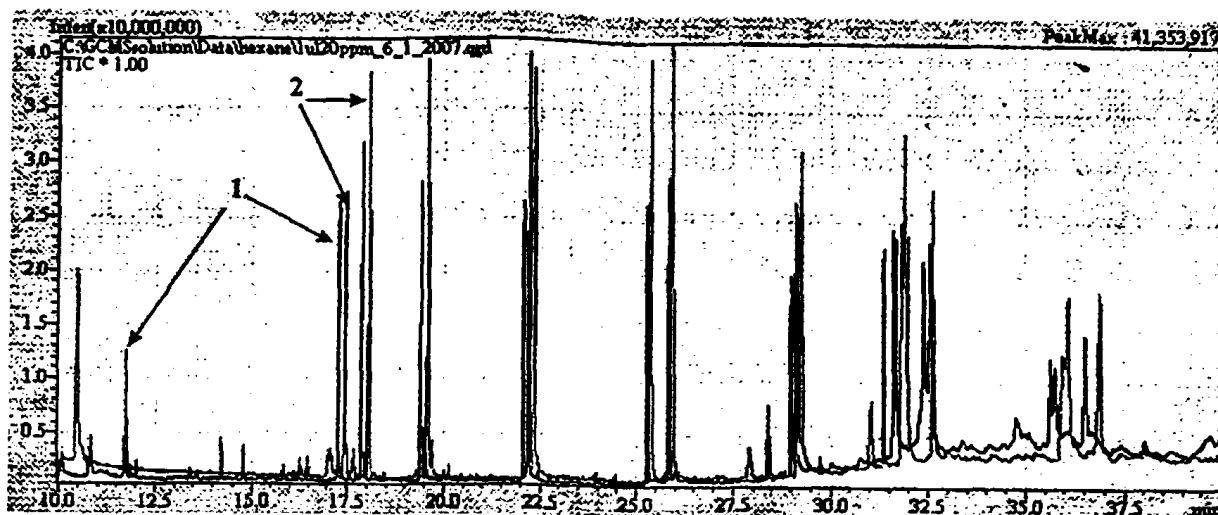
Ένα άλλο σημαντικό βήμα που πρέπει να γίνει για την επίτευξη της LVI είναι ο υπολογισμός του χρόνου εξάτμισης του διαλύτη αλλά και του χρόνου εισαγωγής του δείγματος στη στήλη πριν ανοίξει η βαλβίδα εξαγωγής για τον καθαρισμό του liner, έτσι ώστε να αποφευχθεί η απώλεια των πτητικών ουσιών κατά την εξάτμιση του διαλύτη.

Για να γίνει έλεγχος της διαδικασίας που ακολουθήθηκε έγιναν δυο ενέσεις πρότυπου διαλύματος. Η πρώτη με κλειστή τη βαλβίδα εξαγωγής διαλύτη και όγκο 1μl ενός δείγματος συγκέντρωσης 1μg/ml ενώ η δεύτερη 50μl συγκέντρωσης 20 ng/ml. Έτσι και στις δυο περιπτώσεις είχαμε την ίδια ποσότητα πρότυπης ουσίας. Από το συγκριτικό χρωματογράφημα (Σχήμα 3.10) φαίνεται ότι η ρύθμιση των παραμέτρων που έγιναν ήταν ιδανική. Η διαφορά στο ύψος των κορυφών είναι χωρίς σημασία και οφείλεται στην διαφορετική απόκριση του ανιχνευτή από ένεση σε ένεση.



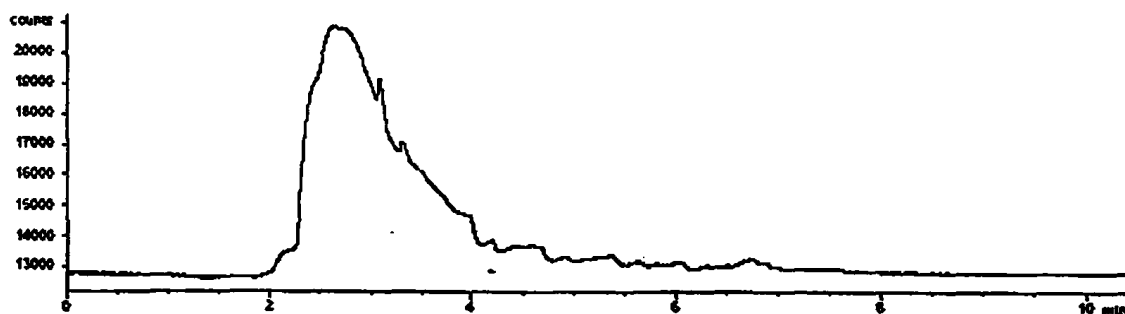
Σχήμα 3.9 Αρχή της τεχνικής LVI – PTV injection

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα της στήλης ήταν 42min και για την αποφυγή του πλατιάσματος των κορυφών (Σχήμα 3.11), σε περίπτωση μεγάλων συγκεντρώσεων, χρησιμοποιήθηκε σε ένα σημείο στην αρχή της στήλης ένα σημείο χαμηλής θερμοκρασίας (-10° C), με τη βοήθεια κρυοπαγίδας υγρού αζώτου. Στο σημείο αυτό γινόταν συγκέντρωση των ουσιών και εκρόφηση αυτών με την άνοδο της θερμοκρασίας στη στήλη.

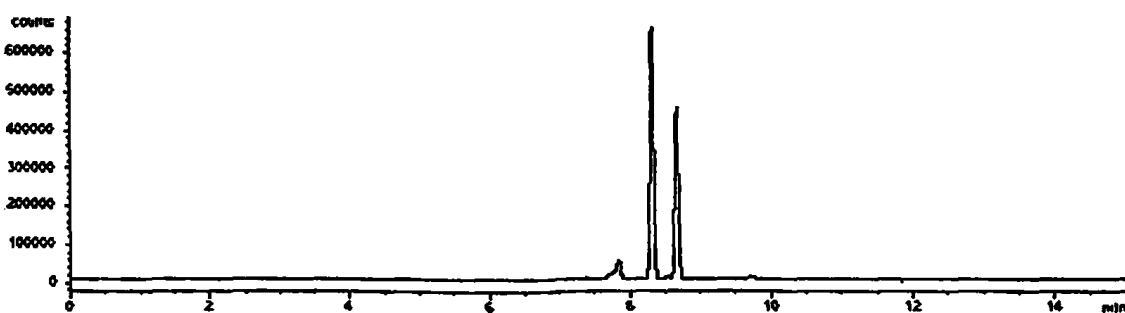


Σχήμα 3.10. Ένεση μεγάλου όγκου (2) και σύγκριση του χρωματογραφήματος με αυτό μικρότερου όγκου (1) αλλά ίσης ποσότητας ουσίας

(α)



(β)

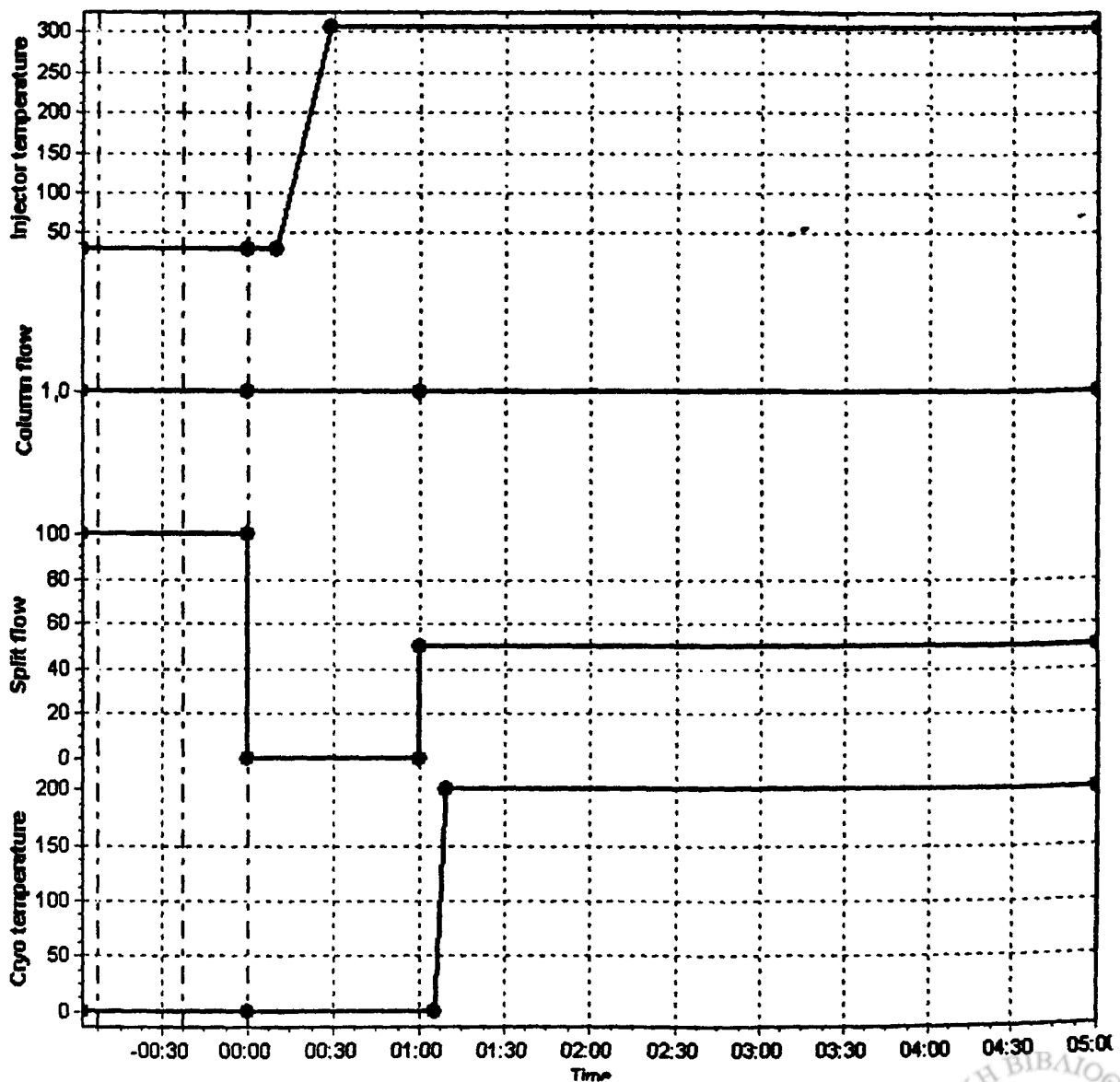


Σχήμα 3.11. Ένεση μεγάλου όγκου χωρίς χρήση κρυοπαγίδας (α) και με χρήση κρυοπαγίδας (β)

3.3.6 Παράμετροι του PTV εγχυτήρα

Ο PTV εγχυτήρας λειτουργούσε σε συνθήκες εξάτμισης διαλύτη. Για την ανάλυση 50μl εκχυλίσματος σε εξάνιο εγχύθηκαν στον εγχυτήρα με αρχική θερμοκρασία 30°C με μια μόνο ένεση.

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα του ήταν: αρχικά 30° C, παραμονή 5s, αύξηση στους 305° C με ρυθμό 10°C/s, παραμονή 10 min. Η εξάτμιση του διαλύτη επετεύχθη με ροή He 100ml/min από τη βαλβίδα εξόδου για 23s. Ο χρόνος εισόδου του δείγματος με κλειστή την βαλβίδα εξόδου ήταν 5min. Η ροή He στη στήλη ήταν σταθερή σε όλη τη διάρκεια και ίση με 1ml/min (Σχήμα 3.12).

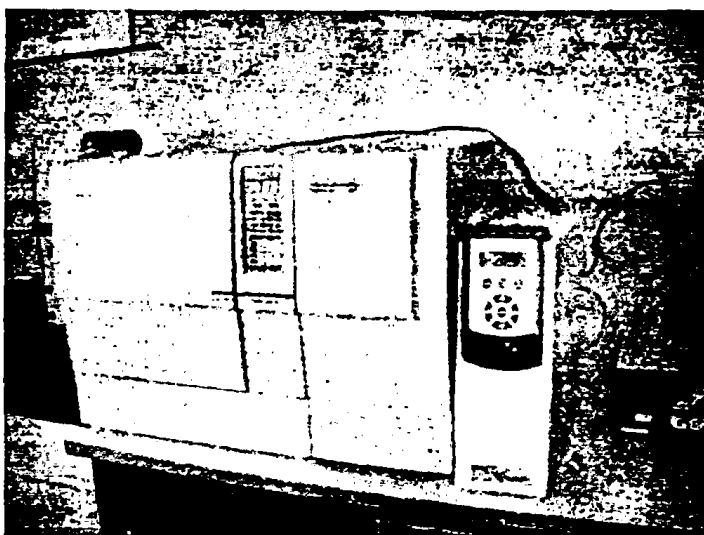


Σχήμα 3.12. Παράμετροι του PTV εγχυτήρα



3.3.7 Χρωματογραφικές συνθήκες αέριου χρωματογράφου με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας (GC-MS)

Για την ταυτοποίηση των ενώσεων και τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων, χρησιμοποιήθηκε σύστημα αέριου χρωματογράφου της Shimadzu με ανιχνευτή μάζας εφοδιασμένο με στήλη DB-5MS (J&W Scientific) μήκους 30 m, εσωτερικής διαμέτρου 0.25 mm επικαλυμμένη με υλικό 5% phenyl-methylpolysiloxane με πάχος φιλμ 0.25 μm (Σχήμα 3.13).



Σχήμα 3.13. Αέριος χρωματογράφος με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας (GC/MS) και PTV εγχυτήρα

Για τη στήλη χρησιμοποιήθηκε το ακόλουθο πρόγραμμα ανόδου θερμοκρασίας: 70 °C, παραμονή 2 min, άνοδο 120°C με ρυθμό ανόδου 5°C/min, παραμονή 2 min, άνοδο 310°C με ρυθμό ανόδου 9°C/min, παραμονή 7 min. Συνολική διάρκεια προγράμματος 42 min.

Η θερμοκρασία του εισαγωγέα ήταν 240 °C, η πηγή ιόντων είχε θερμοκρασία 290 °C και τα φάσματα μάζας ελήφθησαν στα 70 eV. Το ήλιο χρησιμοποιήθηκε ως φέρον αέριο (1 ml/min). Για τον προσδιορισμό των PAHs και PCBs χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος ανίχνευσης επιλεγμένων ιόντων (Single Ion Monitoring, SIM), με παρακολούθηση τουλάχιστον ενός χαρακτηριστικού ιόντος κάθε ένωσης. Η επιλογή των ιόντων βασίστηκε στα δομικά χαρακτηριστικά της κάθε ένωσης, στη σχετική ένταση ιόντος, στο φάσμα της ένωσης και στην απουσία παρεμφερών ιόντων άλλης ένωσης στην περιοχή ανίχνευσης. Διαχωρίστηκαν τέσσερις περιοχές ανίχνευσης με



βάση το χρόνο κατακράτησης της κάθε ένωσης. Με αυτόν τον τρόπο αποφεύγονται οι ψευδείς θετικές ανιχνεύσεις, που προκαλούνται από την παρουσία άλλων ενώσεων που δίνουν ίδια θραύσματα ιόντων, τα οποία όμως ανήκουν σε άλλη περιοχή ανίχνευσης. Σε ορισμένες περιπτώσεις, για επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε παράλληλα και η μέθοδος πλήρους σάρωσης (full scan mode) (m/z 50-450). Στον παρακάτω Πίνακα 3.2 δίνονται οι χρόνοι κατακράτησης, η περιοχή ανίχνευσης και τα επιλεγμένα ιόντα των PAHs και PCBs.

Πίνακας 3.2: Αναλυτικές παράμετροι των PAHs

PAHs	Συντόμηση	R.T.(min)	SIM ion	Π.Α.
Ναφθαλίνιο	Np	11.021	128	1
Ακεναφθυλένιο	Acy	18.606	152	1
Ακεναφθένιο	Ace	19.357	153	1
Φλουορένιο	F	21.209	166	2
2,6-διχλωροδιφαινύλιο	PCB10	22.107	222	2
Φαινανθρένιο	Ph	24.483	178	2
Ανθρακένιο	An	24.617	178	2
2,4,4'-τριχλωροδιφαινύλιο	PCB28	25.666	258	2
2,2',5,5'-τετραχλωροδιφαινύλιο	PCB52	26.501	292	2
Φλουορανθένιο	Fl	27.952	202	2
Πυρένιο	Py	28.565	202	3
2,2',3,4,4',5'-εξαχλωροδιφαινύλιο	PCB137	30.492	290	3
2,2',4,4',5,5'-εξαχλωροδιφαινύλιο	PCB153	31.109	290	3
Χρυσένιο	Chry	32.124	228	3
Βενζο[a]ανθρακένιο	B[a]An	32.241	228	3
2,2',3,4,4',5,5'-επτάχλωροδιφαινύλιο	PCB180	32.594	324	3
Βενζο[b]φλουορανθένιο	B[k]Fl	35.078	252	3
Βενζο[k]φλουορανθένιο	B[b]Fl	35.131	252	3
Βενζο[e]πυρένιο	B[e]Py	35.47	252	3
Βενζο[a]πυρένιο	B[a]Py	35.875	252	3
Ινδενο[1,2,3-cd]πυρένιο	IPy	39.227	276	4
Διβενζο[a,h]ανθρακένιο	dB[a,h]An	39.337	278	4
Βενζο[ghi]περυλένιο	B[ghi]Py	40.125	276	4

R.T.: χρόνο κατακράτησης ουσιών SIM ion: επιλεγμένο μοριακό ιόν. Π.Α.: περιοχή ανίχνευσης



3.3.8 Ποσοτικός προσδιορισμός

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ενώσεων έγινε με χρήση εσωτερικού προτύπου (internal standard). Οι συντελεστές σχετικής απόκρισης (relative response factors, RRF) για όλες τις ουσίες υπολογίστηκαν ως προς το Pyrene-d12. Με βάση τους συντελεστές σχετικής απόκρισης είναι δυνατό να προσδιοριστούν ποσοτικά οι αντίστοιχες ενώσεις στο εξεταζόμενο δείγμα σύμφωνα με τη σχέση:

$$RRF_{(A)} = [Area_{(IS)} / C_{(IS)}] / [Area_{(A)} / C_{(A)}]$$

όπου :

$RRF_{(A)}$, είναι ο συντελεστής σχετικής απόκρισης για την ένωση A

$C_{(A)}$, είναι η συγκέντρωση της ένωσης A στο δείγμα

$C_{(IS)}$, είναι η συγκέντρωση του εσωτερικού προτύπου στο δείγμα

$Area_{(A)}$, είναι το εμβαδόν κορυφής της ένωσης A

$Area_{(IS)}$, είναι το εμβαδόν κορυφής του εσωτερικού προτύπου

Οι RRFs υπολογίστηκαν για κάθε ουσία χρησιμοποιώντας μια σειρά από πέντε πρότυπα δείγματα. Περιοδικός έλεγχος των συντελεστών γινόταν ανά πέντε δείγματα. Η ταυτοποίηση των ουσιών έγινε σε full scan mode ενώ η ποσοτικοποίηση σε SIM.

3.3.9 Όρια ανίχνευσης

Για το N_p δεν υπολογίστηκαν συγκεντρώσεις μιας και το ποσοστό ανάκτησής του ήταν χαμηλό. Παρόλο που χρησιμοποιήσαμε μικρή ποσότητα διαλυτών (10ml), αυτή θα μπορούσε να μειωθεί ακόμα περισσότερο εξαιτίας της μικρής μάζας των PTFE φίλτρων (~4.5 mg). Επίσης το διάλυμα θα μπορούσε να συγκεντρωθεί σε όγκο μικρότερο από 1ml και βέβαια να γίνει ένεση όγκου μέχρι 100μl. Όλα αυτά θα μπορούσαν να αυξήσουν παραπέρα της ευαισθησία της μεθόδου. Επίσης φίλτρα πεδίου, δηλαδή φίλτρα για τα οποία ακολουθήθηκε όλη η διαδικασία χωρίς όμως να γίνει για αυτά δειγματοληψία, εκχλίστηκαν. Οι συγκεντρώσεις σε αυτά για όλες τις ουσίες ήταν κάτω από τα όρια ανίχνευσης.

Τα όρια ανίχνευσης του οργάνου υπολογίστηκαν με βάση τη συγκέντρωση που δίνει σήμα τριπλάσιο του σήματος θορύβου (κριτήριο IUPAC) και για τη συγκεκριμένη μέθοδο ήταν (Πίνακας 3.3) 0.025-0.333ng/ml, θεωρώντας 24 ώρες



δειγματοληψία με σταθερή ροή 16.67 l/min τα όρια θα είναι 0.03-0.014 ng/m³. Η επαναληψιμότητα της μεθόδου ήταν ικανοποιητική με RSD στη χειρότερη περίπτωση 4.6% (Πίνακας 3.4).

Πίνακας 3.3: Όρια ανίχνευσης της αναλυτικής τεχνικής για τις επιλεγμένες ενόψεις (50ng/ml, n=5)

A/A	ng/ml	ng/m ³ *
Np	0.093	0.004
Acy	0.108	0.004
Ace	0.143	0.006
F	0.333	0.014
Ph	0.049	0.002
An	0.065	0.003
Fl	0.027	0.001
Py	0.025	0.001
Chry	0.050	0.002
B[a]An	0.049	0.002
B[k]Fl	0.027	0.001
B[b]Fl	0.026	0.001
B[e]Py	0.049	0.002
B[a]Py	0.070	0.003
IPy	0.070	0.003
dB[a,h]An	0.082	0.003
B[ghi]Py	0.054	0.002
PCB-10	0.197	0.008
PCB-28	0.158	0.007
PCB-52	0.136	0.006
PCB-137	0.201	0.008
PCB-153	0.195	0.008
PCB-180	0.108	0.005

* Συγκέντρωση υπολογισμένη για 24ωρη δειγματοληψία για δειγματολήπτες μικρού όγκου (16.67 l/min)



Πίνακας 3.4.: Επαναληψιμότητα της μεθόδου προσδιορισμού των PAHs

PAHs	Συντελεστής συσχέτισης (n=5)	RSD* (%)
Np	0,9953	3,5
Ace	0,9997	2,8
F	0,9983	3,9
Ph	0,9998	3,8
An	0,9964	4,0
Fl	0,9982	3,6
Py	0,9973	2,3
B[a]An	0,9967	4,6
Chry	0,9987	2,6
B[e]Py	0,9964	3,1
B[b]Fl	0,9945	3,9
B[k]Fl	0,9978	4,4
B[a]Py	0,9988	2,3
dB[α,h]An	0,9998	2,1
B[ghi]Pe	0,9978	3,3
IPy	0,9967	2,8
PCB-10	0,9950	4,5
PCB-28	0,9948	4,5
PCB-52	0,9955	2,7
PCB-137	0,9977	3,8
PCB-153	0,9976	3,9
PCB-180	0,9959	4,1

* Επαναληψιμότητα εκφρασμένη ως σχετική τυπική απόκλιση του ύψους κορυφής για 5 εγχύσεις του πρότυπου μείγματος αναφοράς



3.3.10 Συμπεράσματα

Η χρήση της τεχνικής ένεσης μεγάλου όγκου στην αέρια χρωματογραφία, σε συνδυασμό με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας, μπορεί να αυξήσει δραστικά τα όρια ανίχνευσης ουσιών ακόμα και όταν τα δείγματα είναι επιβαρυνμένα με την παρουσία πολλών ουσιών. Η μέθοδος που αναπτύχθηκε μπορεί να χρησιμοποιηθεί όταν απαιτείται υψηλή ευαισθησία, όπως στην περίπτωση που οι όγκοι αέρα που συλλέγονται είναι μικροί, μιας και οι περισσότεροι σύγχρονοι δειγματολήπτες είναι χαμηλής ροής. Επίσης ο συνδυασμός θέρμανσης με επαναροή διαλύτη και λουτρό υπερήχων με επαναροή έδωσε ικανοποιητικά ποσοστά ανάκτησης των PAHs και PCBs, σε σύντομο χρονικό διάστημα.

Η παραπάνω τεχνική που εφαρμόστηκε στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, στο Εργαστήριο Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης και Περιβαλλοντικής Φυσικής του ΤΕΙ Δυτικής Μακεδονίας, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αναλύσεις ρουτίνας, μιας και η συνεχής παρακολούθηση των συγκεντρώσεων των PAHs και PCBs, ακόμα και σε μικρές πόλεις πρέπει να αποτελεί προτεραιότητα της πολιτείας, η οποία έχει και την ευθύνη για την προστασία της υγείας του πληθυσμού.

3.4 Προσδιορισμός βαρέων μετάλλων και άλλων στοιχείων

Ο προσδιορισμός των μετάλλων και των άλλων στοιχείων στα φίλτρα έγινε με την μέθοδο φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X διαποράς ενέργειας (ED-XRF) (Σχήμα 3.14). Τα στοιχεία προσδιορίστηκαν στην μέθοδο που αναπτύχθηκε είναι τα:

Al, P, S, Cl, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Sb, Ba, Pb, Si, Mg, Ti, V, Cr, As, Se, Br, Na, K, Ca, Sr, Cd, Te

Η βαθμονόμηση της ED-XRF τεχνικής έγινε με τη χρήση τεσσάρων πρότυπων φίλτρων για κάθε στοιχείο που προετοιμάστηκαν στο εργαστήριο. Τα τρία από αυτά είχαν συγκεντρώσεις στην περιοχή που αναμενόταν να έχουν τα περιβαλλοντικά δείγματα, σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες στην περιοχή (Samara et al., 2005) και ένα ήταν κενό. Τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν PTFE (teflo, Pall, 2μm) τα οποία δίνουν συγκεντρώσεις πολύ χαμηλές σε ιχνοστοιχεία σε σύγκριση με τα φίλτρα υαλονημάτων (Glass Fiber Filter, GFF) όπως φαίνεται και από τον παραπάνω Πίνακα 3.6.





Σχήμα 3.14 ED-XRF 900E της Shimadzu

Πίνακας 3.6. Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων κενών φίλτρων Teflo και GFF *

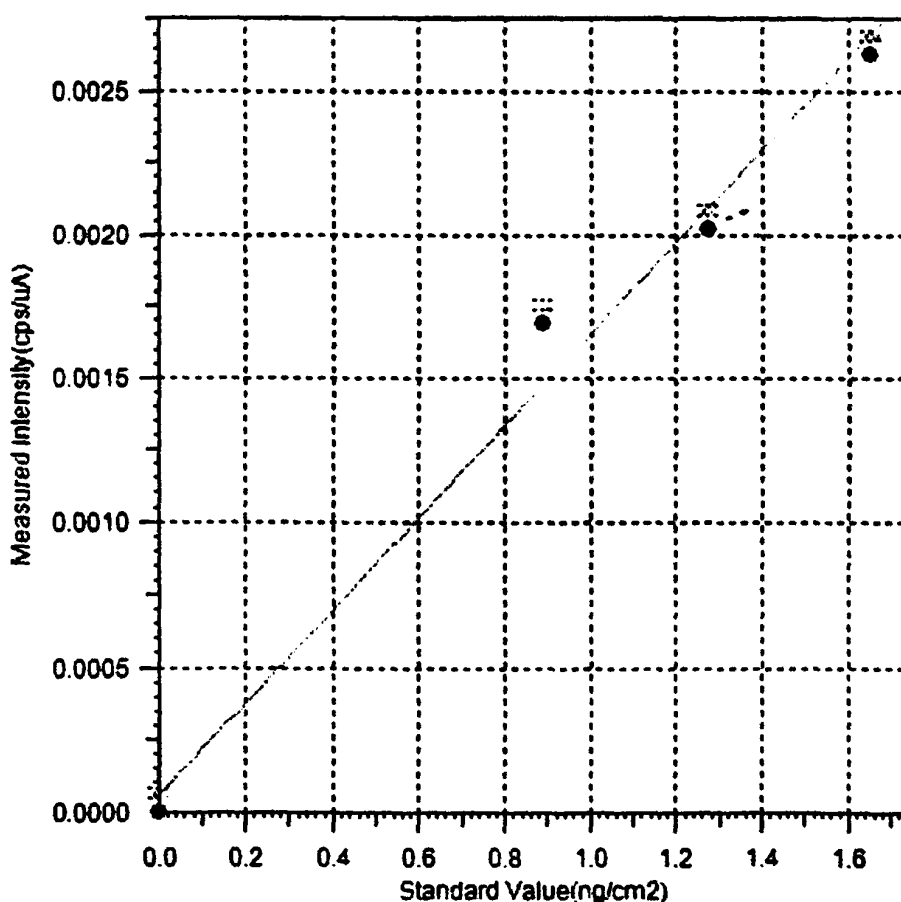
Στοιχείο	Teflo		GFF	
	Συγκέντρωση (ng/cm ²)	S.D. (ng/cm ²)	Συγκέντρωση (ng/cm ²)	S.D. (ng/cm ²)
Al	< 3.8	3.9	3,416	560.0
As	< 0.7	0.0	8.5	16.4
Ba	< 11.2	0.5	7,662	12,495
Br	0.3	0.0	< 6.0	1.8
Cd	< 2.4	0.1	< 10.6	2.0
Cl	< 2.7	0.2	< 17.6	0.4
Co	< 0.4	0.0	< 5.8	1.5
Cr	0.6	1.1	114.2	22.5
Cu	1.5	0.4	22.1	1.9
Fe	0.6	0.3	1,875	720.0
Hg	< 0.6	0.0	< 10.8	3.3
K	< 1.4	0.2	6,734	550.0
Mg	< 4.2	0.3	295.2	114.2
Mn	< 0.7	0.0	46.7	22.7
Na	14.8	27.1	13,190	1,260
Ni	< 1.3	3.0	13.2	25.9
P	< 1.4	0.2	< 17.7	0.1
Pb	2.6	0.5	< 17.0	5.5
S	< 3.4	0.1	768.8	198.9
Sb	3.4	3.1	< 17.4	4.0
Se	< 0.4	0.1	10.0	20.0
Si	< 1.5	0.2	108,35	1,70
Sn	< 3.2	0.1	< 14.9	3.3
Sr	< 0.4	0.1	237.8	252.8
Ti	< 0.7	0.0	80.9	161.7
V	< 0.5	0.1	< 6.7	2.9
Zn	< 0.6	0.1	4,189	6,738

* http://www.pall.com/34696_28165.asp. Pall Corporation



Αναλυτικά σε κάθε πρότυπο φίλτρο εγχύθηκαν στο κέντρο του με προσοχή σταγόνες συνολικής ποσότητας 50μl σε συγκεντρώσεις 100–1000 ng/l πρότυπου διαλύματος ICP (CertiPURR 11355). Τα φίλτρα πριν χρησιμοποιηθούν ως πρότυπα παρέμεναν σε συνθήκες περιβάλλοντος μέχρι την εξάτμιση του διαλύτη. Οι μετρήσεις γινόταν υπό κενό.

Η διαφορά της μεθόδου σε σχέση με αντίστοιχες (Haupt et al., 1997; Shunayeva et al., 1998; Haupt et al., 1995; Szilagyi and Hartanyi, 2005) είναι ότι για κάθε στοιχείο παρασκευάστηκε διαφορετική σειρά πρότυπων φίλτρων έτσι ώστε να αποφευχθεί η επικάλυψη του φάσματος εκπομπής μεταξύ στοιχείων που εκπέμπουν σε επικαλυπτόμενες περιοχές.



Σχήμα 3.15. Καμπύλη βαθμονόμησης για το Si

Η αναλυτική καμπύλη βαθμονόμησης για κάθε στοιχείο υπολογίστηκε με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων. Μια τυπική καμπύλη φαίνεται στο Σχήμα 3.15. Η καμπύλη αυτή δίνει την επιφανειακή συγκέντρωση σε σχέση με την ένταση των ακτίνων X. Οι συντελεστές που υπολογίστηκαν χρησιμοποιήθηκαν στη συνέχεια στη

μέθοδο που περιλαμβάνει όλα τα στοιχεία. Έτσι ο αριθμός των στοιχείων που μπορούν να υπολογισθούν είναι μεγαλύτερος από αντίστοιχες μεθόδους. Τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου (DL) ήταν 0.1-14.7 ng/m³ (Πίνακας 3.7) και υπολογίσθηκαν από την παρακάτω εξίσωση:

$$DL = \frac{3}{m} \sqrt{\frac{R_b}{t}}$$

R_b η ένταση του υπόβαθρου

t ο χρόνος μέτρησης

m η κλίση της καμπύλης

Πίνακας 3.7: Όρια ανίχνευσης της αναλυτικής τεχνικής

Στοιχείο	Z	DL(ng/cm ²)	DL(ng/m ³)*
Na	11	0.15	3.7
Mg	12	0.11	2.7
Al	13	0.19	4.5
Si	14	0.21	5.1
P	15	0.11	2.6
S	16	0.03	0.7
Cl	17	0.04	0.9
K	19	0.38	9.1
Ca	20	0.34	8.3
Ti	22	0.51	12.3
V	23	0.50	11.9
Cr	24	0.54	12.9
Mn	25	0.59	14.2
Fe	26	0.61	14.7
Co	27	0.57	13.7
Ni	28	0.54	12.9
Cu	29	0.56	13.3
Zn	30	0.58	13.8
As	33	0.32	7.8
Se	34	0.32	7.7
Br	35	0.10	2.4
Sr	38	0.25	6.0
Cd	48	0.00	0.1
Sn	50	0.09	2.1
Sb	51	0.08	1.9
Te	52	0.07	1.7
Ba	56	0.34	8.3
Hg	80	0.39	9.3
Pb	82	0.11	2.7

* Συγκέντρωση υπολογισμένη για 24ωρη δειγματοληψία για δειγματολήπτες μικρού όγκου (16.67 l/min)



3.5 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία εφαρμόζεται ευρέως για τον μορφολογικό χαρακτηρισμό υλικών, κι έτσι αποτελεί μία σημαντική μέθοδο για τον έλεγχο του μεγέθους και του σχήματος αιωρούμενων σωματιδίων. Πρόκειται για την αλληλεπίδραση μιας δέσμης ηλεκτρονίων με στερεή επιφάνεια που μετατρέπεται σε εικόνα, της οποίας η διακριτική ικανότητα είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτές των οπτικών μικροσκοπίων. Στο μικροσκόπιο SEM μια λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων επιταχύνεται από διαφορά δυναμικού 5-40 kV και προσπίπτει στην επιφάνεια του υλικού. Από τις ελαστικές κρούσεις παράγονται τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (backscattered electrons) που διατηρούν το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειάς τους, ενώ από τις ανελαστικές παράγονται τα δευτερογενή ηλεκτρόνια (secondary electrons) που έχουν σημαντικά μειωμένη ενέργεια. Από την ανίχνευση των δυο τύπων ηλεκτρονίων σε ειδικό ανιχνευτή δημιουργούνται οι εικόνες της επιφάνειας του δείγματος που είναι μεγενθυμένες μέχρι και 150000 φορές. Από τις ανελαστικές κρούσεις παράγονται επίσης ακτίνες-Χ που χρησιμοποιούνται για τη στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων με την τεχνική Energy Dispersive Spectra X-ray Analysis (EDS X-ray), (Flegler S.L., 1993). Έτσι λοιπόν, με τη χρήση αυτής της τεχνικής μπορούμε επιπλέον να έχουμε μία αξιόπιστη ποιοτική ανάλυση των αιωρούμενων σωματιδίων.

Οι μετρήσεις για την παρούσα διατριβή έγιναν με τη χρήση μικροσκοπίου JEOL JSM 5600 του Δικτύου Διατμηματικών Εργαστηρίων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων στα 20 kV, έπειτα από επικάλυψη με λεπτό στρώμα χρυσού των φίλτρων, ώστε να εξασφαλιστεί η αγωγιμότητα τους.

3.6 Μέτρηση τοξικότητας

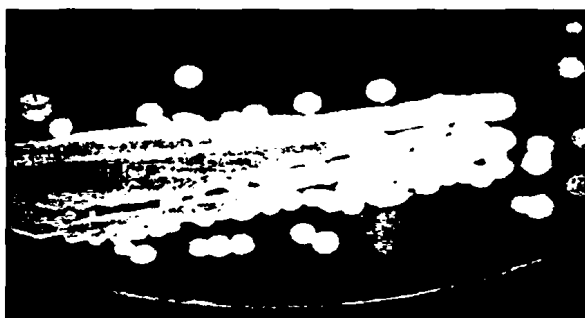
Οι δοκιμές τοξικότητας είναι απαραίτητες για την ολοκληρωμένη και έγκαιρη διάγνωση και πρόληψη της ρύπανσης και αυτό γιατί ο χημικός έλεγχος από μόνος του:

- Καλύπτει μόνο το 10-20% των τοξικολογικά σημαντικών ρυπαντών.
- Δεν μπορεί να προσδιορίσει τις επιπτώσεις που δημιουργούνται από την ταυτόχρονη έκθεση σε αριθμό τοξικών ουσιών και τις τοξικές αλληλεπιδράσεις τους και τέλος

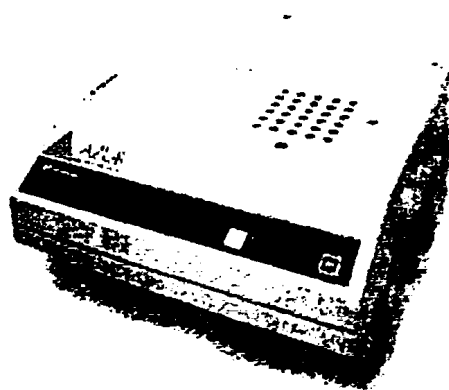


- Το όριο τοξικής επίδρασης ιδιαίτερα των καρκινογόνων και των γονοτοξικών ουσιών μπορεί να είναι μικρότερο του ορίου αναλυτικού προσδιορισμού. Στον παρακάτω Πίνακα 3.8 δίνονται οι τιμές EC_{50} (το % της συγκέντρωσης του δείγματος που προκαλεί 50% θνησιμότητα των οργανισμών) για διάφορες οργανικές ουσίες και μέταλλα.

Το τεστ που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή, στηρίζεται στη μέτρηση της αναστολής της φωταύγειας των θαλάσσιων φωτοβακτηρίων *V. fischeri* (NRRL B-11177). Τα συγκεκριμένα φωτοβακτηρια είναι θαλάσσιοι οργανισμοί, γι' αυτό και τα πειράματα πραγματοποιούνται, σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο, σε 2% αλατότητα. Η ρύθμιση της αλατότητας πραγματοποιείται με την προσθήκη διαλύματος 2 % αλατότητας (NaCl).



Σχήμα 3.16 Φωτοβακτήρια *Vibrio fischeri*

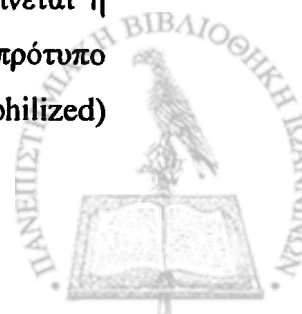


Σχήμα 3.17 Microtox test

Η δοκιμή χωρίζεται σε 3 επιμέρους στάδια:

1. Προετοιμασία δειγμάτων και ενεργοποίηση οργανισμών

Στα δείγματα πραγματοποιούνται διαδοχικές αραιώσεις και στη συνέχεια γίνεται η ρύθμιση της αλατότητας. Επίσης προετοιμάζονται και 2 μάρτυρες με πρότυπο διάλυμα. Στη συνέχεια τα φωτοβακτήρια (τα οποία είναι lyophilized)



αναζωογονούνται και τοποθετούνται σε θερμοκρασία 15°C. Αυτό αποτελεί και το stock των οργανισμών. Για κάθε σειρά μετρήσεων αραιώνεται 1μL του stock σε 1 mL πρότυπου διαλύματος

2. Μέτρηση αρχικής βιοφωταύγειας

Σε άδειες κυψελίδες τοποθετείται 1 μL οργανισμών και μετράται η αρχική βιοφωταύγεια. Αυτό αποτελεί και την αρχική βιοφωταύγεια των βακτηρίων πριν την έκθεσή τους στο δείγμα.

3. Μέτρηση τοξικότητας

Σε κάθε κυψελίδα με βακτήρια τοποθετείται το δείγμα και στη συνέχεια μετράται η βιοφωταύγεια σε διάστημα 5, 15 και 30min από την έκθεση του οργανισμού στο δείγμα. Η αρχική φωταύγεια σε σχέση με αυτή που μετράται στα προαναφερθέντα χρονικά διαστήματα συνυπολογίζεται και αποδίδει το ποσοστό της μείωσής της και συνεπώς τη τοξικότητα του δείγματος προς τον οργανισμό.

Πίνακας 3.8 EC₅₀ διαφόρων ουσιών (Ren and Frymier (2003a,b,c))

	EC ₅₀ (mg/l)*
Μέταλλα	
Cr ³⁺	10.7
Cr ⁶⁺	-
Cu ²⁺	0.72-2.46
Hg ²⁺	0.064
Pb ²⁺	2.56
Ni ²⁺	917-1056
Zn ²⁺	13.8-55.5
Οργανικά	
Benzene	2.0
Ethylbenzene	5.5
Ethylacetate	5160
Cyclohexanone	18.5
1-Propanol	9862
1,1,1-Trichloroethane	8.04(15min)**
Methylenechloride	1878
1,2-Dichlorobenzene	2.74
p-Xylene	5.7(30min)**
n-Butylamine	41.1
Trichloroethylene	96.8
Cyclohexylamine	120(30min)**
Diethylamine	23.4
Cyclohexane	85.5
Octane	730
Isobutylacetate	-
Methylethylketone	14
Ethanolamine	14.3
m-Cresol	6.8
2,4-Dinitrophenol	15.8



4-Nitrophenol	10.9
2,6-Dichlorophenol	9.6
4-Chlorophenol	1.0
2,4-Dichlorophenol	2.3
2,4,5-Trichlorophenol	1.2

* Οι τιμές EC_{50} είναι σε mg/l εκτός του Ni^{2+} που είναι σε g/l.

** Ο χρόνος έκθεσης είναι 5 min εκτός αν προσδιορίζεται διαφορετικά.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται η μελέτη και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων ανάλυσης των οργανικών (PAHs και PCBs) και ανόργανων ενώσεων (μέταλλα και άλλα χημικά στοιχεία), που βρίσκονται στα PM_{10} και $PM_{2.5}$.

Αρχικά γίνεται διερεύνηση της χρονικής και χωρικής διακύμανσης των συγκεντρώσεων των PM_{10} και $PM_{2.5}$ και στη συνέχεια γίνεται αξιολόγηση των επιπέδων των συγκεντρώσεων PAHs, PCBs, μετάλλων και άλλων χημικών στοιχείων. Οι ανθρωπογενείς και βιογενείς πηγές αναγνωρίστηκαν με τη χρήση διαγνωστικών λόγων και μοντέλου αποδέκτη. Στη συνέχεια γίνεται εκτίμηση της συνολικής τοξικότητας των PM. Τέλος πραγματοποιείται διερεύνηση των μορφολογικών χαρακτηριστικών των αιωρούμενων σωματιδίων με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και της στοιχειακής ανάλυσης EDS X-Ray.

4.2 Αιωρούμενα Σωματίδια

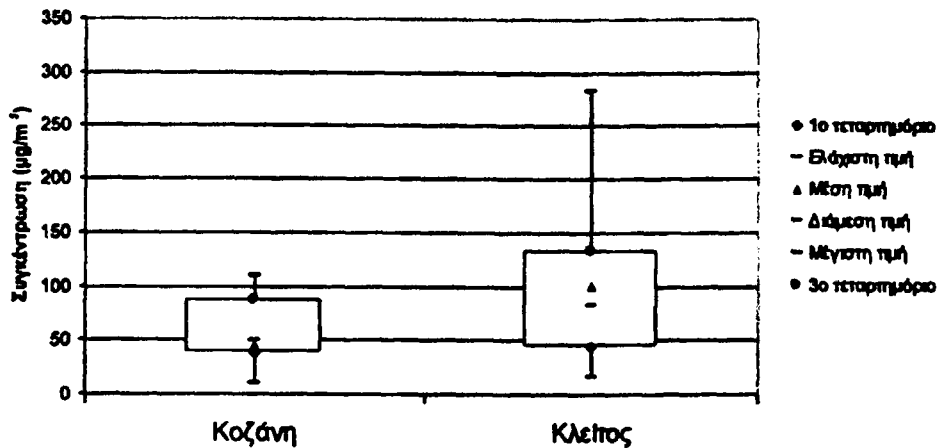
4.2.1 Συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων (PM_{10} και $PM_{2.5}$)

Σε ότι αφορά τις συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη των 10 μm (PM_{10}), οι μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις στον Κλείτο κυμαίνονται σε υψηλότερα επίπεδα συγκριτικά με την Κοζάνη (Σχήμα 4.1). Η μέση ετήσια συγκέντρωση για την Κοζάνη ήταν $35 \mu g/m^3$ ενώ για τον Κλείτο ήταν $102 \mu g/m^3$. Για τις μέσες ημερήσιες τιμές είχαμε για την Κοζάνη υπερβάσεις σε ποσοστό 14% του ορίου των $50 \mu g/m^3$ (1999/30/EC, επιτρεπτές υπερβάσεις σε ποσοστό 9.6%), ενώ το αντίστοιχο ποσοστό για τον Κλείτο ήταν 70%. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις για την Κοζάνη και τον Κλείτο ήταν $109 \mu g/m^3$ και $341 \mu g/m^3$ αντίστοιχα.

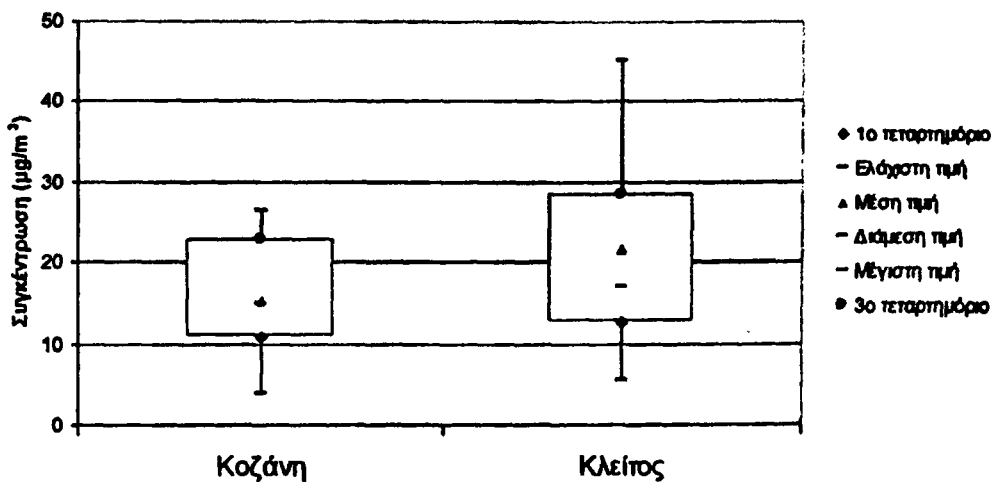
Οι συγκεντρώσεις που υπολογίσθηκαν για την Κοζάνη είναι μικρότερες σε σχέση με αυτές που υπολογίσθηκαν τα προηγούμενα χρόνια με τη μέθοδο β -απορρόφησης, από το Εργαστήριο Ατμόσφαιρικής Ρύπανσης και Περιβαλλοντικής Φυσικής του ΤΕΙ Δυτικής Μακεδονίας (Triantafyllou et al. 2006b) και παρέχονται σε πραγματικό



χρόνο στο διαδίκτυο (Triantafyllou et al. 2006a). Αυτό μπορεί να οφείλεται σε πραγματική μείωση των συγκεντρώσεων αλλά και στο ότι οι μετρήσεις που παρουσιάζονται καλύπτουν μόνο το 33% των ημερών της περιόδου μέτρησης.



Σχήμα 4.1: Θυκόγραμμα των συγκεντρώσεων των PM_{10} στις δύο θέσεις δειγματοληψίας. Τα δεδομένα αναφέρονται στο σύνολο της περιόδου των μετρήσεων.



Σχήμα 4.2: Θυκόγραμμα των συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$ στις δύο θέσεις δειγματοληψίας. Τα δεδομένα αναφέρονται στο σύνολο της περιόδου των μετρήσεων.

Δεδομένου ότι η μέθοδος της β-απορρόφησης, δίνει μικρότερες συγκεντρώσεις λόγω εξάτμισης των πτητικών ενώσεων, είναι πιθανό στις μέρες που δεν έγινε δειγματοληψία να είχαμε συχνότερα επεισόδια υψηλών συγκεντρώσεων σε σχέση με αυτές που έγινε δειγματοληψία.



Οι μέσες συγκεντρώσεις ολόκληρης της περιόδου μέτρησης των $PM_{2.5}$ για τον Κλείτο ήταν $23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ενώ για την Κοζάνη ήταν $14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Σχήμα 4.2) χωρίς καμιά μέτρηση να υπερβαίνει το όριο της μέσης ημερήσιας τιμής των $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ που έχει θεσμοθετηθεί από την Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος.

Στον Πίνακα 4.1 φαίνονται οι μέσες συγκεντρώσεις δύο περιόδων (θερμή, ψυχρή) αλλά και οι συγκεντρώσεις από Δευτέρα – Παρασκευή, Σάββατο και Κυριακή χωριστά. Έτσι για τα PM_{10} , η μεταβολή των συγκεντρώσεων στις δύο περιόδους για την Κοζάνη είναι μικρή με ελαφρώς μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τη θερμή περίοδο και ψυχρή σε σχέση με την ενδιάμεση περίοδο λόγω βροχών που απομακρύνουν τα PM από την ατμόσφαιρα. Η μεγαλύτερη τυπική απόκλιση των PM_{10} την ψυχρή περίοδο δείχνει εμφάνιση επεισοδίων υψηλών συγκεντρώσεων. Στον Κλείτο αντίστοιχα παρατηρείται μεγάλη αύξηση των συγκεντρώσεων PM_{10} τη θερμή περίοδο.

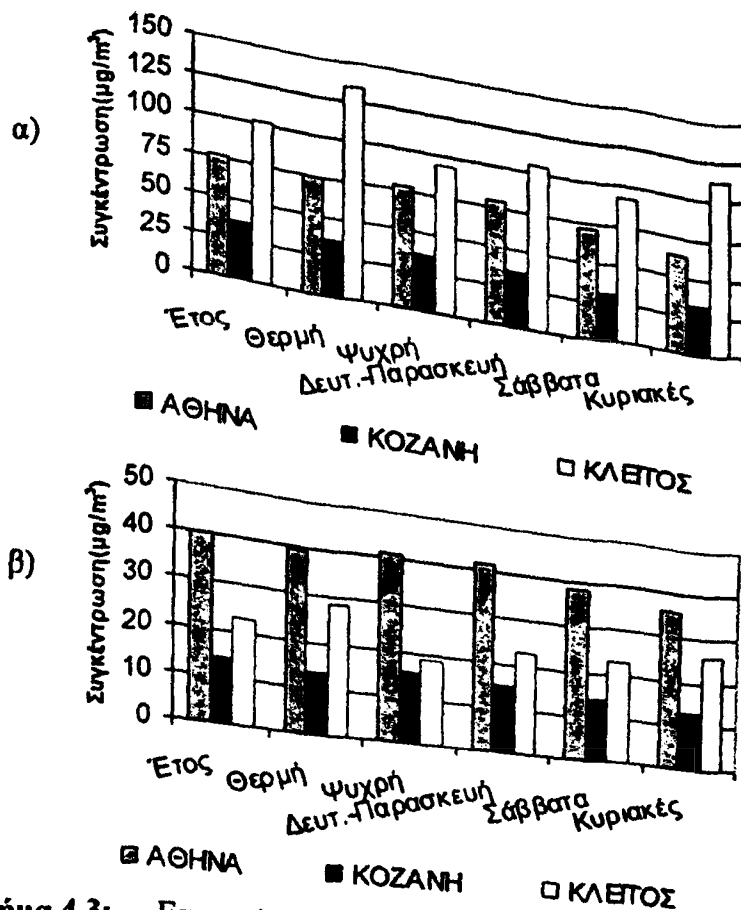
Πίνακας 4.1. Συνοπτικά στατιστικά των PM_{10} και $PM_{2.5}$

	PM_{10}				$PM_{2.5}$			
	ΚΟΖΑΝΗ		ΚΛΕΙΤΟΣ		ΚΟΖΑΝΗ		ΚΛΕΙΤΟΣ	
	Μ. Τ.	Τ.Α.	Μ. Τ.	Τ.Α.	Μ. Τ.	Τ.Α.	Μ. Τ.	Τ.Α.
Έτος	35	18	102	66	14	6	23	12
Ψυχρή	36	21	92	61	14	7	19	10
Θερμή	34	13	114	71	14	6	26	12
Δευτ.-Παρασκευή	36	25	105	88	15	10	23	14
Σάββατο	31	13	93	75	14	6	23	8
Κυριακή	32	12	113	41	13	5	26	7

Μ.Τ.: Μέση Τιμή, Τ.Α.: Τυπική Απόκλιση. Όλες οι συγκεντρώσεις είναι εκφρασμένες σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Ψυχρή περίοδος 15 Οκτωβρίου – 15 Απριλίου.

Από την εβδομαδιαία μεταβολή των PM_{10} φαίνεται η επίδραση των αστικών δραστηριοτήτων στις συγκεντρώσεις, δίνοντας 11% και 16% μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από Δευτέρα – Παρασκευή σε σχέση με το Σάββατο και την Κυριακή αντίστοιχα. Παρόμοια εποχική μεταβολή με αυτήν της Κοζάνης παρατηρείται για την Αθήνα στο παρακάτω Σχήμα 4.3(α) (Chaloulakou et al., 2003). Αντίθετα στον Κλείτο δεν παρατηρείται εβδομαδιαία μεταβολή των συγκεντρώσεων των PM_{10} και $PM_{2.5}$. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στις εργασίες εξόρυξης και μεταφοράς του λιγνίτη, οι οποίες είναι σταθερές κατά τη διάρκεια της εβδομάδας.





Σχήμα 4.3: Εποχική μεταβολή των συγκεντρώσεων των PM₁₀(α) και PM_{2.5}(β) σε Αθήνα Κοζάνη και Κλείτος.

Τα PM_{2.5} στην Κοζάνη παρουσιάζουν ανάλογη εποχική μεταβολή με τα PM₁₀ δίνοντας μεγαλύτερη συγκέντρωση τη ψυχρή από τη θερμή περίοδο. Ανάλογη μεταβολή παρατηρείται στην Αθήνα ενώ το αντίστροφο έχουμε στον Κλείτο, δίνοντας μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τη θερμή περίοδο.

Η εποχική μεταβολή της ενεργειακής ζήτησης της χώρας ίσως ευθύνεται για τις υψηλότερες συγκεντρώσεις τη θερμή περίοδο στον Κλείτο. Έτσι η αύξηση της ενεργειακής ζήτησης (~27%) το καλοκαίρι οδηγεί σε αύξηση των εκπομπών την εποχή αυτή (Triantafyllou, 2003).

Στους Πίνακες 4.2(α,β,γ) και 4.3(α,β,γ) δίνονται οι συντελεστές συσχέτισης των PM₁₀ και PM_{2.5} με αέριους ρύπους και μετεωρολογικές παραμέτρους για τις ημέρες που είχαμε μέτρηση PM₁₀ και PM_{2.5} αντίστοιχα, για όλη την περίοδο (α), για την ψυχρή (β) και τη θερμή περίοδο (γ). Μικρή συσχέτιση (Pearson) παρατηρείται για τα PM₁₀ (0.38), ενώ μεγαλύτερη για τα PM_{2.5}. Την ψυχρή περίοδο μάλιστα η συσχέτιση των PM_{2.5} γίνεται σημαντική (0.67).

Πίνακας 4.2α. Συντελεστές συσχέτισης των PM_{10} με αέριους ρύπους και μετεωρολογικές παραμέτρους όλη την περίοδο

	PM_{10_KA}	PM_{10_KO}	SO_2	NO	NO_2	O_3	CO	Temp	WD	WS
PM_{10_KA}	1									
PM_{10_KO}	0.38	1								
SO_2	0.03	0.41	1							
NO	0.37	0.26	0.40	1						
NO_2	0.48	0.49	0.47	0.82	1					
O_3	-0.06	-0.09	-0.55	-0.60	-0.55	1				
CO	0.06	0.32	0.49	0.86	0.76	-0.73	1			
Temp	0.34	-0.08	-0.73	-0.22	-0.24	0.56	-0.59	1		
WD	0.17	-0.16	-0.62	0.00	-0.08	0.35	-0.05	0.54	1	
WS	-0.39	-0.29	0.28	-0.42	-0.53	0.16	-0.14	-0.33	-0.26	1

Πίνακας 4.2β. Συντελεστές συσχέτισης των PM_{10} με αέριους ρύπους και μετεωρολογικές παραμέτρους την ψυχρή περίοδο

	PM_{10_KA}	PM_{10_KO}	SO_2	NO	NO_2	O_3	CO	Temp	WD	WS
PM_{10_KA}	1									
PM_{10_KO}	0.38	1								
SO_2	0.42	0.41	1							
NO	0.54	0.24	0.18	1						
NO_2	0.71	0.49	0.31	0.81	1					
O_3	-0.36	-0.07	-0.21	-0.65	-0.59	1				
CO	0.55	0.23	0.08	0.93	0.81	-0.63	1			
Temp	0.13	-0.26	-0.63	0.04	0.05	-0.03	0.08	1		
WD	0.07	-0.25	-0.61	0.14	0.08	0.05	0.45	0.53	1	
WS	-0.45	-0.32	0.12	-0.54	-0.68	0.55	-0.53	-0.29	-0.21	1

Ο μεγαλύτερος συντελεστής συσχέτισης των $PM_{2.5}$ δείχνει μεγαλύτερη μεταφορά των $PM_{2.5}$ από το λεκανοπέδιο στην Κοζάνη λόγω του μεγαλύτερου χρόνου παραμονής αυτών στην ατμόσφαιρα. Καλύτερη συσχέτιση εμφανίζουν τα PM και στις δύο θέσεις με τους αέριους ρύπους την ψυχρή περίοδο, ενώ γενικά οι συντελεστές συσχέτισης των αιωρούμενων σωματιδίων του Κλείτους με τους αέριους ρύπους, είναι μεγαλύτεροι. Η αρνητική συσχέτιση των PM με το O_3 ίσως να οφείλεται στο NO που εκπέμπεται από τους ΑΗΣ της περιοχής και αντιδρώντας με το O_3 δίνει NO_2 εμφανίζοντας έτσι αντίθετη συσχέτιση με τα PM. Αυτό ίσως εξηγεί και την καλύτερη συσχέτιση των $PM_{2.5}$ με το NO_2 από ότι με το NO .



Πίνακας 4.2γ. Συντελεστές συσχέτισης τω PM_{10} με αέριους ρύπους και μετεωρολογικές παραμέτρους τη θερμή περίοδο

	PM_{10_KA}	PM_{10_KO}	SO_2	NO	NO_2	O_3	CO	Temp	WD	WS
PM_{10_KA}	1									
PM_{10_KO}	0.46	1								
SO_2	-0.22	0.22	1							
NO	0.08	0.26	0.21	1						
NO_2	0.19	0.46	0.37	0.85	1					
O_3	0.24	0.14	0.00	-0.19	-0.11	1				
CO	-0.11	0.30	0.06	0.47	0.46	-0.06	1			
Temp	0.68	0.46	-0.15	-0.10	-0.07	0.20	-0.41	1		
WD	0.21	0.09	-0.37	0.16	-0.04	0.31	0.09	0.23	1	
WS	-0.30	-0.35	0.18	-0.36	-0.46	0.09	-0.41	0.05	-0.09	1

Πίνακας 4.3α. Συντελεστές συσχέτισης τω $PM_{2.5}$ με αέριους ρύπους και μετεωρολογικές παραμέτρους όλη την περίοδο

	$PM_{2.5_KA}$	$PM_{2.5_KO}$	SO_2	NO	NO_2	O_3	CO	Temp	WD	WS
$PM_{2.5_KA}$	1									
$PM_{2.5_KO}$	0.56	1								
SO_2	0.12	0.31	1							
NO	-0.06	0.15	0.57	1						
NO_2	0.18	0.42	0.58	0.61	1					
O_3	0.18	-0.23	-0.46	-0.53	-0.64	1				
CO	-0.05	0.17	0.42	0.67	0.68	-0.56	1			
Temp	0.42	-0.02	-0.60	-0.34	-0.33	0.60	-0.61	1		
WD	-0.04	-0.18	-0.41	0.04	-0.14	0.16	-0.06	0.40	1	
WS	-0.31	-0.20	-0.10	-0.22	-0.53	0.20	-0.31	-0.09	-0.22	1

Πίνακας 4.3β. Συντελεστές συσχέτισης τω $PM_{2.5}$ με αέριους ρύπους και μετεωρολογικές παραμέτρους την ψυχρή περίοδο

	$PM_{2.5_KA}$	$PM_{2.5_KO}$	SO_2	NO	NO_2	O_3	CO	Temp	WD	WS
$PM_{2.5_KA}$	1									
$PM_{2.5_KO}$	0.67	1								
SO_2	0.66	0.52	1							
NO	0.17	0.12	0.51	1						
NO_2	0.53	0.46	0.57	0.49	1					
O_3	-0.29	-0.44	-0.49	-0.58	-0.61	1				
CO	0.26	0.33	0.31	0.75	0.76	-0.38	1			
Temp	-0.06	-0.15	-0.36	0.12	0.17	0.03	0.07	1		
WD	-0.28	-0.29	-0.38	0.05	0.03	0.03	0.26	0.62	1	
WS	-0.43	-0.26	-0.26	-0.26	-0.69	0.41	-0.52	-0.13	-0.21	1



Πίνακας 4.3γ. Συντελεστές συσχέτισης των $PM_{2.5}$ με αέριους ρύπους και μετεωρολογικές παραμέτρους τη θερμή περίοδο

	$PM_{2.5_KA}$	$PM_{2.5_KO}$	SO_2	NO	NO_2	O_3	CO	Temp	WD	WS
$PM_{2.5_KA}$	1									
$PM_{2.5_KO}$	0.56	1								
SO_2	-0.08	0.01	1							
NO	0.01	0.22	0.01	1						
NO_2	0.26	0.45	0.14	0.53	1					
O_3	0.17	-0.10	0.14	-0.17	-0.46	1				
CO	0.10	0.12	-0.10	0.37	0.47	-0.33	1			
Temp	0.70	0.39	-0.30	0.05	0.04	0.38	-0.09	1		
WD	0.04	-0.04	-0.47	0.27	-0.29	0.13	0.05	0.25	1	
WS	-0.21	-0.14	0.27	-0.32	-0.51	0.26	-0.46	-0.01	-0.24	1

Η καλύτερη συσχέτιση των PM του Κλείτους με τα NO και CO την ψυχρή περίοδο σε σχέση με τη συσχέτιση PM της Κοζάνης με αυτούς δείχνει μικρή επίδραση στις συγκεντρώσεις αυτών.

Η πολύ καλή συσχέτιση των PM με τη θερμοκρασία τη θερμή περίοδο ίσως να οφείλεται σε επαναιώριση της σκόνης των δρόμων και των ορυχείων. Η καλύτερη όμως συσχέτιση των $PM_{2.5}$ με τη θερμοκρασία (0.70) έναντι των PM_{10} (0.68), ενισχύει την απόδοση των μεγαλύτερων συγκεντρώσεων τη θερμή περίοδο στις αυξημένες εκπομπές των ΑΗΣ, λόγω μεγαλύτερης ενεργειακής ζήτησης. Η αρνητική επίσης συσχέτιση των συγκεντρώσεων με την ταχύτητα του ανέμου (WS) δείχνει τοπικές πηγές PM (Chaloulakou et al., 2003).

4.2.2 Συμπεράσματα

Στον Κλείτο η μέση ετήσια συγκέντρωση για τα PM_{10} βρέθηκε 3 φορές μεγαλύτερη από αυτή στην Κοζάνη και για τα $PM_{2.5}$ αντίστοιχα 1.6 φορές μεγαλύτερη.

Η εποχική μεταβολή των PM_{10} στον Κλείτο δίνει συγκεντρώσεις τη θερμή περίοδο κατά 42% μεγαλύτερες σε σχέση με την ψυχρή περίοδο, οι οποίες μπορεί να οφείλονται στην αύξηση της ενεργειακής ζήτησης το καλοκαίρι, η οποία οδηγεί σε αύξηση των εκπομπών. Επίσης σημαντική είναι η συνεισφορά στις συγκεντρώσεις των PM_{10} από επαναιώριση της σκόνης των δρόμων και των ορυχείων, για τον Κλείτο, μιας και τη θερμή περίοδο λόγω ξηρασίας είναι έντονο το φαινόμενο. Στην



Κοζάνη η εποχική διακύμανση και εβδομαδιαία διακύμανση ήταν αντίστοιχη αυτής που παρατηρήθηκε στην Αθήνα δείχνοντας για την Κοζάνη συνεισφορά των αστικών δραστηριοτήτων στις συγκεντρώσεις των PM.

Η συντελεστής συσχέτισης (Pearson) των PM₁₀ στις δύο θέσεις (0.37) είναι μικρότερος από τον συντελεστή συσχέτισης για τα PM_{2.5} (0.56), δείχνοντας μεγαλύτερη μεταφορά των PM_{2.5} από το λεκανοπέδιο στην Κοζάνη, λόγω και του μεγαλύτερου χρόνου παραμονής αυτών στην ατμόσφαιρα. Τέλος συντελεστής συσχέτισης των αιωρούμενων σωματιδίων με τους αέριους ρύπους δείχνει μικρή συνεισφορά των αυτοκινήτων στις συγκεντρώσεις των PM ενώ η συσχέτιση τους με τον άνεμο δείχνει τοπικές πηγές ρύπανσης

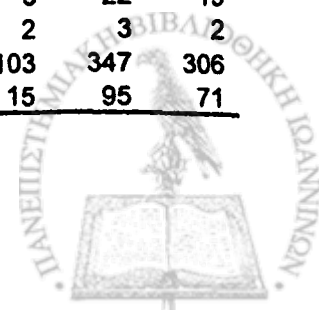
4.3 Βαρέα μέταλλα και άλλα στοιχεία

4.3.1 Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και άλλων στοιχείων στα PM_{2.5} και PM₁₀

Οι μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων με την τυπική απόκλιση τους στα PM₁₀ και PM_{2.5} για τις θέσεις μέτρησης (Κοζάνη και Κλείτος) δίνονται στον παρακάτω Πίνακα 4.4.

Πίνακας 4.4: Μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις σε (ng/m³)

	ΚΛΕΙΤΟΣ PM ₁₀ N=43 (α)		ΚΟΖΑΝΗ PM ₁₀ N=43 (α)		ΚΛΕΙΤΟΣ PM _{2.5} N=46 (α)		ΚΟΖΑΝΗ PM _{2.5} N=46 (α)		ΚΟΖΑΝΗ PM _{2.5} N=104		ΚΟΖΑΝΗ PM _{2.5-10} N=104	
	M.T.	S.D.	M.T.	S.D.	M.T.	S.D.	M.T.	S.D.	M.T.	S.D.	M.T.	S.D.
Al	422	351	96	86	67	59	25	34	21	27	78	72
P	15	79	2	2	1	1	1	1	1	1	2	1
S	538	292	432	264	351	231	337	194	314	184	122	127
Cl	34	84	36	51	10	11	8	8	8	10	35	74
Mn	9	5	4	2	3	2	2	1	1	1	2	1
Fe	345	279	103	60	59	34	25	13	23	12	82	59
Co	26	67	7	4	5	5	3	2	3	2	5	4
Ni	7	5	4	2	3	2	2	1	2	1	2	1
Cu	22	14	21	11	19	14	9	6	10	7	10	7
Zn	22	9	19	7	16	7	9	4	9	4	9	4
Sn	135	96	92	54	121	89	52	37	47	33	48	38
Sb	101	82	90	54	91	75	38	35	40	35	44	35
Ba	97	81	27	19	17	15	7	9	7	9	22	19
Pb	11	24	5	3	6	4	3	2	3	2	3	2
Si	1649	1357	449	376	269	219	102	115	93	103	347	306
Mg	405	396	117	86	50	45	20	18	19	15	95	71



Ti	30	77	5	4	3	3	1	1	1	1	4	4
V	5	5	1	1	1	1	1	0	1	0	1	1
Cr	7	3	4	1	4	2	2	1	2	1	2	1
As	40	26	23	13	34	24	14	9	12	8	13	10
Se	8	11	4	3	5	5	2	2	2	2	2	2
Br	19	11	14	8	15	11	9	4	8	5	7	5
Na	88	65	158	94	82	58	76	39	74	38	87	88
K	80	57	33	18	23	13	18	10	18	11	17	13
Ca	2439	2061	882	583	255	203	117	113	106	103	775	557
Sr	74	480	4	2	4	3	2	1	2	1	3	1
Cd	40	28	25	17	31	26	13	14	12	12	15	13
Te	422	351	96	86	67	59	25	34	21	27	78	72

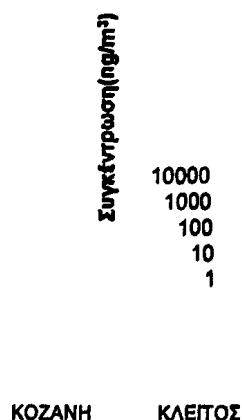
M.T.: μέση τιμή, SD.:(Standard deviation) τυπική απόκλιση

(α) μόνο ημέρες με μετρήσεις και στις δυο θέσεις υπολογίσθηκαν

Σε γενικές γραμμές για όλα τα στοιχεία οι συγκεντρώσεις ήταν μεγαλύτερες στον Κλείτο από την Κοζάνη. Οι λόγοι των συγκεντρώσεων των στοιχείων στα PM_{10} στον Κλείτο προς αυτές στην Κοζάνη για τα στοιχεία Al, P, Mn, Ca, S, Sr, Ni, Co, Ti, P, Ba, Pb, As Se, K Cd και Fe ήταν από 2 μέχρι 17 (17 για το Sr).

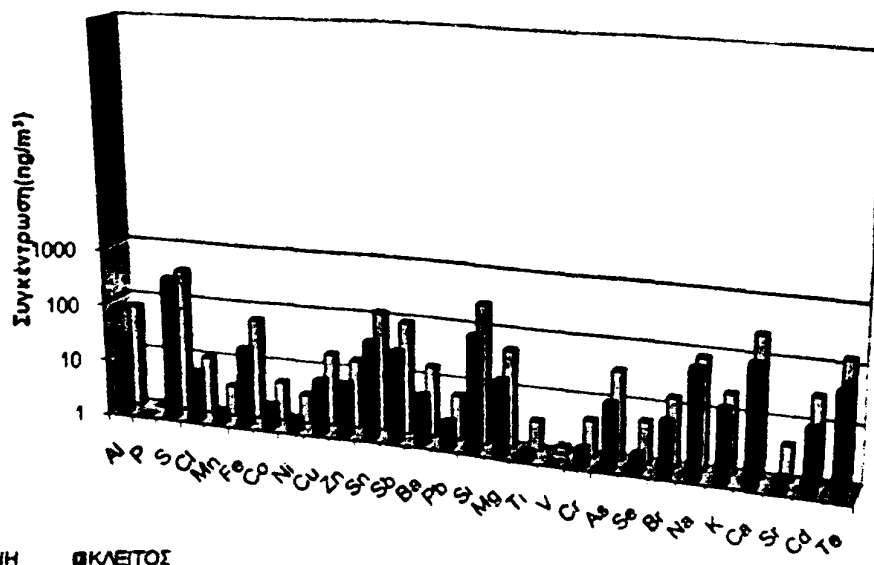
Αντίστοιχα οι λόγοι $PM_{2.5}$, στις δύο θέσεις, για όλα τα στοιχεία κυμαίνονται από 1 μέχρι 3 (3 για το Al και As).

Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων στις δύο θέσεις παρουσιάζουν την ίδια διακύμανση (Σχήματα 4.4 και 4.5) για τις δύο θέσεις υποδεικνύοντας ίδιες πηγές.



Σχήμα 4.4 Συγκεντρώσεις στοιχείων στα PM_{10} στον Κλείτο και την Κοζάνη

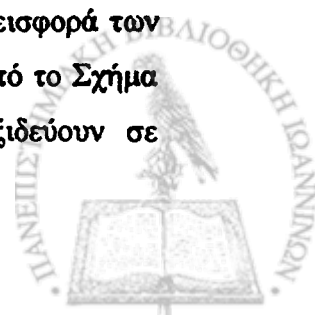




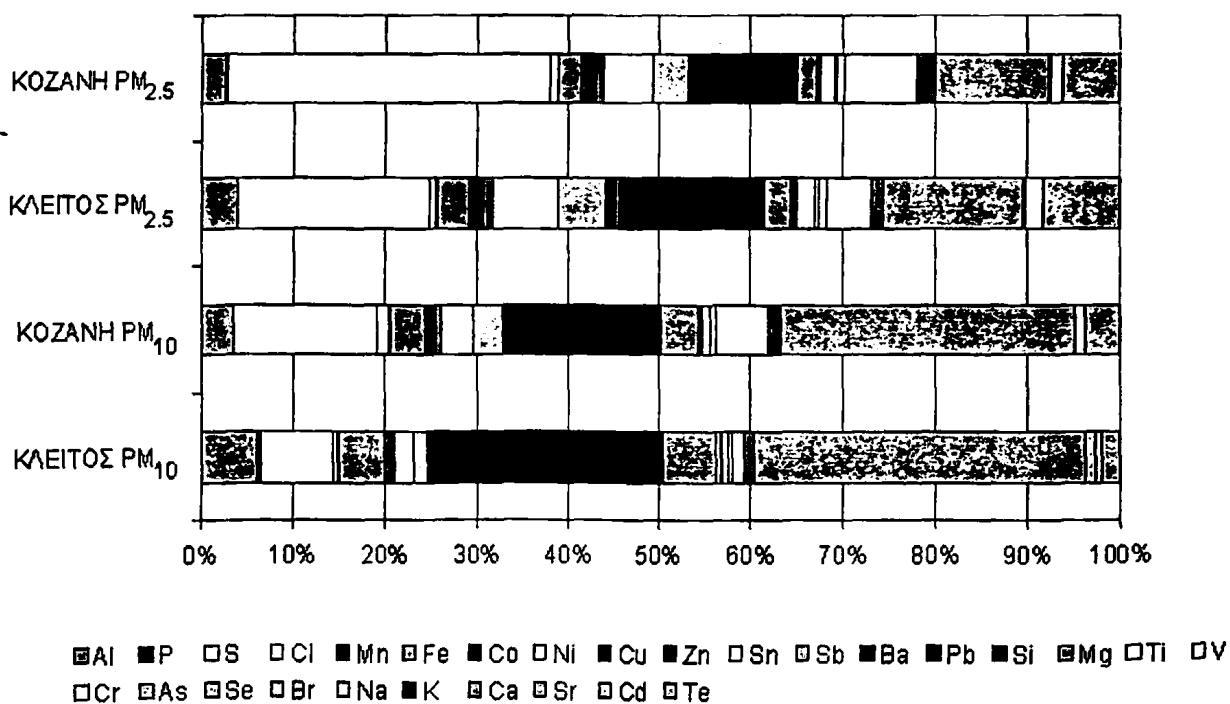
Σχήμα 4.5 Συγκεντρώσεις στοιχείων στα PM_{2.5} στον Κλείτο και την Κοζάνη

Σε όλες τις περιπτώσεις οι συγκεντρώσεις για τα στοιχεία Pb, V, Mn και Ni ήταν μικρότερες από τα όρια των 500, 1000, 150 ngm⁻³ (1999/30/CE) και 20 ngm⁻³ αντίστοιχα (1999/30/CE, 2004/107/CE). Αντίθετα τα προτεινόμενα όρια από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (W.H.O.,2000) για το Cd (5 ngm³) και το As (6 ngm³) ξεπεράσθηκαν και στις δύο θέσεις. Ωστόσο παρόμοιες συγκεντρώσεις υπολογίσθηκαν στο παρελθόν στην περιοχή (Κουϊμτζής κ.ά., 2002; Triantafyllou et al., 2007) αλλά και σε πολλές άλλες αστικές περιοχές (Bem et al., 2004). Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε ότι οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων αλλά και άλλων στοιχείων είναι παρόμοιες με αυτές που υπολογίσθηκαν σε άλλες πόλεις (Voutsas et al., 2002; Lee et al., 1994; Kim et al., 2002).

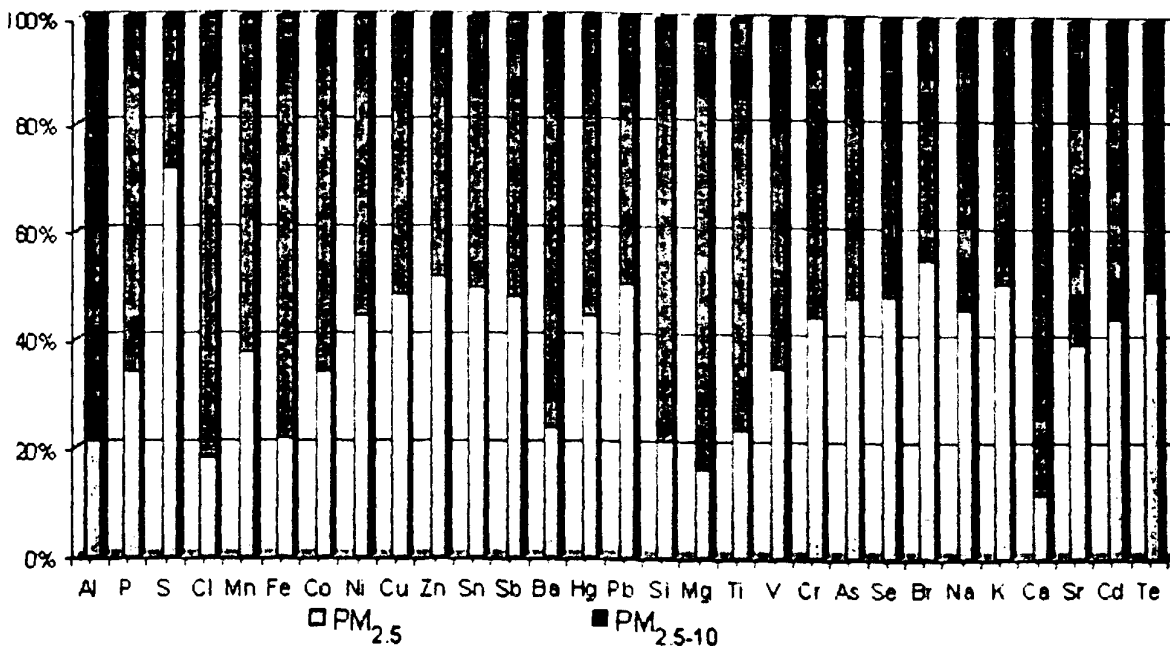
Στο Σχήμα 4.6 φαίνεται η μέση ποσοστιαία συνεισφορά των στοιχείων στις συγκεντρώσεις. Στα PM₁₀ το Ca είχε μεγαλύτερο ποσοστό 35.5% και 31.6% για τον Κλείτο και την Κοζάνη αντίστοιχα. Ακολούθως ήταν τα Si (24%,16%), S(7.8%, 15.5%), Al(6.1%, 3.4%), Mg(5.9%,4.2%) και Fe(5%,3.7%) για τον Κλείτο και Κοζάνη αντίστοιχα. Στα PM_{2.5} όμως το S ήταν το στοιχείο με το μεγαλύτερο ποσοστό 20.4% και 34.8% αντίστοιχα στον Κλείτο και την Κοζάνη, ακολουθούμενο από τα Si (15.6%,10.5%), Ca(14.8%, 12%), Al(3.9%, 2.6%), Fe(3.4%, 2.5%), και Mg(2.9%, 2.1%). Για τα PM_{2.5} και PM₁₀ στην Κοζάνη σε σχέση με τον Κλείτο το S έχει μεγαλύτερη συνεισφορά. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην αυξημένη συνεισφορά των Al, Si και Ca στον Κλείτο. Το S επίσης βρίσκεται όπως φαίνεται και από το Σχήμα 4.7 σε μεγαλύτερο ποσοστό στα PM_{2.5}, τα οποία μπορούν να ταξιδεύουν σε



μεγαλύτερες αποστάσεις σε σχέση με τα $PM_{2.5-10}$. Αυτό φαίνεται και από το Σχήμα 4.5. όπου οι συγκεντρώσεις στα $PM_{2.5}$ του S είναι σχεδόν ίσες με ελαφρώς μεγαλύτερες στον Κλείτο. Οι μεγάλες συγκεντρώσεις στα Al, Si, Mg, Fe και Ca οφείλονται στις εργασίες εξόρυξης κάρβουνου στο ορυχείο που ήταν δίπλα στο σημείο δειγματοληψίας αλλά και λόγω επαναιώρησης από τη σκόνη δρόμων αλλά και τέφρας από την καύση του κάρβουνου (Arditsoglou et al., 2004). Σύμφωνα με το μοντέλο χημικής ισορροπίας μάζας (CMB, USEPA 2000) στα ολικά αιωρούμενα σωματίδια (Samara, 2005), τα στοιχεία Mg, Al, Si, Ca, S, Sr, και F ήταν τα στοιχεία με το μεγαλύτερο ποσοστό εμφάνισης στην τέφρα, ενώ βρέθηκε να συνεισφέρουν σε ποσοστό μεγαλύτερο του 50% στις συγκεντρώσεις των TSP σε κάθε περίπτωση.



Σχήμα 4.6 Ποσοστιαία συνεισφορά των στοιχείων στις ολικές συγκεντρώσεις των $PM_{2.5}$ και PM_{10}



Σχήμα 4.7 Ποσοστό συνεισφοράς των στοιχείων στις ολικές συγκεντρώσεις των $PM_{2.5}$ και $PM_{2.5-10}$

4.3.2 Διαγνωστικοί λόγοι

Οι λόγοι των στοιχείων χρησιμοποιούνται συχνά για την ταυτοποίηση των πηγών τους (Voutsas et al., 2002; Wang et al., 2001; Weckwerth, 2001). Οι μέσες τιμές των λόγων που προσδιορίστηκαν για τα $PM_{2.5}$ και PM_{10} , μαζί με λόγους από άλλες εργασίες φαίνονται στον παρακάτω Πίνακα 4.5.

Πίνακας 4.5: Διαγνωστικοί λόγοι στοιχείων σε σχέση με άλλες μελέτες

Περιοχή	Pb/Br	Cu/Sb	As/V	V/Ni
ΚΟΖΑΝΗ PM_{10}	0.4	0.3	27.0	0.5
ΚΟΖΑΝΗ $PM_{2.5}$	0.4	0.4	34.6	0.4
ΚΛΕΙΤΟΣ PM_{10}	0.7	0.4	16.6	0.7
ΚΛΕΙΤΟΣ $PM_{2.5}$	0.5	0.4	30.4	0.5
Καύση κάρβουνου [1]	1.8	0.5	4.8	0.7
Καύση πετρελαίου θέρμανσης[1]	1.8	1.6	0.003	2.4
Βενζίνη + πετρέλαιο κίνησης [1]	6.8	63	2.3	0.4
Βενζίνη + πετρέλαιο κίνησης [1]	2.7	2.4		
Πυρκαγιές δασών [1]	0.6	0.5	3.4	
Χώμα χωραφιών [2]	4.0		0.1	6.5
Χώμα [1]	2.6	0.3	0.1	8.3
Βενζινοκίνητα [3]	5.6	315	1.1	0.02
Πετρελαιοκίνητα [3]	2.5	700	0.007	0.15
Καύση πετρελαίου θέρμανσης [3]	2.1	71	0.02	0.41
Μεταλλουργική βιομηχανία [3]	38	10	0.31	5.9

[1] Watson et al., 2001; [2] Lee et al., 2000; [3] Samara et al., 2003



Ο λόγος Pb/Bi για τιμές από 0.8 μέχρι 4.7 δείχνει εκπομπές από αυτοκίνητα (Maenhaut et al., 1996) ενώ υψηλότερες τιμές δείχνουν τις μεταλλουργικές βιομηχανίες ως κύρια πηγή (Foltescu et al., 1996). Εδώ ο λόγος κυμαίνεται από 0.4 μέχρι 0.7 και μπορεί να αποδοθεί στην καύση του κάρβουνου. Οι μέση τιμή του λόγου Cu/Sb είναι 0.3-0.4. Αυτές οι τιμές μπορούν να αποδοθούν στην καύση του κάρβουνου αλλά και στο χώμα (Watson et al., 2001). Οι τιμές που υπολογίστηκαν για το λόγο As/V είναι πολύ μεγαλύτερες (16.6-34.6) σε σχέση με άλλων μελετών όπως φαίνεται από τον Πίνακα 4.5. Αυτό δικαιολογείται μιας και το As είναι ρύπος που εκλύεται κατά την καύση του κάρβουνου στην ατμόσφαιρα (http://www.citepa.org/pollution/sources_en.htm). Τέλος για το λόγο V/Ni μπορεί να δείχνει εκπομπές αυτοκινήτων, καύση πετρελαίου ή και καύση κάρβουνου (Foltescu et al., 1996; Polissar et al., 2001; Watson et al., 2001). Η καύση του κάρβουνου ή και του πετρελαίου μπορεί να είναι η σημαντικότερη πηγή ρύπανσης σύμφωνα με τους λόγους που υπολογίστηκαν, ωστόσο οι διαγνωστικοί λόγοι θα πρέπει να χρησιμοποιούνται με προσοχή γιατί ίδιες τιμές λόγων μπορεί να βρεθούν για διαφορετικές πηγές.

4.3.3 Παράγοντες εμπλουτισμού (Enrichment factors, EFs)

Οι παράγοντες εμπλουτισμού (EFs) των αιωρούμενων σωματιδίων με στοιχεία αναφοράς το Al και το Fe υπολογίστηκαν και δίνονται στους παρακάτω Πίνακες 4.6. και 4.7 αντίστοιχα. Οι EFs υπολογίστηκαν σε σχέση με τη σύσταση του χώματος του ανώτερου στρώματος, του εξωτερικού φλοιού της γης, στη Δυτική Ευρώπη (UCEC; Wedepohl, 1995)

Τα Al, Si and Sc συχνά χρησιμοποιούνται ως στοιχεία αναφοράς. Τα Al και Si όμως αποτελούν βασικά συστατικά της υπάμενης τέφρας με συγκεντρώσεις από 8.7–11.7% για το Si και 3.8–5.1% για το Al για σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 40 μ m (Samara, 2005). Για το λόγο αυτό εδώ υπολογίσαμε τους EFs με δύο στοιχεία αναφοράς, το Al και το Fe.

Τα στοιχεία P, Ti, Si, K, Fe, Mn και Ca έδωσαν σε γενικές γραμμές τιμές $EF < 5$ δείχνοντας εδαφική προέλευση για αυτά. Για τα στοιχεία Ba, V, Sr, Na, S, Ni, Zn, Cr, Co, Cl, και O_3 οι EFs κυμάνθηκαν από 10 μέχρι 1000, ενώ τέλος για τα στοιχεία Cd, Br, Se, As, Sb και Sn είχαμε τιμές > 1000 . Οι υψηλές τιμές για αυτά τα



στοιχεία δείχνουν πηγές όπως η καύση του κάρβουνου ή ξύλου αλλά και εκπομπές αυτοκινήτων (Hopke et al., 1976)

Πίνακας 4.6 Παράγοντες εμπλουτισμού ως προς το Al

	ΚΛΕΙΤΟΣ		ΚΟΖΑΝΗ			ΚΛΕΙΤΟΣ/ΚΟΖΑΝΗ	
	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM _{2.5-10}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀
P	2	1	8	3	4	0.3	0.3
S	802	235	2183	174	577	0.4	0.4
Cl	42	13	143	108	63	0.3	0.2
Mn	20	4	21	7	12	1.0	0.4
Fe	3	2	4	3	3	0.8	0.7
Co	1049	394	1672	661	964	0.6	0.4
Ni	464	140	730	185	328	0.6	0.4
Cu	4400	704	5373	1381	2827	0.8	0.2
Zn	966	193	1402	307	656	0.7	0.3
Sn	198796	23505	158213	39037	71187	1.3	0.3
Sb	1199132	158680	976410	325232	518305	1.2	0.3
Ba	57	27	69	41	55	0.8	0.5
Pb	1183	235	1272	328	600	0.9	0.4
Si	1	1	2	1	1	0.7	0.9
Mg	4	5	8	8	7	0.5	0.7
Ti	2	1	3	2	2	0.8	0.5
V	77	17	73	24	33	1.1	0.5
Cr	379	79	389	108	183	1.0	0.4
As	61385	9272	47704	12883	22280	1.3	0.4
Se	218565	37517	209905	53156	101422	1.0	0.4
Br	27901	6185	44447	8570	17284	0.6	0.4
Na	10	3	24	8	9	0.4	0.3
K	1	1	4	1	1	0.4	0.5
Ca	11	16	17	31	26	0.7	0.6
Sr	42	8	43	15	20	1.0	0.4
Cd	1277376	190495	1130286	334154	521927	1.1	0.4

Σε προηγούμενη μελέτη των EFs στα ολικά αιωρούμενα βρέθηκαν $EF > 100$ για τα στοιχεία S, Cl, Cu, As, Se, Br, Cd και Pb ενώ μικρότερες τιμές ($EF < 5$) βρέθηκαν για τα Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Sr, P, V, Cr και Ni. Πρέπει ωστόσο να σημειωθεί η εξάρτηση των τιμών των EFs από τη διάμετρο των σωματιδίων (Samara et al., 1990; Foltescu et al., 1996; Dietl et al., 1997)

Συγκρίνοντας τους EFs στα PM_{2.5} στις δύο θέσεις παρατηρούμε ότι στα περισσότερα στοιχεία οι τιμές των EFs στην Κοζάνη ήταν μεγαλύτερες από αυτές του Κλείτους με εξαίρεση Si, Sn, Cd, Sb και As, όταν είχαμε στοιχείο αναφοράς το Al και τα Al και As με στοιχείο αναφοράς το Fe. Στα PM₁₀ με στοιχείο αναφοράς το Al είχαμε για όλα τα στοιχεία μεγαλύτερες τιμές EFs στην Κοζάνη ενώ με στοιχείο



αναφοράς το Fe τα P, Co, Sr, Ti, V, Cl, Si, Se, K, Ni και Al είχαμε μεγαλύτερες τιμές στον Κλείτο.

Πίνακας 4.7 Παράγοντες εμπλουτισμού ως προς το Fe

	ΚΛΕΙΤΟΣ		ΚΟΖΑΝΗ			ΚΛΕΙΤΟΣ/ΚΟΖΑΝΗ	
	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM _{2.5-10}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀
Al	0	0	0	0	0	1.2	1.4
P	1	64	3	2	1	0.2	56.7
S	225	79	502	61	158	0.4	0.5
Cl	10	75	35	40	16	0.3	4.8
Mn	4	3	5	2	3	0.9	1.0
Co	239	3246	366	210	221	0.7	14.7
Ni	108	178	162	60	75	0.7	2.4
Cu	910	333	1127	385	643	0.8	0.5
Zn	209	137	308	88	157	0.7	0.9
Sn	36892	10539	35680	12299	16801	1.0	0.6
Sb	227728	110150	238860	102538	125623	1.0	0.9
Ba	14	12	14	14	13	1.0	0.9
Pb	238	830	312	105	136	0.8	6.1
Si	0	0	0	0	0	1.1	1.2
Mg	2	15	2	3	2	0.7	6.0
Ti	1	14	1	1	1	0.9	25.6
V	16	53	21	10	9	0.8	6.0
Cr	83	38	93	35	46	0.9	0.8
As	12179	3838	10653	3882	4913	1.1	0.8
Se	44381	80998	44689	17237	22256	1.0	3.6
Br	6042	2481	10159	2899	3817	0.6	0.6
Na	2	1	7	3	2	0.3	0.4
K	0	1	1	0	0	0.4	1.4
Ca	4	7	4	10	8	0.9	0.8
Sr	9	810	10	5	5	0.9	152.0
Cd	225784	77580	317450	112966	114035	0.7	0.7

Συγκρίνοντας τους EFs στα PM_{2.5} με αυτούς στα PM₁₀ παρατηρούμε γενικά ότι στοιχεία που βρίσκονται στα PM_{2.5} δίνουν μεγαλύτερες τιμές EFs ως συνέπεια του μεγαλύτερου χρόνου παραμονής τους στην ατμόσφαιρα. Αντίθετα στοιχεία που βρίσκονται στα PM_{2.5-10} έχουν μικρότερες τιμές EFs. Έτσι τα Ti, Al και Fe σπάνια δίνουν τιμές κοντά στο 10 ή μεγαλύτερες, ενώ οι EFs των Cd, Zn, Cu, Sb, Se, Pb, Ag, Cu, Sn και Br είναι γενικά μεταξύ των τιμών 100–1000 (Reimann and De Caritat, 2000)

4.3.4 Ταυτοποίηση των πηγών με χρήση της παραγοντικής ανάλυσης (FA)

Οι μέσες ημερήσιες τιμές των οποίων τα συνοπτικά στατιστικά στοιχεία φαίνονται στον Πίνακα 4.4 αναλύθηκαν επίσης με την τεχνική της παραγοντικής ανάλυσης με χρήση του λογισμικού SPSS v.16.

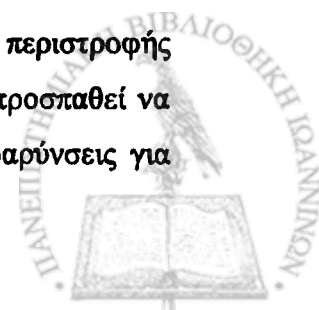


Ο δείκτης των ΚΜΟ (Kaiser-Meyer-Olkin) είναι ένα μέγεθος σχετικό των συντελεστών συσχέτισης με τιμές του μεγαλύτερες από 0.6 (Kaiser, 1970) δείχνει καταλληλότητα των δεδομένων να αναλυθούν με παραγοντικά ανάλυση (Factor Analysis, FA). Στην περίπτωση των δεδομένων μας η τιμή του ήταν από 0.8 μέχρι 0.9 και μας επιτρέπει να συνεχίσουμε την ανάλυση.

Πίνακας 4.8 Αποτελέσματα ανάλυσης παραγόντων (FA) για τα PM_{2.5} στον Κλείτο

	1	2	3	4	5
Al	0.07	0.98	-0.05	0.04	-0.04
P	-0.17	0.23	0.05	0.74	0.02
S	0.12	0.10	-0.33	0.83	0.03
Cl	0.07	-0.04	0.05	0.08	0.92
Mn	0.36	0.36	0.68	-0.19	-0.02
Fe	0.29	0.94	-0.05	0.12	-0.05
Co	0.94	0.19	0.01	0.04	0.02
Ni	0.90	0.07	-0.15	-0.08	0.07
Cu	0.66	-0.08	0.68	-0.07	-0.07
Zn	0.51	-0.03	0.78	0.01	0.01
Sn	0.44	-0.23	0.75	-0.10	-0.12
Sb	0.06	-0.25	0.70	0.14	-0.08
Ba	0.77	0.52	0.16	-0.08	-0.02
Pb	0.74	0.09	0.48	0.00	-0.01
Si	0.05	0.98	-0.08	0.08	-0.05
Mg	0.09	0.96	-0.04	0.08	-0.02
Ti	0.76	0.55	0.13	-0.01	-0.01
V	0.48	0.38	0.28	-0.04	0.23
Cr	0.39	0.22	0.33	0.05	-0.34
As	0.59	-0.11	0.71	-0.07	-0.08
Se	0.82	-0.14	0.47	-0.07	-0.10
Br	0.62	0.06	0.43	0.29	0.14
K	0.05	0.67	-0.11	0.53	0.08
Ca	0.05	0.94	-0.05	0.11	0.02
Sr	0.00	0.03	0.84	-0.08	-0.05
Cd	0.05	0.02	0.77	-0.20	0.14
Te	0.00	-0.03	0.84	-0.04	0.11
Ιδιοτιμή	9.8	6.7	2.5	1.6	1.1
% διακύμανση	24	23	23	7	4
ΚΜΟ	0.8				
Πιθανή πηγή	Πετρέλαιο θέρμανσης, καύση λιγνίτη	Σκόνη	Αυτοκίνητα	Δευτερογενή θειικά	Καύση ξυλοκάρβουνου

Η μέθοδος εξαγωγής που χρησιμοποιήθηκε είναι η PCA με μέθοδο περιστροφής την Varimax με κανονικοποίηση κατά Kaiser (Kaiser, 1958), η οποία προσπαθεί να ελαχιστοποιήσει τον αριθμό των μεταβλητών που έχουν μεγάλες επιβαρύνσεις για



κάθε παράγοντα. Παράγοντες με ιδιοτιμές μεγαλύτερες της μονάδας εξήχθησαν (Jolliffe,1986) και τα συνολικά ποσοστά της εξηγούμενης διακύμανσης ήταν από 76% μέχρι 87% της συνολικής διακύμανσης των δειγμάτων. Στους Πίνακες 4.8-4.11 φαίνονται τα αποτελέσματα της παραγοντικής ανάλυσης σε κάθε περίπτωση δηλαδή για τον Κλείτο στα $PM_{2.5}$ και PM_{10} και την Κοζάνη στα $PM_{2.5}$ και $PM_{2.5-10}$. Στους Πίνακες που ακολουθούν φαίνονται με έντονα γράμματα οι συντελεστές συσχέτισης του κάθε παράγοντα με τα στοιχεία όταν η απόλυτη τιμή του είναι μεγαλύτερη από 0.6 .

Πίνακας 4.9 Αποτελέσματα ανάλυσης παραγόντων (FA) για τα PM_{10} στον Κλείτο

	1	2	3
Al	0.55	0.82	-0.06
P	0.72	-0.67	-0.18
S	0.12	0.56	-0.17
Cl	0.72	-0.64	-0.15
Mn	0.63	0.72	0.13
Fe	0.56	0.82	-0.06
Co	0.81	-0.56	-0.14
Ni	0.93	-0.16	0.07
Cu	0.04	-0.05	0.96
Zn	0.61	-0.17	0.68
Sn	-0.04	-0.05	0.91
Sb	0.08	-0.36	0.53
Ba	0.57	0.80	0.05
Pb	0.72	-0.69	0.01
Si	0.55	0.82	-0.07
Mg	0.98	0.07	-0.16
Ti	0.82	-0.54	-0.18
V	0.95	-0.19	-0.20
Cr	0.60	0.69	0.28
As	-0.01	0.00	0.90
Se	0.72	-0.63	0.22
Br	0.20	0.11	0.78
K	0.69	0.68	-0.13
Ca	0.52	0.78	-0.12
Sr	0.70	-0.69	-0.18
Cd	0.02	0.06	0.76
Te	0.17	0.02	0.72
Ιδιοτιμή	9.8	8.1	5.5
% διακύμανση	36	30	20
KMO	0.8		
Πιθανή πηγή	Πετρέλαιο θέρμανσης, καύση λιγνίτη	Σκόνη, Καύση ξυλοκάρβουνου	Αυτοκίνητα



Πίνακας 4.10 Αποτελέσματα ανάλυσης παραγόντων (FA) για τα PM_{2.5} στην Κοζάνη

	1	2	3	4	5	6
Al	0.09	0.08	0.79	0.11	-0.05	-0.25
P	-0.13	-0.15	0.03	0.85	-0.06	0.07
S	-0.03	-0.14	0.01	0.92	0.04	-0.06
Cl	0.24	0.09	-0.07	-0.21	0.84	-0.07
Mn	0.76	0.37	0.14	-0.03	0.09	0.19
Fe	0.24	-0.01	0.92	0.08	0.07	0.17
Co	0.95	0.07	0.07	-0.05	0.05	0.07
Ni	0.91	-0.05	-0.09	-0.10	-0.01	0.11
Cu	0.57	0.72	-0.04	-0.12	-0.06	0.13
Zn	0.34	0.84	0.06	-0.01	0.00	0.01
Sn	0.32	0.78	-0.02	-0.05	0.03	0.12
Sb	0.04	0.59	-0.13	-0.07	-0.10	0.47
Ba	0.89	0.20	0.32	-0.08	-0.04	-0.02
Pb	0.67	0.53	-0.07	-0.02	0.13	0.00
Si	-0.10	-0.03	0.83	0.13	0.08	-0.09
Mg	-0.05	-0.15	0.92	-0.07	0.13	0.12
Ti	0.86	0.20	0.39	-0.06	-0.02	-0.03
V	0.11	0.11	0.62	-0.10	-0.16	-0.11
Cr	0.16	0.17	0.06	0.05	-0.01	0.76
As	0.51	0.63	-0.12	0.00	0.09	0.17
Se	0.80	0.48	-0.05	-0.10	0.01	0.03
Br	0.73	0.37	-0.16	0.11	0.18	-0.02
K	-0.04	-0.04	0.41	0.37	0.72	0.06
Ca	0.01	-0.18	0.76	-0.10	0.13	0.30
Sr	-0.13	0.75	0.00	-0.18	0.09	-0.09
Cd	0.17	0.68	0.01	-0.07	0.11	0.03
Te	0.23	0.61	-0.01	-0.05	-0.26	0.07
Ιδιοτιμή %	9.3 35	4.7 18	2.3 9	1.8 7	1.4 5	1.0 4
διακύμανση KMO	0.8					
Πιθανή πηγή	Πετρέλαιο θέρμανσης, καύση λιγνίτη	Αυτοκίνητα	Σκόνη	Δευτερογενή θειικά	Καύση ξυλοκάρβουνου	Βιομηχανία

Παράγοντες με μεγάλη συσχέτιση με το Al, Fe, Si, Mg και το Ca χαρακτηρίζονται ως σκόνη και περιλαμβάνουν χώμα του ορυχείου αλλά και ιπτάμενη τέφρα, που λόγω επαναιώρησης, κατά την κίνηση των οχημάτων, από τις εργασίες εξόρυξης επανεκπέμπεται στην ατμόσφαιρα.

Παράγοντες με μεγάλη συσχέτιση στο Zn, Ba, Cu και Sb αποδίδονται στα αυτοκίνητα, λόγω τριβής των ελαστικών και των φρένων (X. Querol et al., 2007), χαρακτηρίζοντας εκπομπές από δρόμους με πυκνή κίνηση τροχοφόρων.



Πίνακας 4.11 Αποτελέσματα ανάλυσης παραγόντων (FA) για τα PM_{2.5-10} στην Κοζάνη

	1	2	3	4
Al	0.96	-0.05	0.12	0.03
P	0.84	-0.07	-0.10	-0.21
S	0.37	-0.07	0.73	0.23
Cl	0.27	-0.04	0.83	-0.06
Mn	0.74	0.46	0.14	0.34
Fe	0.92	-0.03	0.35	0.07
Co	0.59	0.51	0.21	0.51
Ni	0.32	0.45	0.12	0.73
Cu	-0.02	0.94	0.00	0.14
Zn	0.03	0.92	-0.01	-0.05
Sn	-0.08	0.83	0.07	0.06
Sb	-0.04	0.67	-0.05	-0.25
Ba	0.88	0.27	0.16	0.29
Pb	0.04	0.80	-0.06	0.33
Si	0.98	-0.06	0.10	0.00
Mg	0.94	-0.08	0.12	-0.06
Ti	0.89	0.24	0.18	0.27
V	0.78	-0.03	0.41	0.09
Cr	0.42	0.30	0.39	0.06
As	0.03	0.89	0.02	0.23
Se	0.01	0.84	0.01	0.35
Br	-0.04	0.73	0.23	0.47
K	0.97	-0.04	0.02	-0.02
Ca	0.83	-0.14	0.45	-0.03
Sr	0.35	0.57	0.05	-0.55
Cd	0.08	0.79	-0.15	0.00
Te	0.01	0.67	0.04	-0.11
Ιδιαιτιμὴ % διακύμανση	11.2 41	7.6 28	1.8 7	1.2 4
KMO	0.9			
Πιθανή πηγή	Σκόνη	Καύση λιγνίτη	Δευτερογενή θεικά	Πετρέλαιο θέρμανσης

Τα δευτερογενώς παραγόμενα αιωρούμενα σωματίδια είναι μια σημαντική πηγή παραγωγής εισπνεύσιμων αιωρούμενων σωματιδίων. Ένα μεγάλο μέρος του διοξειδίου του θείου, των οξειδίων του αζώτου και της αμμωνίας οξειδώνονται δημιουργώντας συσσωματώματα ρύπων. Έτσι παράγοντες με μεγάλη συσχέτιση στο S αποδίδονται στα δευτερογενώς σχηματιζόμενα θεικά (Chow and Watson, 2002; Samara, 2005). Παράγοντες με μεγάλη συσχέτιση στο Cl αποδίδονται στην καύση ξύλου για θέρμανση (Triantafyllou et al., 2006) αλλά και στη καύση του ξυλοκάρβουνου που χρησιμοποιείται για εμπλουτισμό του λιγνίτη για την αύξηση της απόδοσής του. Το Se θεωρείται πολύ καλός δείκτης για την καύση του λιγνίτη (Ross,



1985; Ραϋνα, 1983), παράγοντες με μεγάλη συσχέτιση στο Se χαρακτηρίζονται από εκπομπές καύσης λιγνίτη.

Το Ni θεωρείται πολύ καλός δείκτης για την καύση πετρελαίου θέρμανσης (Swietlicki et al., 1996). Τα βασικά στοιχεία που εκπέμπονται από τους κινητήρες τόσο των πετρελαιοκίνητων όσο και των βενζινοκίνητων αυτοκινήτων είναι ο οργανικός και ο στοιχειακός άνθρακας (OC, EC), και διαλυτά ιόντα, ενώ η παρουσία μετάλλων είναι σε μικρά ποσοστά κάτω του 1%, με εξαίρεση το Pb στα αυτοκίνητα παλαιάς τεχνολογίας, που κινούνται με βενζίνη με μόλυβδο (Watson et al., 1994a; b; Watson and Chow, 2001; Engelbrecht et al., 2002; Samara et al., 2003; Chow et al., 2004).

Οι πηγές που αναγνωρίστηκαν σε κάθε περίπτωση δίνονται συνοπτικά στους παρακάτω Πίνακες 4.12 και 4.13 μαζί με τα στοιχεία που έχουν μεγάλους συντελεστές συσχέτισης των βασικών παραγόντων.



Πίνακας 4.13 Αποτελέσματα ανάλυσης παραγόντων (FA) για την Κοζάνη

PM _{2.5}		PM _{2.5-10}							
Πετρέλαιο θέρμανσης, καύση λιγνίτη	Αυτοκίνητα	Σκόνη	Δευτερογεν ή θειικά	Καύση ξύλοκάρβουνο	Βιομηχανία	Σκόνη	Καύση λιγνίτη	Δευτερογεν ή θειικά	Πετρέλαιο θέρμανσης
Mn	0.76	0.72	0.79	0.85	0.84	0.76	0.96	0.94	0.73
Co	0.95	0.84	0.92	0.92	0.72	P	0.84	0.92	0.83
Ni	0.91	0.78	0.83			Mn	0.74	0.83	
Ba	0.89	0.63	0.92			Fe	0.92	0.67	
Pb	0.67	0.75	0.76			Ba	0.88	0.80	
Ti	0.86	0.68				Si	0.98	0.89	
Se	0.80	0.61				Mg	0.94	0.84	
Br	0.73					Ti	0.89	0.73	
						V	0.78	0.79	
						K	0.97	0.67	
						Ca	0.83		
35%	18%	9%	7%	5%	4%	41%	28%	7%	4%

4.3.5 Συμπεράσματα

Συμπερασματικά από τη μελέτη των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων και άλλων στοιχείων που βρίσκονται στα εισπνεύσιμα αιωρούμενα σωματίδια μπορούμε να πούμε τα εξής:

Οι συγκεντρώσεις για όλα τα στοιχεία ήταν μεγαλύτερες στον Κλείτο από την Κοζάνη με λόγους συγκεντρώσεων για τις δύο θέσεις από 2-17 για τα PM_{10} και 1-3 για τα $PM_{2.5}$.

Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων στις δύο θέσεις παρουσιάζουν την ίδια διακύμανση υποδεικνύοντας ίδιες πηγές.

Σε όλες τις περιπτώσεις οι συγκεντρώσεις για τα στοιχεία Pb, V, Mn και Ni ήταν μικρότερες από τα όρια των 500, 1000, 150 ngm^{-3} (1999/30/CE) και 20 ngm^{-3} αντίστοιχα (1999/30/CE, 2004/107/CE). Αντίθετα τα προτεινόμενα όρια από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (W.H.O.,2000) για το Cd (5 ngm^{-3}) και το As (6 ngm^{-3}) ξεπεράστηκαν και στις δύο θέσεις.

Για τη μέση ποσοστιαία συνεισφορά των στοιχείων στις συγκεντρώσεις των PM_{10} , το Ca είχε μεγαλύτερο ποσοστό 35.5% και 31.6% για τον Κλείτο και την Κοζάνη αντίστοιχα. Ακολουθώς ήταν τα Si (24%,16%), S(7.8%, 15.5%), Al(6.1%, 3.4%), Mg(5.9%,4.2%) και Fe(5%,3.7%) για τον Κλείτο και Κοζάνη αντίστοιχα. Στα $PM_{2.5}$ όμως το S ήταν το στοιχείο με το μεγαλύτερο ποσοστό 20.4% και 34.8% αντίστοιχα ακολουθούμενο από τα Si (15.6%,10.5%), Ca(14.8%, 12%), Al(3.9%, 2.6%), Fe(3.4%, 2.5%), και Mg(2.9%, 2.1%). Για τα $PM_{2.5}$ και PM_{10} στην Κοζάνη σε σχέση με τον Κλείτο το S έχει μεγαλύτερη συνεισφορά. Αυτό μπορεί να οφείλεται στη αύξηση της συνεισφοράς στον Κλείτο του Al, Si και Ca, αλλά και στο ότι το S βρίσκεται σε μεγαλύτερο ποσοστό στα $PM_{2.5}$ τα οποία ταξιδεύουν σε μεγαλύτερες αποστάσεις και έχουν μεγαλύτερο χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα

Μεγάλες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν στα Al, Si, Mg, Fe και Ca και αποδίδονται στις εργασίες εξόρυξης κάρβουνου στο ανοιχτό ορυχείο που ήταν δίπλα στο σημείο δειγματοληψίας αλλά και λόγω επαναιώρησης από τη σκόνη δρόμων που κατά ένα μεγάλο ποσοστό περιέχει τέφρα.

Από τη μελέτη των λόγων Pb/Br, Cu/Sb, As/V και V/Ni στα PM_{10} και $PM_{2.5}$ φαίνεται ότι η εξόρυξη και η καύση του κάρβουνου μαζί με τις δραστηριότητες που συνεπάγονται αποτελούν τη βασική πηγή βαρέων μετάλλων στην περιοχή.



Από τη μελέτη των παραγόντων εμπλουτισμού δείχθηκε για τα PM_{10} , ότι για τα στοιχεία Cd, Br, Se, As, Sb και Sn το μεγαλύτερο μέρος των συγκεντρώσεών τους είναι ανθρωπογενούς προέλευσης.

Τέλος από την ανάλυσή παραγόντων για τα $PM_{2.5}$ στον Κλείτο αναγνωρίστηκαν ως πηγές των στοιχείων οι: πετρέλαιο θέρμανσης, καύση λιγνίτη, σκόνη ορυχείων με τέφρα, αυτοκίνητα, τα δευτερογενή θειικά και η καύση του ξυλοκάρβουνου. Για τα PM_{10} στον Κλείτο είχαμε πηγές το πετρέλαιο θέρμανσης, την καύση λιγνίτη, την σκόνη ορυχείων με τέφρα, την καύση του ξυλοκάρβουνου και τα αυτοκίνητα.

Για την Κοζάνη αντίστοιχα στα $PM_{2.5}$ αναγνωρίστηκαν ως πηγές των στοιχείων τα: πετρέλαιο θέρμανσης, καύση λιγνίτη, σκόνη ορυχείων με τέφρα, αυτοκίνητα, τα δευτερογενή θειικά και η καύση του ξυλοκάρβουνου και ένα παράγοντας που αποδόθηκε σε βιομηχανικές εκπομπές. Για τα PM_{10} στην Κοζάνη είχαμε πηγές το πετρέλαιο θέρμανσης, την καύση λιγνίτη, την σκόνη ορυχείων με τέφρα και τα αυτοκίνητα.

4.4 Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)

4.4.1 Συγκεντρώσεις των PAHs στα $PM_{2.5}$ και PM_{10}

Στους Πίνακες 4.14 και 4.15 δίνονται οι μέσες, ελάχιστες και μέγιστες συγκεντρώσεις των PAHs που είναι προσροφημένοι στα PM_{10} και $PM_{2.5}$ στις δύο θέσεις μέτρησης. Για το Νρ δεν υπολογίσθηκαν συγκεντρώσεις μιας και το ποσοστό ανάκτησής του ήταν χαμηλό.

Η συνολική συγκέντρωση των PAHs ($\Sigma_{16}PAHs$) στα PM_{10} , στην ατμόσφαιρα της Κοζάνης κυμάνθηκε από 1.3 έως 54.9 ngm^{-3} ενώ η μέση συγκέντρωση ήταν 7.6 ngm^{-3} . Αντίστοιχα στον Κλείτο ήταν από 0.6 έως 102.3 ngm^{-3} με μέση συγκέντρωση 9.3 ngm^{-3} . Για τα $PM_{2.5}$ οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις βρέθηκαν μικρότερες όπως αναμένεται, για την Κοζάνη από 0.8 έως 39.1 $ng m^{-3}$ με μέση συγκέντρωση 4.8 $ng m^{-3}$ και για τον Κλείτο από 0.5 έως 77.5 $ng m^{-3}$ με μέση συγκέντρωση 5.6 $ng m^{-3}$.

Οι μέσες συγκεντρώσεις του B[a]Py κυμαίνονται κάτω από το προτεινόμενο όριο του $1ngm^{-3}$, με σχεδόν ίσες μέσες ετήσιες τιμές στις δύο θέσεις (0.6 $ng m^{-3}$ και 0.3 $ng m^{-3}$) στα PM_{10} και $PM_{2.5}$ αντίστοιχα, αλλά με μεγαλύτερη διακύμανση των τιμών στον Κλείτο.



Πίνακας 4.14 Συγκεντρώσεις PAHs στα PM₁₀

PAH	ΚΟΖΑΝΗ			ΚΛΕΙΤΟΣ		
	M.T.	E.T.	Μεγ. T.	M.T.	E.T.	Μεγ. T.
Acy	0.207	0.010	1.622	0.251	0.011	3.616
Ace	0.150	0.013	1.460	0.091	0.014	0.385
F	0.127	0.024	1.207	0.132	0.023	1.801
Ph	0.643	0.082	11.585	0.931	0.055	21.180
An	0.144	0.009	2.634	0.140	0.007	2.985
Fl	0.833	0.055	12.977	1.578	0.048	25.883
Py	0.706	0.100	9.107	1.341	0.080	18.879
Chry	0.360	0.008	1.864	0.603	0.009	5.894
B[a]An	0.591	0.026	3.323	0.926	0.017	7.631
B[k]Fl	0.623	0.039	2.576	0.489	0.016	3.199
B[b]Fl	0.764	0.075	3.135	1.009	0.020	10.783
B[e]Py	0.589	0.036	2.437	0.478	0.008	2.642
B[a]Py	0.572	0.035	2.057	0.575	0.006	6.024
Ipy	0.412	0.015	1.401	0.351	0.005	2.764
dB[ah]An	0.161	0.006	0.861	0.092	0.004	0.884
B[ghi]Pe	0.718	0.010	2.228	0.476	0.027	3.480
ΣPAH	7.588	1.272	54.892	9.316	0.565	102.289

M.T.: μέση τιμή, E.T.: ελάχιστη τιμή Μεγ.Τ.: μέγιστη τιμή

Πίνακας 4.15 Συγκεντρώσεις PAHs στα PM_{2.5}

PAH	ΚΟΖΑΝΗ			ΚΛΕΙΤΟΣ		
	M.T.	E.T.	Μεγ. T.	M.T.	E.T.	Μεγ. T.
Acy	0.287	0.011	3.015	0.219	0.009	2.641
Ace	0.102	0.011	0.609	0.091	0.012	0.977
F	0.054	0.023	0.196	0.073	0.023	0.779
Ph	0.297	0.038	5.332	0.888	0.042	19.530
An	0.058	0.004	0.843	0.159	0.005	3.688
Fl	0.473	0.011	6.150	0.912	0.002	20.257
Py	0.420	0.064	3.941	0.700	0.009	14.564
Chry	0.246	0.011	3.409	0.227	0.007	3.456
B[a]An	0.390	0.021	4.066	0.390	0.004	4.654
B[k]Fl	0.450	0.032	4.095	0.359	0.037	2.458
B[b]Fl	0.573	0.026	4.383	0.464	0.018	2.893
B[e]Py	0.412	0.005	2.413	0.444	0.002	1.387
B[a]Py	0.353	0.004	3.613	0.297	0.022	1.169
Ipy	0.264	0.022	2.155	0.171	0.014	0.609
dB[ah]An	0.068	0.004	0.600	0.055	0.006	0.542
B[ghi]Pe	0.494	0.021	3.858	0.282	0.025	1.320
ΣPAH	4.839	0.775	39.090	5.598	0.509	77.479

M.T.: μέση τιμή, E.T.: ελάχιστη τιμή Μεγ.Τ.: μέγιστη τιμή

Γενικά οι μικρού μοριακού βάρους PAHs είχαν μεγαλύτερη μέση συγκέντρωση στον Κλειτό από την Κοζάνη, ενώ οι μεγάλου μοριακού βάρους, αντίστροφα. Το An έχει περίπου ίδιες συγκεντρώσεις για τις δύο θέσεις ενώ τα Ipy, dB[ah]An, B[ghi]Pe και B[k]Fl έχουν μεγαλύτερες τιμές στην Κοζάνη. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το B[ghi]Pe αποτελεί δείκτη



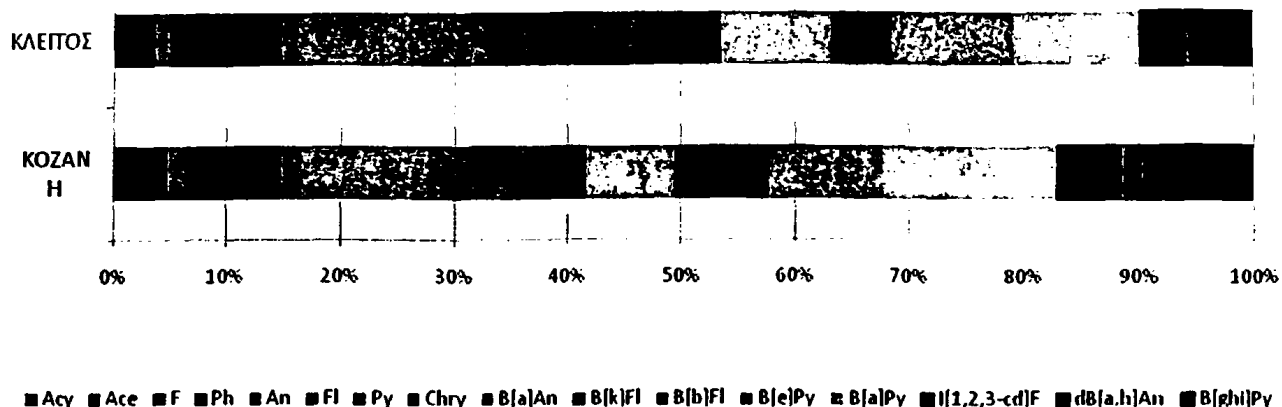
εκπομπής αυτοκινήτων (Harrison et al., 1996), το B[k]F δείχνει εκπομπές πετρελαιοκίνητων (Venkataraman et al., 1994) και τέλος IPy δείχνει επίσης εκπομπές πετρελαιοκίνητων αλλά και βενζινοκίνητων αυτοκινήτων (Larsen and Baker, 2003). Οι συγκεντρώσεις για τα Ph, Fl και Py είχαν μεγαλύτερες μέσες τιμές στον Κλείτο και πολύ μεγαλύτερες τιμές σε σχέση με τους υπόλοιπους PAH. Ανάλογη διακύμανση των συγκεντρώσεων Ph, Fl και Py βρέθηκαν στα ολικά αιωρούμενα σωματίδια σε προηγούμενες μελέτες στην περιοχή (Kalaitzoglou et al., 2004; Triantafyllou et al., 2007). Αυτά τα στοιχεία αποδίδονται στην καύση του κάρβουνου (Kulkarni and Venkataraman, 2000) ενώ το Py χρησιμοποιείται ως δείκτης εκπομπών για την καύση του κάρβουνου (Simcik et al., 1999).

Στα Σχήματα 4.8 και 4.9 φαίνεται η ποσοστιαία συνεισφορά των PAHs στις ολικές μέσες συγκεντρώσεις τους. Σύμφωνα με το Σχήμα 4.8 για τους PAHs που είναι προσροφημένοι στα PM₁₀ η συνεισφορά των PAHs μεγάλου μοριακού βάρους στις ολικές συγκεντρώσεις κυμαίνεται μεταξύ 53.7% (Κλείτο) και 63.1% (Κοζάνη) αντίστοιχα, ενώ στα PM_{2.5} είχαμε ποσοστά 48.1% για τον Κλείτο και 67.2% για την Κοζάνη.

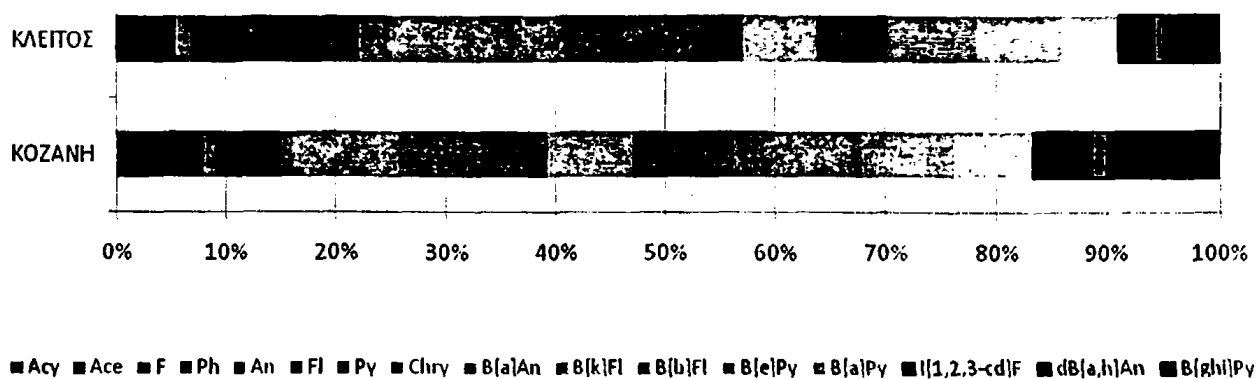
Για τον Κλείτο τα Ph, Fl και Py είχαν ποσοστιαία συμμετοχή στα PM₁₀ 43%, ενώ στην Κοζάνη 33% και για το B[ghi]Pe 5% και 8% στον Κλείτο και στην Κοζάνη αντίστοιχα. Στα PM_{2.5} στον Κλείτο τα Ph, Fl και Py είχαν ποσοστιαία συμμετοχή 45% ενώ για την Κοζάνη 25% για το B[ghi]Pe 5% και 10% στον Κλείτο και στην Κοζάνη αντίστοιχα. Έτσι μπορούμε σε μια πρώτη εκτίμηση να πούμε ότι η καύση του κάρβουνου έχει μικρότερη συνεισφορά στις συγκεντρώσεις των PAHs που είναι προσροφημένοι στα PM_{2.5} PM₁₀ στην Κοζάνη σε σχέση με τον Κλείτο. Επίσης η αντίστοιχη επιβάρυνση των αυτοκινήτων στην Κοζάνη είναι μεγαλύτερη από αυτήν στον Κλείτο.

Στο Σχήμα 4.10 φαίνονται οι συγκεντρώσεις των PAHs στις δύο θέσεις υπολογισμένες για ψυχρή (15 Οκτώβρη μέχρι 15 Απρίλη) και θερμή περίοδο (15 Απρίλη μέχρι 15 Οκτώβρη). Την ψυχρή περίοδο οι συγκεντρώσεις των PAH είναι μεγαλύτερες από τη θερμή λόγω της ταχύτερης καταστροφής αλλά και του μεγαλύτερου ποσοστού αυτών στην αέρια φάση. Στον Κλείτο οι συγκεντρώσεις την ψυχρή περίοδο είναι μεγαλύτερες από αυτές της Κοζάνης, σε κάποιες περιπτώσεις μάλιστα σχεδόν διπλάσιες. Αντίθετα την θερμή περίοδο οι συγκεντρώσεις για ορισμένους PAHs μεγάλου μοριακού βάρους είναι μεγαλύτερες στην Κοζάνη. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στις εκπομπές των αυτοκινήτων που για την Κοζάνη είναι πιο κοντά στο σημείο δειγματοληψίας σε αντίθεση με τον Κλείτο που οι κίνηση που συνεπάγεται η εξόρυξη του κάρβουνου στην περιοχή είναι μικρότερης κλίμακας και φόρτου λόγω της μεγάλης έκτασης.



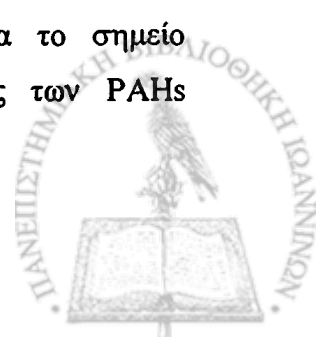


Σχήμα 4.8 Μέση ποσοστιαία συνεισφορά των PAH στις ολικές μέσες συγκεντρώσεις των προσροφημένων στα PM₁₀

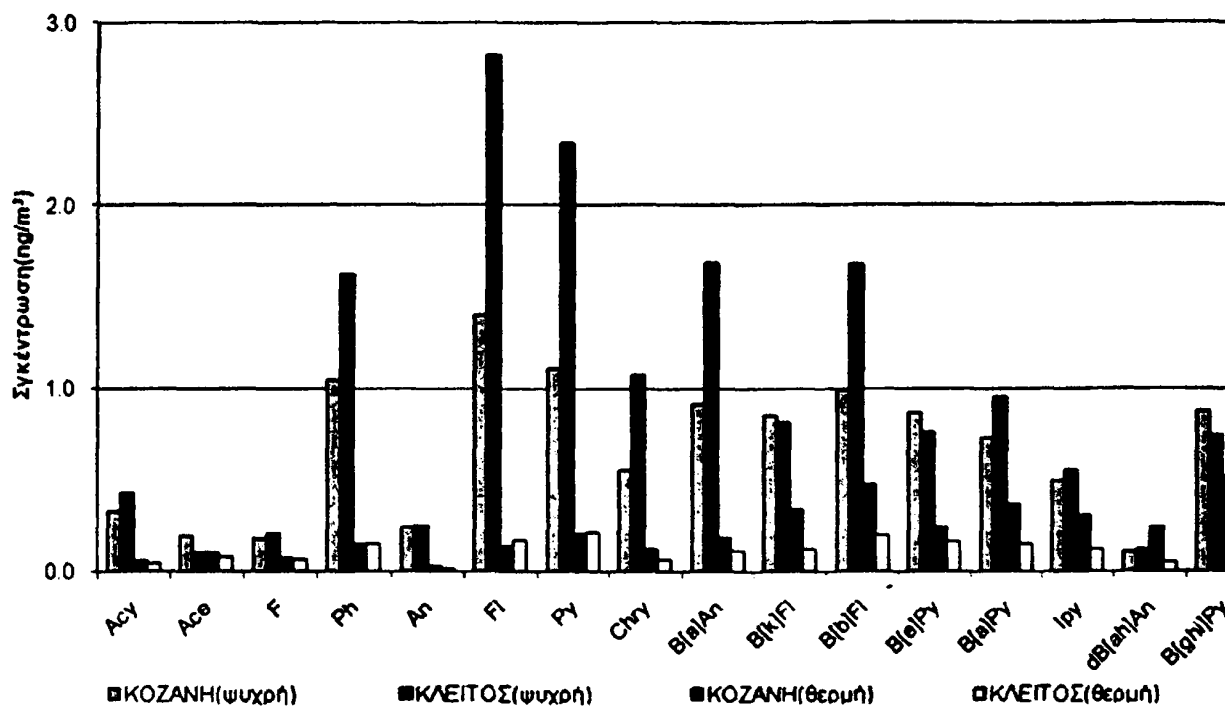


Σχήμα 4.9 Μέση ποσοστιαία συνεισφορά των PAH στις ολικές μέσες συγκεντρώσεις των προσροφημένων στα PM_{2.5}

Η σύγκριση των συγκεντρώσεων των PAHs, που προσδιορίστηκαν στην παρούσα διατριβή, με άλλες εργασίες είναι σχετικά δύσκολη λόγω των διαφορετικών μεθοδολογιών δειγματοληψίας. Υπολογίσθηκε ότι το σφάλμα για τις ημιπτητικές οργανικές ενώσεις, σε περίπτωση δειγματοληψίας των αιωρούμενων με δειγματολήπτη μεγάλου όγκου, μπορεί να είναι της τάξεως του 50% (Benneth et al., 1994). Είναι επίσης γνωστό ότι η ατμόσφαιρα αστικών περιοχών παρουσιάζει σημαντική ανομοιογένεια με αποτέλεσμα το σημείο δειγματοληψίας να επηρεάζει σημαντικά τις μετρούμενες συγκεντρώσεις των PAHs



(Grimmer et al., 1981). Για το σκοπό αυτό η σύγκριση με αποτελέσματα προγενέστερων εργασιών πρέπει να είναι ιδιαίτερα προσεκτική.



Σχήμα 4.10 Μέσες συγκεντρώσεις PAHs κατά τη θερμή και ψυχρή περίοδο στον Κλείτο & Κοζάνη

Στον παρακάτω Πίνακα 4.16 φαίνονται το Σ_{PAH} της παρούσας διατριβής σε σύγκριση αυτού σε άλλες μελέτες στη Ελλάδα αλλά και σε άλλες χώρες. Τα δεδομένα αφορούν μετρήσεις PAHs στη σωματιδιακή φάση, σε PM_{10} , $PM_{2.5}$ και TSP. Συγκρίνοντας με τα δεδομένα για την Αθήνα (Mantis et al., 2004), έχουμε ίδια επιβάρυνση με την Αριστοτέλους (κέντρο πόλης) και την Ελευσίνα (βιομηχανική περιοχή), ενώ στους Θρακομακεδόνες (απομακρυσμένη περιοχή) οι συγκεντρώσεις είναι πολύ χαμηλότερες. Σε σχέση με μελέτη που έγινε στη Θεσσαλονίκη (Manoli et al., 2004), οι συγκεντρώσεις εδώ είναι αρκετά χαμηλότερες (2 έως 4 φορές). Τέλος σε μια παλαιότερη έρευνα στην περιοχή (Κουϊμτζής κ.ά., 2002) οι συγκεντρώσεις είναι συγκρίσιμες αλλά σε αυτή τη μελέτη οι μετρήσεις αφορούν ολικά αιωρούμενα σωματίδια και έγιναν με δειγματολήπτες μεγάλου όγκου.

Σε σύγκριση με ένα πλήθος άλλων επιβαρυσμένων περιοχών στον κόσμο, οι συγκεντρώσεις εδώ κυμαίνονται σε σχετικά χαμηλότερα ή ίδια επίπεδα (Πίνακας 4.16).



Πίνακας 4.16 PAHs στην Κοζάνη και τον Κλειτό σε σύγκριση με διάφορες περιοχές

Θέση	Περιγραφή	PM	Μέθοδος	Ανάλυση	ΣΡΑΗ(ng/m ³)
Κοζάνη (παρούσα διατριβή)	Αστική περιοχή	PM ₁₀	LVS 24h;16.67Lmin ⁻¹ Reflux ULT hexane, acetone	GC/MS	7.6
Κοζάνη (παρούσα διατριβή)	Αστική περιοχή	PM _{2.5}	LVS 24h;16.67Lmin ⁻¹ Reflux ULT hexane, acetone	GC/MS	4.8
Κλειτός (παρούσα διατριβή)	Βιομηχανική περιοχή	PM ₁₀	LVS 24h;16.67Lmin ⁻¹ Reflux ULT hexane, acetone	GC/MS	9.3
Κλειτός (παρούσα διατριβή)	Βιομηχανική περιοχή	PM _{2.5}	LVS 24h;16.67Lmin ⁻¹ Reflux ULT hexane, acetone	GC/MS	5.6
Αριστοτέλους, Αθήνα ¹	Κέντρο πόλης	PM ₁₀	HVS;24h;68m ³ h ⁻¹ ULT MeCN	HPLC	6.8
Ελευσίνα, Αθήνα ¹	Βιομηχανική περιοχή	PM ₁₀	HVS;24h;68m ³ h ⁻¹ ULT MeCN	HPLC	6.0
Θρακομακεδόνες, Αθήνα ¹	Απομακρυσμένη περιοχή	PM ₁₀	HVS;24h;68m ³ h ⁻¹ ULT MeCN	HPLC	0.6
Napoles,Italy ²	Κέντρο πόλης	PM ₁₀	HVS;24h;1.13m ³ min ⁻¹ ULT	GC/MS	27.8
Θεσσαλονίκη ³	Κέντρο πόλης	PM ₁₀	HVS;24h; ULT MeCN	HPLC	21.7
Θεσσαλονίκη ³	Βιομηχανική περιοχή	PM ₁₀	HVS;24h; ULT MeCN	HPLC	30.8
Θεσσαλονίκη ³	Αγορά - κατοικίες	PM ₁₀	HVS;24h; ULT MeCN	HPLC	25.6
Rome,Italy ⁴	Κέντρο πόλης	PM ₁₀	HVS;24h;1.13m ³ min ⁻¹ Soxhlet toluene	GC/MS	6.9
Shizuoka, Japan ⁵	Κέντρο πόλης	PM _{2.5}	LVS; 24h; 3L/min; ULT, DCM	HPLC	1-8.4
Hong Kong,Hung Hom ⁶	Πυκνή κυκλοφοριακή κίνηση	PM ₁₀	HVS;24h;1.13-1.41m ³ min ⁻¹ ULTDCM	GC/MS	44.5
Hong Kong,Kwun Tong ⁶	Βιομηχανική περιοχή	PM ₁₀	HVS;24h;1.13-1.41m ³ min ⁻¹ ULTDCM	GC/MS	23.9
Fiocruz, RJ,Brazil ⁷	Πυκνή κυκλοφοριακή κίνηση	PM ₁₀	HVS;24h;1,600m ³ ULT DCM	GC/MS	2.4
SantaBarbaraTunnel, RJ,Brazil ⁸	Πυκνή κυκλοφοριακή κίνηση	TSP	HVS;12h;1.12m ³ min ⁻¹ ULTMeCN	HPLC	829.6
Porto Alegre,Brazil ⁹	Πυκνή κυκλοφοριακή κίνηση	PM ₁₀	HVS;24h;1.13m ³ min ⁻¹ Soxhlet DCM	GC/MS	11.2
Porto Alegre,Brazil ⁹	Αστική & βιομηχανική περιοχή	PM ₁₀	HVS;24h;1.13m ³ min ⁻¹ Soxhlet DCM	GC/MS	6.9
São Paulo,Brazil ¹⁰	Κέντρο πόλης	PM ₁₀	HVS;24h;0.66m ³ min ⁻¹ Soxhlet DCM	GC/MS	91.4
Rio de Janeiro, Brazil ¹¹	Πυκνή κυκλοφοριακή κίνηση	TSP	HVS;24h;500lmin ⁻¹ ULT DCM	GC/MS	19.4
Niterói,Brazil ¹¹	Αστική περιοχή	TSP	HVS;24h;500lmin ⁻¹ ULT DCM	GC/MS	5.1
Providência,Chile ¹²	Πυκνή κυκλοφοριακή κίνηση	PM ₁₀	HVS;24h;1.13m ³ min ⁻¹ Soxhlet DCM	GC/MS	5.1
Chicago ¹³	Αστική περιοχή	PM _{2.5}	LVS 12 h 300Lmin ⁻¹ Soxhlet DCM	GC/MS	17.7
Chicago ¹³	Αστική περιοχή	PM _{2.5-10}	LVS 12 h 300Lmin ⁻¹ Soxhlet DCM	GC/MS	11
Guangzhou, China ¹⁴	Αστική περιοχή	PM _{2.5}	LVS; 5 l min ⁻¹ ULT DCM	GC/MS	27.06- 57.89

LasCondes, Chile ¹²	Κέντρο πόλης	PM ₁₀	Soxhlet DCM HVS; 24h; 1.13m ³ min ⁻¹	GC/MS	13.4
Κοζάνη ¹⁵	Αστική περιοχή	TSP	HVS; 24h; 55m ³ h ⁻¹ ULT MeCN	HPLC	5.9
Πτολεμαΐδα ¹⁵	Αστική περιοχή	TSP	HVS; 24h; 55m ³ h ⁻¹ ULT MeCN	HPLC	22
Φλώρινα ¹⁵	Αστική περιοχή	TSP	HVS; 24h; 55m ³ h ⁻¹ ULT MeCN	HPLC	7.6
Κλαίτος ¹⁵	Βιομηχανική περιοχή	TSP	HVS; 24h; 55m ³ h ⁻¹ ULT MeCN	HPLC	7.5

HPLC υψηλής ευαισθησίας γρήγη χρωματογραφία, GC/MS αέριος χρωματογράφος/ φασματογράφος μάζας, HVS δειγματοληψτής μεγάλου όγκου, LVS δειγματοληψτής μικρού όγκου, DCM διχλωρομεθάνιο, MeCN ακετονιτρίλιο, ULT υπέρηχοι.

Αναφορές: 1 Mantis et al., 2005; 2 Caricchia et al., 1999; 3 Manoli et al., 2004; 4 Menichini et al., 1999; 5 Kazunari et al., 2007; 6 Guo et al., 2003; 7 Quiterio et al., 2007; 8 Pereira et al., 2001; 9 Dallarosa et al., 2005; 10 De Martinis et al., 2002; 11 TP PAHs, 1995; 12 Sienra et al., 2005; 14 Chunlei et al., 2005; 15 Κουϊμτζής Θ. κά., 2002



4.4.2 Συσχέτιση των PAHs με μετεωρολογικές παραμέτρους και άλλους αέριους ρύπους

Οι μετεωρολογικές παράμετροι (θερμοκρασία, κατεύθυνση και ταχύτητα ανέμου, ηλιακή ακτινοβολία) και οι συγκεντρώσεις κάποιων βασικών αέριων ρύπων (NO, NO₂, SO₂, CO, O₃) μετρήθηκαν τις μέρες δειγματοληψίας. Από τη συσχέτιση των Σ_{PAH} στα PM₁₀ και PM_{2.5}, με τις μετεωρολογικές παραμέτρους και τους αέριους ρύπους προέκυψαν οι τιμές των συντελεστών συσχέτισης (Pearson) που φαίνονται στον παρακάτω Πίνακα 4.17.

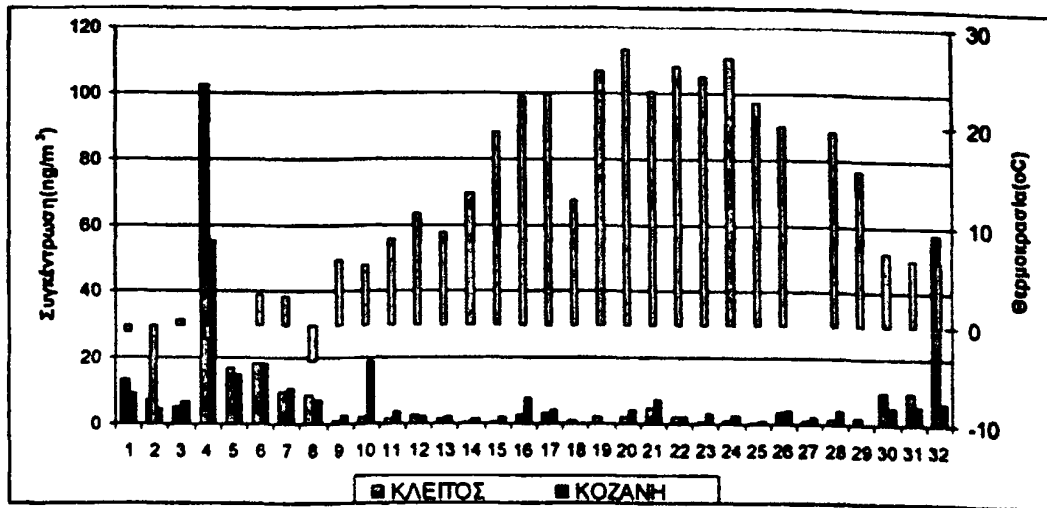
Παρατηρούμε ότι οι τιμές της ολικής συγκέντρωσης των PAHs συσχετίζονται καλά με τις αντίστοιχες τιμές για τα οξειδία του αζώτου, με το διοξείδιο του θείου και του μονοξειδίου του άνθρακα. Θετική συσχέτιση με τα οξειδία και αρνητική με το όζον έχει παρατηρηθεί και αλλού (Muller et al., 1998; Parageorgoroulou et al., 1999). Αυτή αποδίδεται στο δευτερογενή σχηματισμό NO₂ αλλά και στην ετερογενή αντίδραση των PAHs με το O₃, που είναι ιδιαίτερα σημαντική διεργασία απομάκρυνσης των σωματιδιακών PAHs από την ατμόσφαιρα (Grosjean et al., 1983, Alebic-Juretic, et al., 1990, Pitts et al, 1986).

Αρνητική συσχέτιση υπάρχει με τη θερμοκρασία και ηλιακή ακτινοβολία, λόγω ταχύτερης καταστροφής με την αύξηση της ηλιακής ακτινοβολίας (Behymer and Hites, 1988, Kamens et al., 1988). Η αρνητική αυτή συσχέτιση φαίνεται πολύ καλά στα παρακάτω Σχήματα 4.11 και 4.12. Τέλος η αρνητική συσχέτιση με την ταχύτητα του ανέμου (ws) δείχνει τοπικές πηγές εκπομπής (Chaloulakou et al., 2003).

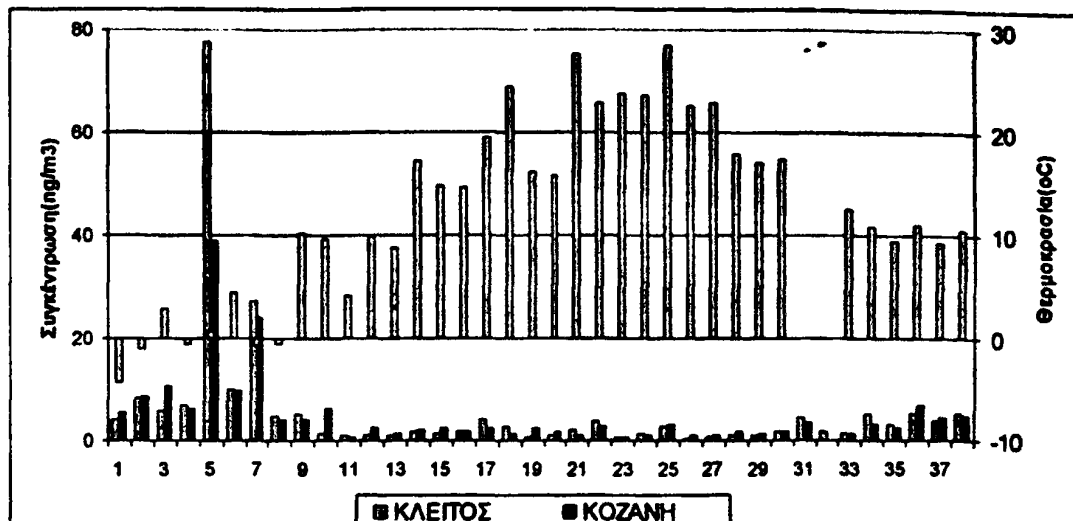
Πίνακας 4.17 Συντελεστές συσχέτισης Σ_{PAH} με μετεωρολογικές παραμέτρους και αέριους ρύπους

	Σ _{PAH} -PM ₁₀		Σ _{PAH} -PM _{2.5}	
	ΚΛΕΙΤΟΣ	ΚΟΖΑΝΗ	ΚΛΕΙΤΟΣ	ΚΟΖΑΝΗ
SO ₂	0.43	0.50	0.68	0.65
NO	0.54	0.21	0.61	0.62
NO ₂	0.50	0.35	0.46	0.44
O ₃	-0.46	-0.24	-0.42	-0.37
CO	0.40	0.49	0.66	0.40
Θερμ.	-0.40	-0.41	-0.52	-0.39
SR	-0.33	-0.24	-0.43	-0.27
Ws	-0.34	-0.19	-0.37	-0.34





Σχήμα 4.11 Μεταβολή του Σ_{ΡΑΗ} στα PM_{2.5} με τη θερμοκρασία

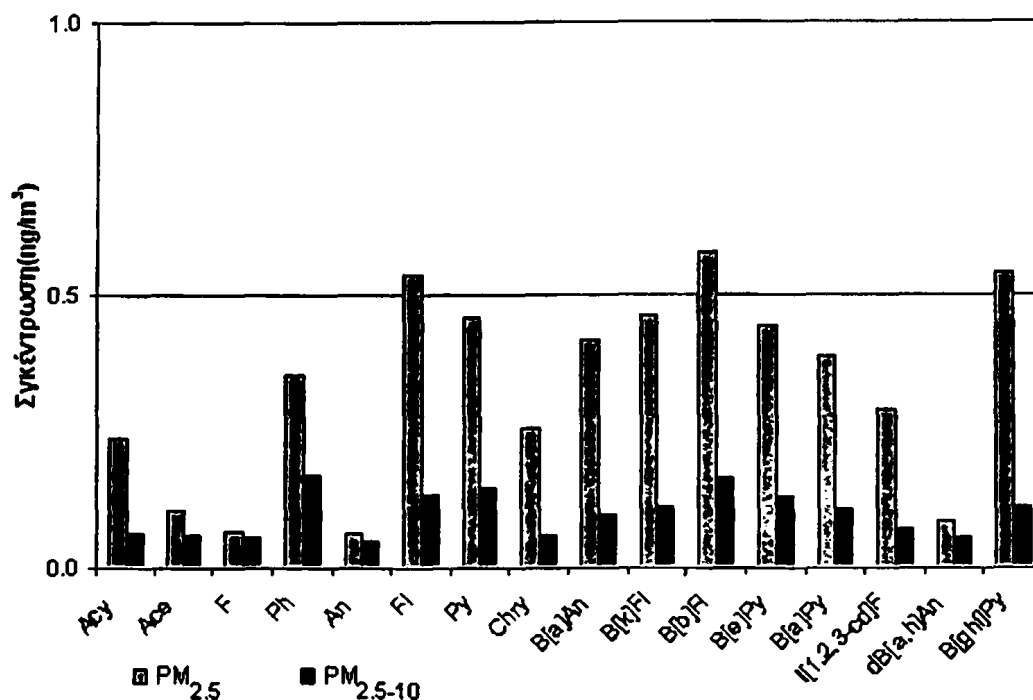


Σχήμα 4.12 Μεταβολή του Σ_{ΡΑΗ} στα PM₁₀ με τη θερμοκρασία

4.4.3 Συσχέτιση των συγκεντρώσεων των PAHs μεταξύ των θέσεων

Ο συντελεστής συσχέτισης (Pearson) των συγκεντρώσεων των προσροφημένων PAHs στα αιωρούμενα, στην Κοζάνη με τον Κλείτο ήταν 0.84 ($P < 0.01$) για τα PM₁₀ και 0.95 ($P < 0.01$) για τα PM_{2.5}. Η πολύ καλή συσχέτιση των PAHs δείχνει πρωτίστως επίδραση των ίδιων πηγών για τις δύο θέσεις αλλά και την επίδραση των τοπικών κλιματικών συνθηκών (Mandis et al., 2005).

4.4.4 Διαχωρισμός των PM_{10}



Σχήμα 4.13 Μέσες συγκεντρώσεις PAHs στα $PM_{2.5}$ και $PM_{2.5-10}$ στην Κοζάνη

Για την Κοζάνη με τη χρήση του διχοτομικού δειγματολήπτη μετρήσαμε τα δύο κλάσματα των εισπνεύσιμων αιωρούμενων, τα $PM_{2.5}$ και τα $PM_{2.5-10}$. Στο Σχήμα 4.13 φαίνονται οι μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις στα δύο κλάσματα. Σε όλους τους PAHs στα $PM_{2.5}$ είχαμε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις με λόγους $PM_{2.5}/PM_{2.5-10}$ από 1.2 μέχρι 4.8. Γενικά υπάρχει αύξηση του λόγου με την αύξηση του μοριακού βάρους των PAHs. Έτσι οι μεγάλοι μοριακού βάρους PAH βρίσκονται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα λεπτόκοκκα σωματίδια ($PM_{2.5}$) από τα χονδρόκοκκα ($PM_{2.5-10}$). Μετρήσεις του ποσοστού των συγκεντρώσεων των PAHs στα $PM_{2.5}$ σε διάφορες περιοχές δίνονται στον Πίνακα 4.18. Σε αυτό τον Πίνακα τα ποσοστά υπολογίζονται διαιρώντας τις συγκεντρώσεις των $PM_{2.5}$ προς το άθροισμα των συγκεντρώσεων $PM_{2.5}$ και $PM_{2.5-10}$.

Οι PAHs παράγονται από πηγές καύσης σε υψηλές θερμοκρασίες και γι' αυτό εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα σε αέρια φάση ή σε λεπτόκοκκα σωματίδια. Μετά την είσοδό τους στην ατμόσφαιρα τα αέρια ψύχονται και μπορεί να συσσωματωθούν ή να προσροφηθούν σε σωματίδια. Αυτές οι διαδικασίες οδηγούν τους PAHs να έχουν μεγαλύτερη συγκέντρωση στα $PM_{2.5}$ (Seinfeld, 1986; Allen et al., 1996).

Η συσχέτιση των PAHs με τα $PM_{2.5-10}$ μπορεί να οφείλεται είτε στην εξάτμιση τους από τα $PM_{2.5}$ και στη συνέχεια προσρόφηση τους στα $PM_{2.5-10}$, είτε με τη συσσωμάτωση



μικρότερων σωματιδίων σε μεγαλύτερα. Η υγρασία της ατμόσφαιρας και τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων (όπως η μορφολογία, η χημική σύσταση) είναι σημαντικοί παράγοντες που επιδρούν στη συσσωμάτωση τους.

Πίνακας 4.18 Ποσοστό των PAHs στα PM_{2.5} σε διάφορες θέσεις

Αναφορά	Α.Δ.	Ποσοστό(PM<2.5μm)(%)			
Παρούσα εργασία		Αστική			
	3	67			
	4	79			
	5	77			
	6	82			
Pierce and Katz,1975c		Προαστιακή	Αστική/αγροτική	Αγροτική	
	5	68-72	54-56	80-84	
	Sheu <i>et al.</i> ,1996		Αστική	Λίμνη	
		3	71-78	62-70	
4		74-82	66-74		
5		73-77	64-68		
	6	64-76	55-68		
Allen <i>et al.</i> ,1996a		Αστική	Αγροτική		
	3	39-49	-		
	4	54-81	52-64		
	5	90-92	39-46		
Vaeck <i>et al.</i> ,1979c		Προαστιακή	Αγροτική	Παραθαλάσσια	
	3		75	80	
	4	87-95	76-85	82-87	
	5	92-96	89-91	91-92	

4.4.5 Διαγνωστικοί λόγοι

Στον Πίνακα 4.19 παρουσιάζονται οι διαγνωστικοί λόγοι για τις δύο θέσεις για όλο το διάστημα και χωριστά για τη θερμή και ψυχρή περίοδο για του PAHs που βρέθηκαν προσροφημένοι στα PM₁₀.

Πίνακας 4.19: Διαγνωστικοί λόγοι των PAHs στα PM₁₀

ΛΟΓΟΠΘΕΣΗ-ΠΕΡΙΟΔΟΣ	ΣΥΝΟΛΙΚΑ		ΨΥΧΡΗ		ΘΕΡΜΗ	
	ΚΟΖΑΝΗ	ΚΛΕΙΤΟΣ	ΚΟΖΑΝΗ	ΚΛΕΙΤΟΣ	ΚΟΖΑΝΗ	ΚΛΕΙΤΟΣ
BFs/B[ghi]Pe	6.08	2.53	9.81	3.23	1.52	1.67
Ipy/(Ipy+B[ghi]Pe)	0.35	0.36	0.36	0.39	0.34	0.32
B[a]An/(B[a]An+Chry)	0.62	0.64	0.61	0.62	0.64	0.65
Fl/(Fl+Py)	0.45	0.48	0.49	0.51	0.40	0.44
B[e]Py/B[a]Py	1.68	1.50	1.46	1.11	1.95	1.94
Σ _{PAH} /Σ _{PAH}	0.83	0.82	0.86	0.87	0.81	0.77

Σ_{PAH}: Fl + Py + B[a]An + Chry + B[e]Py + BFs + B[a]Py + B[ghi]Pe + Ipy

BFs: B[b]Fl + B[k]Fl

Σ_{PAH}: Άθροισμα των συγκεντρώσεων των 16 προσδιοριζόμενων PAHs



Το άθροισμα των PAH που αποδίδονται στις καύσεις (combustion PAH, C_{PAH}) αποτελεί το 81 και 83% της συνολικής συγκέντρωσης των PAH στις θέσεις Κοζάνη και Κλείτο αντιστοίχως. Οι τιμές αυτές βρίσκονται σε συμφωνία με αντίστοιχες που αναφέρονται σε άλλες Ελληνικές πόλεις (Manoli et al., 2002; Parageorgoroulou et al., 1999; Manoli et al., 2004; Mantis et al., 2004).

Ο λόγος FI/(FI + Py) για την ψυχρή περίοδο και στις δυο θέσεις είναι χαρακτηριστικός τιμών για καύση πετρελαίου θέρμανσης. Τη θερμή όμως περίοδο στην Κοζάνη ο λόγος γίνεται 0.40 που είναι χαρακτηριστικός για εκπομπές βενζινοκινητήρων (Rogge et al., 1993), ενισχύοντας την παρατήρηση που έγινε στην παράγραφο 4.4.1 με βάση τις συγκεντρώσεις των PAHs όπως φαίνονται στο Σχήμα 4.10.

Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία (Cretney et al., 1985) ότι τιμές του λόγου BF_s/B[ghi]Pe μεταξύ 0.21 και 0.28 υποδεικνύουν εκπομπές οφειλόμενες στην κυκλοφορία ενώ υψηλότερες τιμές (2.6-14) χαρακτηρίζουν εκπομπές που προέρχονται από καύση άνθρακα /ξυλοκάρβουνου. Στην παρούσα μελέτη οι τιμές του λόγου BF_s/B[ghi]Pe είναι ενδεικτικές των εκπομπών PAHs από καύση άνθρακα /ξυλοκάρβουνου.

Οι λόγοι B[a]An/(B[a]An + Chry) και B[e]Py/B[a]Py είναι χαρακτηριστικοί της ταχύτερης καταστροφής του B[a]An και του B[a]Py σε σχέση με τα σταθερότερα ισομερή Chry και B[e]Py αντίστοιχα. Η μικρότερη τιμή του λόγου B[a]An/(B[a]An + Chry) και η μεγαλύτερη τιμή του λόγου B[e]Py/B[a]Py στην Κοζάνη σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές στον Κλείτο δείχνουν ότι οι πηγές εκπομπής που επηρεάζουν το σταθμό της Κοζάνης βρίσκονται σε μεγαλύτερη απόσταση, απ' ότι οι πηγές που επηρεάζουν το σταθμό του Κλείτους. Τέλος ο λόγος των συγκεντρώσεων των IPy/(IPy + B[ghi]Pe) υποδεικνύει εκπομπές πετρελαιοκίνητων αυτοκινήτων για τις δύο θέσεις (Guoa et al., 2003).

Πίνακας 4.20 Διαγνωστικοί λόγοι των PAHs στα PM_{2.5}

ΛΟΓΟΠΘΕΣΗ- ΠΕΡΙΟΔΟΣ	ΣΥΝΟΛΙΚΑ		ΨΥΧΡΗ		ΘΕΡΜΗ	
	ΚΟΖΑΝΗ	ΚΛΕΙΤΟΣ	ΚΟΖΑΝΗ	ΚΛΕΙΤΟΣ	ΚΟΖΑΝΗ	ΚΛΕΙΤΟΣ
BF _s /B[ghi]Pe	4.52	2.71	8.05	2.90	1.52	2.55
IPy/(IPy+B[ghi]Pe)	0.35	0.36	0.39	0.35	0.31	0.37
B[a]An/(B[a]An+Chry)	0.64	0.66	0.66	0.68	0.63	0.65
FI/(FI+Py)	0.47	0.46	0.50	0.49	0.43	0.43
B[e]Py/B[a]Py	1.87	4.28	1.16	1.21	2.44	6.54
C _{PAH} /Σ _{PAH}	0.81	0.80	0.87	0.85	0.75	0.76

C_{PAH}: FI + Py + B[a]An + Chry + B[e]Py + BF_s + B[a]Py + B[ghi]Pe + IPy

BF_s: B[b]Fl + B[k]Fl

Σ_{PAH}: Άθροισμα των συγκεντρώσεων των 16 προσδιοριζόμενων PAHs



Πίνακας 4.21: Διαγνωστικοί λόγοι των PAHs στα PM_{2.5} και PM_{2.5-10} στην Κοζάνη

ΛΟΓΟΠΘΕΣΗ- ΠΕΡΙΟΔΟΣ	ΣΥΝΟΛΙΚΑ		ΨΥΧΡΗ		ΘΕΡΜΗ	
	PM _{2.5}	PM _{2.5-10}	PM _{2.5}	PM _{2.5-10}	PM _{2.5}	PM _{2.5-10}
BFs/B[ghi]Pe	4.84	3.73	8.39	3.24	1.36	4.14
Ipy/(Ipy+B[ghi]Pe)	0.35	0.34	0.37	0.34	0.31	0.32
B[a]An/(B[a]An+Chry)	0.64	0.62	0.64	0.61	0.64	0.61
Fl/(Fl+Py)	0.46	0.43	0.50	0.46	0.43	0.39
B[e]Py/B[a]Py	1.74	3.12	1.30	2.36	2.16	4.40
C _{PAH} /Σ _{PAH}	0.91	0.83	0.93	0.85	0.90	0.83

C_{PAH}: Fl + Py + B[a]An + Chry + B[e]Py + BFs + B[a]Py + B[ghi]Pe + IPy

BFs: B[b]Fl + B[k]Fl

Σ_{PAH}: Άθροισμα των συγκεντρώσεων των 16 προσδιοριζόμενων PAHs

Στον Πίνακα 4.20 δίνονται οι διαγνωστικοί λόγοι για τις δύο θέσεις για όλο το διάστημα και χωριστά για τη θερμή και ψυχρή περίοδο για του PAHs που βρέθηκαν στα PM_{2.5}, ενώ στον Πίνακα 4.21 οι διαγνωστικοί λόγοι για τα PM_{2.5} και PM_{2.5-10} στην Κοζάνη. Σε όλους τους Πίνακες τα δεδομένα αναφέρονται μόνο σε περιπτώσεις που έχουμε μέτρηση την ίδια μέρα στις δύο θέσεις (Πίνακας 4.19 και 4.20), ή όταν έχουμε και τα δύο κοκκομετρικά κλάσματα (Πίνακας 4.21).

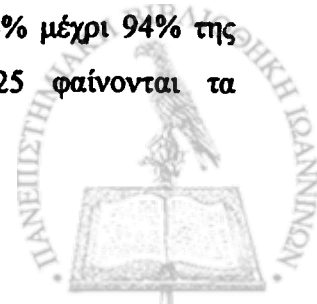
Από τους παραπάνω Πίνακες παρατηρούνται οι ίδιες τιμές των λόγων με αυτούς για τα PM₁₀. Οι μικρές διαφορές που υπάρχουν, μπορεί να οφείλονται στο διαφορετικό πλήθος των μετρήσεων και δεν μεταβάλλουν την εκτίμηση για την προέλευση των PAHs.

4.4.6 Παραγοντική ανάλυση (Factor analysis, FA)

Οι μέσες ημερήσιες τιμές των οποίων τα συνοπτικά στατιστικά στοιχεία φαίνονται στους Πίνακα 4.12 και 4.13 αναλύθηκαν επίσης με την τεχνική της παραγοντικής ανάλυσης.

Ο δείκτης των Kaiser-Meyer-Olkin είναι ένα μέγεθος σχετικό των συντελεστών συσχέτισης με τιμές μεγαλύτερες από 0.6 (Kaiser, 1970) δείχνει καταλληλότητα των δεδομένων να αναλυθούν με την FA. Στην περίπτωση των δεδομένων μας η τιμή του ήταν από 0.69 μέχρι 0.82 και μας επιτρέπει να συνεχίσουμε την ανάλυση.

Η μέθοδος εξαγωγής που χρησιμοποιήθηκε είναι η PCA με μέθοδο περιστροφής την Varimax με κανονικοποίηση κατά Kaiser (Kaiser, 1958), η οποία προσπαθεί να ελαχιστοποιήσει τον αριθμό των μεταβλητών που έχουν μεγάλες επιβαρύνσεις για κάθε παράγοντα. Παράγοντες με ιδιοτιμές μεγαλύτερες της μονάδας εξήχθηκαν (Jolliffe, 1986) και τα συνολικά ποσοστά της εξηγούμενης διακύμανσης ήταν από 84% μέχρι 94% της συνολικής διακύμανσης των δειγμάτων. Στους Πίνακες 4.22-4.25 φαίνονται τα



αποτελέσματα της παραγοντικής ανάλυσης σε κάθε περίπτωση δηλαδή για τον Κλείτο στα PM_{2.5} και PM₁₀ και την Κοζάνη στα PM_{2.5} και PM_{2.5-10}. Στους Πίνακες που ακολουθούν φαίνονται με έντονα γράμματα οι συντελεστές συσχέτισης του κάθε παράγοντα με τα στοιχεία όταν η απόλυτη τιμή του είναι μεγαλύτερη από 0.6 .

Πίνακας 4.22 Αποτελέσματα ανάλυσης παραγόντων (FA) για τα PM_{2.5} στον Κλείτο

	1	2
Ph	0.95	0.24
An	0.96	0.25
Fl	0.96	0.26
Py	0.96	0.27
Chry	0.89	0.42
B[a]An	0.87	0.48
B[k]Fl	0.66	0.70
B[b]Fl	0.62	0.74
B[e]Py	0.23	0.65
B[a]Py	0.39	0.85
Ipy	0.03	0.98
dB[a,h]An	0.13	0.38
B[ghi]Pe	0.51	0.83
Ιδιοτιμή	9.4	1.8
%	50	36
διακύμανση		
KMO	0.82	
Πιθανή πηγή	Καύση κάρβουνου, πετρέλαιο θέρμανσης, πετρελαιοκίνητα	αυτοκίνητα

Πίνακας 4.23 Αποτελέσματα ανάλυσης παραγόντων (FA) για τα PM₁₀ στον Κλείτο

	1	2
Ph	0.14	0.98
An	0.17	0.98
Fl	0.38	0.92
Py	0.48	0.86
Chry	0.85	0.51
B[a]An	0.78	0.62
B[k]Fl	0.20	0.80
B[b]Fl	0.96	0.23
B[e]Py	0.88	0.31
B[a]Py	0.99	0.10
Ipy	0.94	0.33
dB[a,h]An	0.91	0.15
B[ghi]Pe	0.94	0.34
Ιδιοτιμή	9.8	2.5



% διακύμανση ΚΜΟ	54	40
	0.77	
Πιθανή πηγή	Πετρέλαιο θέρμανσης, αυτοκίνητα	Καύση κάρβουνου, πετρελαιοκίνητα

Πίνακας 4.24 Αποτελέσματα ανάλυσης παραγόντων (FA) για τα PM_{2.5} στην Κοζάνη

	1	2
Acy	0.06	0.71
Ace	0.17	0.81
F	0.18	0.87
Ph	0.06	0.98
An	0.23	0.96
Fl	0.30	0.94
Py	0.39	0.91
Chry	0.91	0.34
B[a]An	0.86	0.47
B[k]Fl	0.96	0.14
B[b]Fl	0.92	0.27
B[e]Py	0.80	0.11
B[a]Py	0.97	0.18
Ipy	0.98	0.17
dB[a,h]An	0.65	0.07
B[ghi]Pe	0.97	0.14
Ιδιοτιμή %	9.9	3.8
διακύμανση ΚΜΟ	62	23
Πιθανή πηγή	Αυτοκίνητα, πετρέλαιο θέρμανσης	Καύση κάρβουνου

Πίνακας 4.25 Αποτελέσματα ανάλυσης παραγόντων (FA) για τα PM_{2.5-10} στην Κοζάνη

	1	2	3
Acy	0.68	0.10	0.48
Ace	0.73	0.07	0.01
F	0.91	0.17	0.11
Ph	0.94	0.00	-0.07
An	0.97	0.04	-0.03
Fl	0.97	0.15	0.12
Py	0.95	0.20	0.19
Chry	0.44	0.80	0.22
B[a]An	0.61	0.67	0.28
B[k]Fl	0.10	0.89	0.20
B[b]Fl	0.15	0.96	0.03



B[e]Py	0.08	0.09	0.93
B[a]Py	0.05	0.65	-0.01
IPy	0.07	0.95	0.00
dB[a,h]An	-0.12	0.83	-0.40
B[ghi]Pe	0.12	0.93	0.15
Ιδιοτιμή	8.0	4.2	1.3
%	50	26	8
διακύμανση ΚΜΟ	0.75		
Πιθανή πηγή	Καύση κάρβουνου	Αυτοκίνητα, πετρέλαιο θέρμανσης	

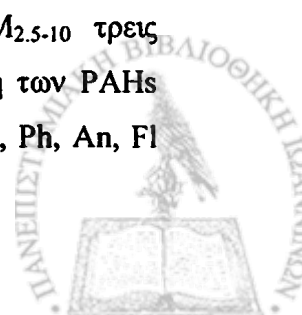
Για τον Κλείτο τα στοιχεία Naphthalene, Acenaphthene, Fluorene και Acenaphthylene παραλήφθηκαν από την παραγοντική ανάλυση γιατί έδιναν για το δείκτη ΚΜΟ μικρές τιμές, καθιστώντας τα στοιχεία ακατάλληλα για επεξεργασία με παραγοντική ανάλυση. Αιτία για αυτό είναι ίσως, επειδή αυτά είναι τα πιο πτητικά έχοντας σε μεγάλο ποσοστό, στον Κλείτο συγκεντρώσεις κάτω από το όριο ανίχνευσής τους.

Για τα $PM_{2.5}$ στον Κλείτο δυο παράγοντες εξήχθησαν που εξηγούν κατά 50% και 36% τη συνολική διακύμανση των PAHs. Ο πρώτος παράγοντας είχε μεγάλη συσχέτιση (>0.87) με τους Ph, An, Fl, Py, Chry, B[a]An και μικρότερη με τους B[b]Fl (0.66) και B[k]Fl (0.62). Ο δεύτερος παράγοντας έχει μεγάλη συσχέτιση (>0.83) με τα B[a]Py, IPy και B[ghi]Pe ενώ είχε μικρότερη συσχέτιση με τα B[b]Fl (0.74) και B[k]Fl (0.70) και B[e]Py (0.65).

Για τα PM_{10} στον Κλείτο δύο παράγοντες εξηγούν κατά 54% και 40% τη συνολική διακύμανση των PAHs. Ο πρώτος παράγοντας είχε μεγάλη συσχέτιση (>0.78) Chry, B[a]An, B[b]Fl, B[e]Py, B[a]Py, IPy, D[ah]An και B[ghi]Pe ενώ ο δεύτερος παράγοντας έχει μεγάλη συσχέτιση (>0.80) Ph, An, Fl, Py και B[k]Fl ενώ είχε μικρότερη συσχέτιση με τα Chry (0.51) και B[a]An (0.62).

Στην Κοζάνη συμπεριλήφθησαν όλα τα στοιχεία εκτός του Naphthalene συντελεστές ΚΜΟ 0.81 για τα $PM_{2.5}$ και 0.75 για τα $PM_{2.5-10}$. Έτσι από την επεξεργασία των συγκεντρώσεων των PAHs στα $PM_{2.5}$ με παραγοντική ανάλυση δύο παράγοντες που εξηγούν κατά 62% και 23% τη συνολική διακύμανση των PAHs εξήχθησαν. Ο πρώτος παράγοντας είχε μεγάλη συσχέτιση (>0.80) με τους Chry, B[a]An, B[b]Fl, B[k]Fl, B[e]Py, B[a]Py, IPy και B[ghi]Pe ενώ είχε μικρότερη συσχέτιση με το D[ah]An (0.65). Ο δεύτερος παράγοντας είχε μεγάλη συσχέτιση (>0.71) με τους Acy, Ace, F, Ph, An, Fl και το Py.

Τέλος από την επεξεργασία των συγκεντρώσεων των PAHs στα $PM_{2.5-10}$ τρεις παράγοντες που εξηγούν κατά 50%, 26% και 8% τη συνολική διακύμανση των PAHs εξήχθησαν. Ο πρώτος παράγοντας είχε μεγάλη συσχέτιση (>0.91) με τους F, Ph, An, Fl



και το Py και μικρότερη συσχέτιση με το Acy(0.68), Ace(0.73) και B[a]An(0.61). Ο τρίτος παράγοντας είχε μεγάλη συσχέτιση μόνο με το B[e]Py(0.93).

Από τη βιβλιογραφία, το B[ghi]Pe αποτελεί δείκτη εκπομπής αυτοκινήτων (Harrison et al., 1996), το B[k]F δείχνει εκπομπές πετρελαιοκίνητων (Venkataraman et al., 1994) ενώ IPy δείχνει εκπομπές πετρελαιοκίνητων αλλά και βενζινοκίνητων αυτοκινήτων (Larsen and Baker, 2003). Τα B[a]An, B[k]Fl, B[b]Fl, and B[a]Py, αποτελούν δείκτες για τις εκπομπές από την καύση του πετρελαίου θέρμανσης (Larsen and Baker, 2003; Harrison et al., 1996). Τέλος τα στοιχεία Ph, Fl και Py αποδίδονται στην καύση του κάρβουνου (Kulkarni and Venkataraman, 2000) ενώ το Py χρησιμοποιείται συχνά ως δείκτης εκπομπών για την καύση του κάρβουνου (Simcik et al., 1999). Ένας συνοπτικός Πίνακας των ενδεικτικών PAHs σε σχέση των πηγών εκπομπής τους είναι ο Πίνακας 4.26 που ακολουθεί.

Πίνακας 4.26 Ενδεικτικοί PAHs διαφόρων πηγών

Κατηγορία πηγών	Πηγές	Ομάδα επικρατέστερων PAHs	Αναφορές
Αυτοκίνητα	Εκπομπές βενζινοκίνητων	Fl, Chry, IPy, B[ghi]Pe, Cyc, Cor	[1,2,3,4,7]
	Εκπομπές πετρελαιοκίνητων	B[ghi]Pe, B[k]F	[5,6]
	Σκόνη δρόμου	Ph, FL, Py	[7]
Μόνιμες πηγές	Βιομηχανία χάλυβα	B[a]Py, B[a]An, Py, B[e]Py, Cor, Cyc	[1]
	Τσιμέντο	Acn, Ace, An	[1]
Πηγές καύσης	Ενεργειακά φυτά	Cyc, D[ah]An	[1]
	Αποτέφρωση	Py, Ph, Fl, IPy, Chry	[1,2]
	Ατελής καύση και πυρόλυση των καυσίμων	F, Py, B[ghi]Pe, IPy	[3]
	Πηγές καύσης	Np, Ace, Acn, Fl, Ph, An	[4]
	Πετρέλαιο θέρμανσης	Py, Chry, Fl, B[a]Py, Cyc	[1,2]
		B[a]An, B[k]Fl, B[b]Fl, B[a]Py	[8]
	Καυσόξυλα	B[a]Py, Fl	[2]
	Καύση δάσους	B[b]Fl, B[k]Fl, B[a]Py, IPy	[9]
Καύση κάρβουνου	Ph, Fl, Py	[2,10]	

Αναφορές: [1] Yang et al. (1998), [2] Kulkarni and Venkataraman (2000), [3] Ho et al. (2002), [4] Park et al. (2002), [5] Venkataraman et al., 1994, [6] Larsen and Baker, 2003, [7] Caricchia et al. (1999), [8] Harrison et al., 1996, [8] Sergey et al. (2005) και [10] Simcik et al., 1999.

Λαμβάνοντας υπ' όψιν τις τοπικές πηγές ρύπανσης και με βάση τον παραπάνω Πίνακα για την Κοζάνη και τον Κλείτο αναγνωρίστηκαν οι πηγές των PAHs που φαίνονται στους παρακάτω Πίνακες 4.27 και 4.28. Στην περίπτωση όμως των PM_{2.5-10} στην Κοζάνη ο τρίτος παράγοντας που εξηγεί το 8% της συνολικής διακύμανσης των συγκεντρώσεων σχετίζεται μόνο με το B[e]Py με συντελεστή συσχέτισης 0.93 και δεν μπορεί να αποδοθεί



σε καμιά πηγή. Παραπέρα διερεύνηση ίσως να μπορούσε να ταυτοποιήσει τον συγκεκριμένο παράγοντα με πηγές εκπομπής.

Πίνακας 4.27 Αποτελέσματα ανάλυσης παραγόντων των συγκεντρώσεων PAHs στον Κλείτο

PM _{2.5} ΚΛΕΙΤΟΣ				PM ₁₀ ΚΛΕΙΤΟΣ			
Καύση κάρβουνου, πετρέλαιο θέρμανσης		αυτοκίνητα		Πετρέλαιο θέρμανσης, αυτοκίνητα		Καύση κάρβουνου, πετρελαιοκίνητα	
Ph	0.95	B[k]Fl	0.70	Chry	0.85	Ph	0.98
An	0.96	B[b]Fl	0.74	B[a]An	0.78	An	0.98
Fl	0.96	B[e]Py	0.65	B[b]Fl	0.96	Fl	0.92
Py	0.96	B[a]Py	0.85	B[e]Py	0.88	Py	0.86
Chry	0.89	IPy	0.98	B[a]Py	0.99	Chry	0.51
B[a]An	0.87	B[ghi]Pe	0.83	IPy	0.94	B[a]An	0.62
B[k]Fl	0.66			dB[a,h]An	0.91	B[k]Fl	0.80
B[b]Fl	0.62			B[ghi]Pe	0.94		
50%		36%		54%		40%	

Πίνακας 4.28 Αποτελέσματα ανάλυσης παραγόντων των συγκεντρώσεων PAHs στην Κοζάνη

PM _{2.5} KOZANH				PM _{2.5-10} KOZANH					
Αυτοκίνητα, πετρέλαιο θέρμανσης		Καύση κάρβουνου		Καύση κάρβουνου		Αυτοκίνητα, πετρέλαιο θέρμανσης			
Acy	0.71	Chry	0.91	Acy	0.68	Chry	0.80	B[e]Py	0.93
Ace	0.81	B[a]An	0.86	Ace	0.73	B[a]An	0.67		
F	0.87	B[k]Fl	0.96	F	0.91	B[k]Fl	0.89		
Ph	0.98	B[b]Fl	0.92	Ph	0.94	B[b]Fl	0.96		
An	0.96	B[e]Py	0.80	An	0.97	B[a]Py	0.65		
Fl	0.94	B[a]Py	0.97	Fl	0.97	IPy	0.95		
Py	0.91	IPy	0.98	Py	0.95	dB[a,h]An	0.83		
		dB[a,h]An	0.65	B[a]An	0.61	B[ghi]Pe	0.93		
		B[ghi]Pe	0.97						
62%		23%		50%		26%		8%	

4.4.7 Ταυτοποίηση – ποσοστά των πηγών εκπομπής με το μοντέλο αποδέκτη APCA

Η εφαρμογή του μοντέλου αποδέκτη APCA ποσοτικοποιεί τα αποτελέσματα της παραγοντικής ανάλυσης. Επειδή η μέθοδος αυτή απορρίπτει αρνητικούς συντελεστές συσχέτισης οδηγεί σε ποσοστά μεγαλύτερα από τα πραγματικά (Miller et al., 2002; Harrison et al., 1996). Ωστόσο οι παράγοντες στα δεδομένα μας είχαν μικρές αρνητικές τιμές στις περισσότερες περιπτώσεις, με εξαίρεση τα PM₁₀ στον Κλείτο, όπου είχαμε κατά



5% τουλάχιστον υπερεκτίμηση του ποσοστού συνεισφοράς των πηγών. Στον Πίνακα 4.29 δίνονται τα αποτελέσματα της εφαρμογή του μοντέλου στις δυο θέσεις.

Έτσι για την Κοζάνη η καύση του κάρβουνου συνεισφέρει στις συγκεντρώσεις των PAHs που είναι προσροφημένοι στα $PM_{2.5}$ και $PM_{2.5-10}$ κατά 40%. Τα αυτοκίνητα και το πετρέλαιο θέρμανσης αντίστοιχα συνεισφέρουν κατά 54% στα $PM_{2.5}$ και 36% στα $PM_{2.5-10}$.

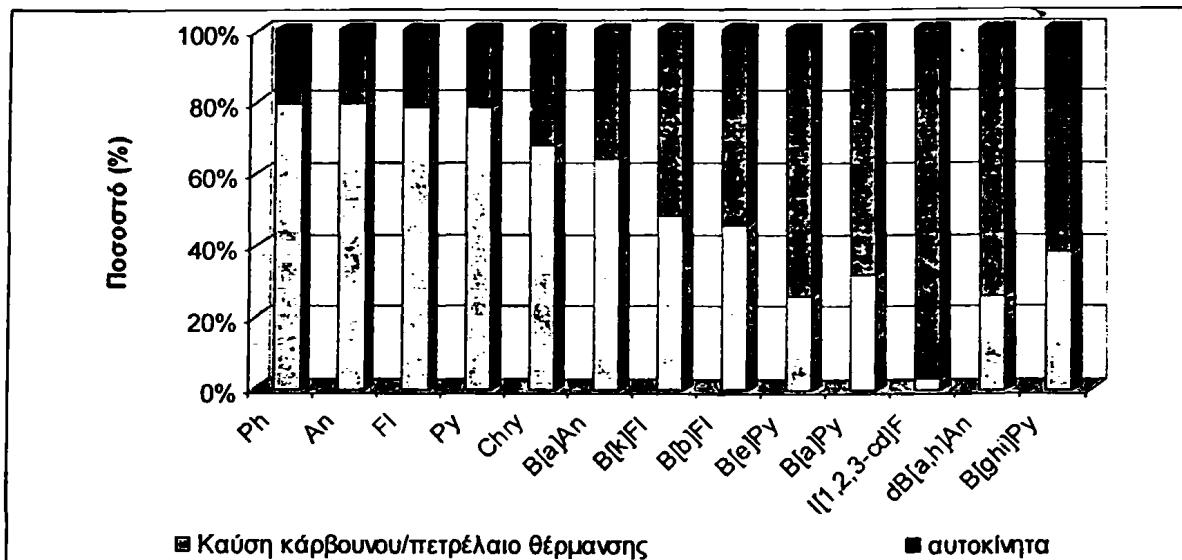
Για τον Κλείτο στις συγκεντρώσεις των PAHs που είναι προσροφημένοι στα $PM_{2.5}$, η καύση του κάρβουνου και του πετρελαίου συνεισφέρουν κατά 63% ενώ τα αυτοκίνητα συνεισφέρουν κατά 35%. Για τα PM_{10} το πετρέλαιο θέρμανσης και τα αυτοκίνητα συνεισφέρουν σε ποσοστό 51% και το κάρβουνο με τα πετρελαιοκίνητα αυτοκίνητα σε ποσοστό 54%.

Πίνακας .4.29. Ποσοστά συμμετοχής των πηγών στις ολικές συγκεντρώσεις των PAHs

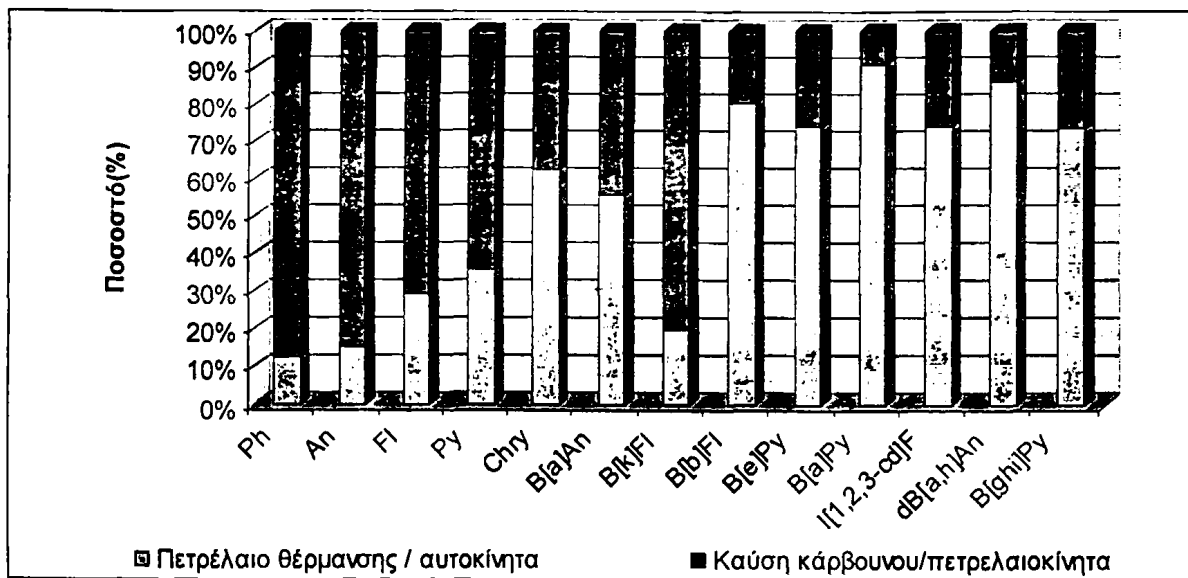
ΚΛΕΙΤΟΣ		ΚΟΖΑΝΗ	
$PM_{2.5}$		$PM_{2.5}$	
Καύση κάρβουνου/πετρέλαιο θέρμανσης	63%	Αυτοκίνητα, πετρέλαιο θέρμανσης	54%
Αυτοκίνητα	35%	Καύση κάρβουνου	40%
PM_{10}		$PM_{2.5-10}$	
Πετρέλαιο θέρμανσης, αυτοκίνητα	51%	Καύση κάρβουνου	40%
Καύση κάρβουνου, πετρελαιοκίνητα	54%	Αυτοκίνητα, πετρέλαιο θέρμανσης	36%
		-	12%

Στα παρακάτω Σχήματα δίνονται τα ποσοστά συνεισφοράς των πηγών σε κάθε PAHs. Από αυτά παρατηρούμε ότι το κάρβουνο συνεισφέρει σε μεγαλύτερο ποσοστό στις συγκεντρώσεις των μικρού μοριακού βάρους PAHs ενώ η καύση πετρελαίου θέρμανσης και τα αυτοκίνητα συνεισφέρουν σε μεγαλύτερο ποσοστό στις συγκεντρώσεις των μεγάλου μοριακού βάρους PAHs.





Σχήμα 4.14 Ποσοστά συμμετοχής των PAHs σύμφωνα με το μοντέλο APCA για τα PM_{2.5} στον Κλείτο



Σχήμα 4.15 Ποσοστά συμμετοχής των PAHs σύμφωνα με το μοντέλο APCA για τα PM₁₀ στον Κλείτο



4.4.8 Παραγοντική ανάλυση – Μοντέλο αποδέκτη τη θερμή και ψυχρή περίοδο

Όπως δείχθηκε στις προηγούμενες παραγράφους οι συγκεντρώσεις των σωματιδιακών PAHs παρουσιάζουν σημαντική εποχική μεταβολή, με πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις τη θερμή περίοδο σε σχέση με την ψυχρή. Γι' αυτό το υπολογίσαμε με βάση το μοντέλο αποδέκτη APCA, τη συμμετοχή των πηγών των PAHs στις συνολικές συγκεντρώσεις τους για θερμή και ψυχρή περίοδο. Ως ψυχρή περίοδος είναι από 15 Οκτώβρη μέχρι 15 Απρίλη και θερμή από 15 Απρίλη μέχρι 15 Οκτώβρη. Στους Πίνακες 4.30 και 4.31 φαίνονται οι πηγές που αναγνωρίστηκαν, μαζί με τα στοιχεία που είχαν μεγάλη συσχέτιση με τον κάθε παράγοντα τη θερμή περίοδο, στον Κλείτο και την Κοζάνη αντίστοιχα. Στον Πίνακα 4.32 δίνονται τα ποσοστά συμμετοχής των πηγών αυτών βάση του μοντέλου αποδέκτη APCA.

Από αυτούς φαίνεται ότι τη θερμή περίοδο έχουμε μεγάλο ποσοστό (20-40%) των συγκεντρώσεων των PAHs που δεν μπορεί να ταυτοποιηθεί με κάποια πηγή τους παρόλο που οι παράγοντες που αναγνωρίστηκαν στην παραγοντική ανάλυση εξηγούν σε μεγάλο ποσοστό την διακύμανση των συγκεντρώσεων των PAHs. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στους διαφορετικούς χρόνους ζωής των PAHs. Επίσης τη θερμή περίοδο εμφανίζεται παράγοντας με ποσοστό 21% που αποδίδεται στα βενζινοκίνητα και είναι σε συμφωνία με τους διαγνωστικούς λόγους και την χωρική μεταβολή των συγκεντρώσεων των PAHs τη θερμή περίοδο.

Πίνακας 4.30 Αποτελέσματα ανάλυσης παραγόντων των συγκεντρώσεων PAHs στον Κλείτο τη θερμή περίοδο

PM _{2,5} ΚΛΕΙΤΟΣ				PM ₁₀ ΚΛΕΙΤΟΣ					
Αυτοκίνητα/Καύση κάρβουνου		Πετρέλαιο Θέρμανσης		Καύση κάρβουνου		Πετρέλαιο θέρμανσης / αυτοκίνητα		Καύση κάρβουνου	
An	0,86	B[k]Fl	0,83	Ph	0,96	Chry	0,98	Ph	0,97
Fl	0,65	B[b]Fl	0,85	Fl	0,73	B[a]An	0,96	An	0,91
Py	0,53	B[e]Py	0,53	Py	0,80	B[k]Fl	0,99	Fl	0,97
Chry	0,81	B[a]Py	0,83			B[b]Fl	0,97	Py	0,95
B[a]An	0,73					B[a]Py	0,98	B[e]Py	0,66
IPy	0,88					IPy	0,98		
dB[a,h]An	0,95					dB[a,h]An	0,95		
B[ghi]Pe	0,78					B[ghi]Pe	0,99		
	28		33		19		44		21



Πίνακας 4.31 Αποτελέσματα ανάλυσης παραγόντων των συγκεντρώσεων PAHs στην Κοζάνη τη θερμή περίοδο

PM _{2.5} KOZANH			PM _{2.5-10} KOZANH		
Καύση κάρβουνου / αυτοκίνητα	Βενζινοκίνητα	Καύση κάρβουνου	Αυτοκίνητα / πετρέλαιο θέρμανσης	Καύση κάρβουνου	
Py	0,62	Chry	0,83	Ph	0,89
B[a]An	0,54	B[a]An	0,75	An	0,87
B[k]Fl	0,86	IPy	0,87	Fl	0,91
B[b]Fl	0,90	dB[a,h]An	0,88	Py	0,55
B[a]Py	0,58			B[e]Py	0,65
B[ghi]Pe	0,70			B[a]Py	0,67
				IPy	0,96
				dB[a,h]An	0,98
				B[ghi]Pe	0,95
	27	21	12	52	15

Πίνακας 4.32. Ποσοστά συμμετοχής των πηγών στις ολικές συγκεντρώσεις των PAHs με βάση τις συγκεντρώσεις των PAHs τη θερμή περίοδο

ΚΛΕΙΤΟΣ		ΚΟΖΑΝΗ	
PM _{2.5}		PM _{2.5}	
Αυτοκίνητα/Καύση κάρβουνου	28%	Καύση κάρβουνου / αυτοκίνητα	27%
Πετρ. Θέρμανσης	33%	Βενζινοκίνητα	21%
Καύση κάρβουνου	19%	Καύση κάρβουνου	12%
PM ₁₀		PM _{2.5-10}	
Πετρέλαιο θέρμανσης / αυτοκίνητα	44%	Αυτοκίνητα / πετρέλαιο θέρμανσης	52%
Καύση κάρβουνου	21%	Καύση κάρβουνου	15%

Για την ψυχρή περίοδο οι πηγές που αναγνωρίστηκαν, μαζί με τα στοιχεία που είχαν μεγάλη συσχέτιση με τον κάθε παράγοντα, φαίνονται στους Πίνακες 4.33 και 4.34, στον Κλείτο και την Κοζάνη αντίστοιχα. Στον Πίνακα 4.35 δίνονται τα ποσοστά συμμετοχής των πηγών αυτών στις συγκεντρώσεις των PAHs κατά την ψυχρή περίοδο. Από αυτόν φαίνεται ότι το μοντέλο αποδέκτη APCA αποδίδει σχεδόν τα ίδια ποσοστά με αυτά ολόκληρης της περιόδου (Πίνακας 4.29).

Ο παράγοντας που δεν μπόρεσε να ταυτοποιηθεί με κάποια πηγή για τις συγκεντρώσεις των PAHs στα PM_{2.5-10} εμφανίζεται μόνο στην ψυχρή περίοδο με το ίδιο ποσοστό.



Πίνακας 4.33 Αποτελέσματα ανάλυσης παραγόντων των συγκεντρώσεων PAHs στον Κλειτό την ψυχρή περίοδο

PM _{2,5} ΚΛΕΙΤΟΣ			PM ₁₀ ΚΛΕΙΤΟΣ		
Ατοκίνητα/Καύση κάρβουνου	Πετρέλαιο θέρμανσης	Καύση κάρβουνου	Πετρέλαιο θέρμανσης / αυτοκίνητα	Καύση κάρβουνου	
An	0,86	B[k]Fl	0,83	Ph	0,96
Fl	0,65	B[b]Fl	0,85	Fl	0,73
Py	0,53	B[e]Py	0,53	Py	0,80
Chry	0,81	B[a]Py	0,83	Chry	0,87
B[a]An	0,73			B[a]An	0,79
IPy	0,88			B[b]Fl	0,98
dB[a,h]An	0,95			B[e]Py	0,92
B[ghi]Pe	0,78			B[a]Py	1,00
				IPy	0,96
				dB[a,h]An	0,96
				B[ghi]Pe	0,95
	27	22	28	50	53

Πίνακας 4.34 Αποτελέσματα ανάλυσης παραγόντων των συγκεντρώσεων PAHs στην Κοζάνη την ψυχρή περίοδο

PM _{2,5} ΚΟΖΑΝΗ		PM _{2,5-10} ΚΟΖΑΝΗ							
πετρέλαιο θέρμανσης / αυτοκίνητα	καύση κάρβουνου	αυτοκίνητα / πετρέλαιο θέρμανσης	Καύση κάρβουνου	-					
Chry	0,89	Ph	0,99	Chry	0,84	Ph	0,98	dB[a,h]An	0,92
B[a]An	0,83	An	0,98	B[a]An	0,78	An	0,97		
B[k]Fl	0,95	Fl	0,97	B[k]Fl	0,95	Fl	0,95		
B[b]Fl	0,91	Py	0,94	B[b]Fl	0,92	Py	0,91		
B[e]Py	0,84	B[a]An	0,52	B[e]Py	0,68	B[a]An	0,58		
B[a]Py	0,96			B[a]Py	0,92				
IPy	0,96			IPy	0,93				
dB[a,h]An	0,86			B[ghi]Pe	0,93				
B[ghi]Pe	0,70								
	47	37		37		46		5	

Πίνακας 4.35. Ποσοστά συμμετοχής των πηγών στις ολικές συγκεντρώσεις των PAHs με βάση τις συγκεντρώσεις των PAHs τη θερμή περίοδο

ΚΛΕΙΤΟΣ		ΚΟΖΑΝΗ	
PM_{2,5}		PM_{2,5}	
Αυτοκίνητα/Καύση κάρβουνου	27%	Πετρέλαιο θέρμανσης / αυτοκίνητα	47%
Πετρέλαιο θέρμανσης	22%	Καύση κάρβουνου	37%
Καύση κάρβουνου	28%		
PM₁₀		PM_{2,5-10}	
Πετρέλαιο θέρμανσης / αυτοκίνητα	50%	Αυτοκίνητα / πετρέλαιο θέρμανσης	37%
Καύση κάρβουνου	53%	Καύση κάρβουνου	46%
		-	5%



4.4.9 Προσδιορισμός δείκτη καρκινογένεσης

Οι PAHs παρουσιάζουν σημαντική χωρική και χρονική ομοιότητα μεταξύ τους. Βασισμένος σε αυτή την ομοιότητα και σε επιδημιολογικές έρευνες ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (ΠΟΥ) πρότεινε το B[a]Py ως δείκτη καρκινογένεσης. Σε αυτή την εργασία η μέση συγκέντρωση του B[a]Py για την Κοζάνη βρέθηκε 0.57 ng/m^3 ενώ για το Κλείτο 0.58 ng/m^3 στα PM_{10} , που είναι συγκρίσιμες με αυτές που βρέθηκαν στην Αθήνα (Mantis et al., 2004) ενώ στην Θεσσαλονίκη (Σχήμα 4.18) βρέθηκαν πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις (Kavouras et al., 1999).

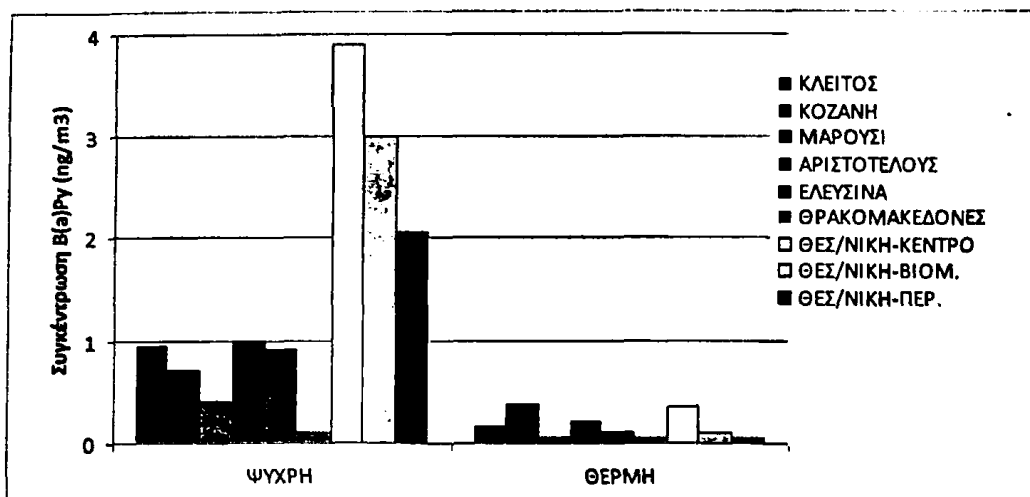
Το B[a]Py είναι από τις πιο ισχυρά μεταλλαξιογόνες ουσίες και συχνά χρησιμοποιείται ως δείκτης για τον υπολογισμό της συνολικής καρκινογένεσης από τους PAHs. Ωστόσο, το B[a]Py μπορεί πολύ εύκολα να διασπαστεί με την παρουσία φωτός και οξειδωτικών (Muller et al., 1998). Εξαιτίας της διάσπασής του το B[a]Py δεν μπορεί μόνο του να χρησιμοποιηθεί ως καλός δείκτης της συνολικής καρκινικότητας των PAHs. Έτσι για τον καλύτερο προσδιορισμό της καρκινογένεσης εξαιτίας όλων των PAHs στα αιωρούμενα σωματίδια, χρησιμοποιείται ο δείκτης ισοδύναμης καρκινογένεσης του B[a]Py ο BaPE (Cecinato et al., 1998) που υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\text{BaPE} = \text{B[a]An} * 0.06 + \text{BFs} * 0.07 + \text{BaPy} + \text{IPy} * 0.08 + \text{DB[ah]An} * 0.6$$

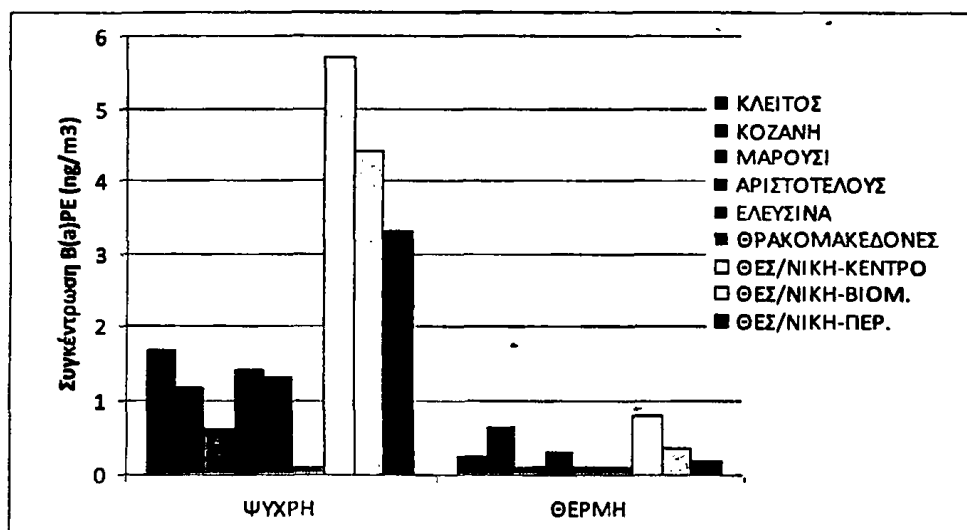
Όπου BFs είναι το άθροισμα όλων των ισομερών του βενζοφλουορανθαίνου.

Ο δείκτης BaPE προσπαθεί να παραμετροποιήσει τον κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία που οφείλεται στην έκθεση στους PAHs και υπολογίζεται πολλαπλασιάζοντας τις συγκεντρώσεις των PAHs, με συντελεστές που υπολογίσθηκαν από εργαστηριακές μελέτες. Οι μέσες ετήσιες τιμές του BaPE βρέθηκαν στα PM_{10} 0.96 ngm^{-3} και 0.95 ngm^{-3} στον Κλείτο και την Κοζάνη αντίστοιχα ενώ για τα $\text{PM}_{2.5}$ 0.48 ngm^{-3} και 0.57 ngm^{-3} . Οι συγκεντρώσεις του B[a]Py και οι τιμές του BaPE τη θερμή και ψυχρή περίοδο φαίνονται στο Σχήμα 4.19. Στο ίδιο Σχήμα φαίνονται οι συγκεντρώσεις του B[a]Py και του BaPE σε σταθμούς της Αθήνας και Θεσσαλονίκης παρουσιάζοντας ίδια χωρική διακύμανση με αυτή της παρούσης εργασίας.





Σχήμα 4.18: Συγκεντρώσεις μέσω των συγκεντρώσεων του B[a]Py στα PM₁₀, στην Κοζάνη, Κλείτος και σε σταθμούς Αθήνας και Θεσ/νίκης την ψυχρή και θερμή περίοδο (Manoli et al., 2004; Mantis et al., 2004)



Σχήμα 4.19: Συγκεντρώσεις μέσω των συγκεντρώσεων του B[a]PE στα PM₁₀, στην Κοζάνη, Κλείτος και σε σταθμούς Αθήνας και Θεσ/νίκης την ψυχρή και θερμή περίοδο (Manoli et al., 2004; Mantis et al., 2004)

4.4.10 Συμπεράσματα

Για την περίοδο δειγματοληψίας η μέση συγκέντρωση του αθροίσματος των PAHs (Σ₁₆PAHs) στα PM₁₀, στην Κοζάνη και στον Κλείτο ήταν 7.6ngm⁻³ και 9.3ngm⁻³ αντίστοιχα. Για τα PM_{2.5} οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις ήταν 4.8ngm⁻³ και 5.6ngm⁻³. Οι συγκεντρώσεις για τα Ph, Fl και Py είχαν μεγαλύτερες μέσες τιμές στον Κλείτο και πολύ



μεγαλύτερες τιμές σε σχέση με τους υπόλοιπους PAHs και αποδίδονται στην καύση του κάρβουνου. Τα Ipy, dB[ah]An, B[ghi]Pe και B[k]F έχουν μεγαλύτερες τιμές στην Κοζάνη δείχνοντας επιβάρυνση των συγκεντρώσεων των PAHs από τα αυτοκίνητα.

Οι συγκεντρώσεις των PAHs την ψυχρή περίοδο, είναι μεγαλύτερες από τη θερμή λόγω της ταχύτερης καταστροφής τους, αλλά και του μεγαλύτερου ποσοστού αυτών στην αέρια φάση. Στον Κλείτο οι συγκεντρώσεις την ψυχρή περίοδο είναι μεγαλύτερες από αυτές της Κοζάνης, σε κάποιες περιπτώσεις σχεδόν διπλάσιες. Αντίθετα την θερμή περίοδο οι συγκεντρώσεις για ορισμένους PAH μεγάλου μοριακού βάρους είναι μεγαλύτερες στην Κοζάνη. Αυτό ίσως να οφείλεται στις εκπομπές των αυτοκινήτων που για την Κοζάνη είναι πιο κοντά στο σημείο δειγματοληψίας σε σχέση με τον Κλείτο, καθώς η κίνηση που συνεπάγεται η εξόρυξη του κάρβουνου στην περιοχή είναι μικρότερης κλίμακας και φόρτου λόγω της μεγάλης έκτασης.

Σε σύγκριση με αντίστοιχα δεδομένα άλλων αστικών σε όλο τον κόσμο οι συγκεντρώσεις που υπολογίστηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, κυμαίνονται σε σχετικά χαμηλότερα ή ίδια επίπεδα.

Σε συσχέτιση των PAHs με μετεωρολογικές παραμέτρους και αέριους ρύπους βρέθηκε αρνητική συσχέτιση με τη θερμοκρασία και την ηλιακή ακτινοβολία, λόγω ταχύτερης καταστροφής των PAHs, με την αύξηση της ηλιακής ακτινοβολίας. Επίσης αρνητική συσχέτιση με την ταχύτητα του ανέμου δείχνοντας τοπικές πηγές εκπομπής. Ακόμα παρατηρήθηκε θετική συσχέτιση με τα οξειδία του αζώτου και αρνητική με το όζον ως συνέπεια του δευτερογενή σχηματισμού NO_2 και O_3 αλλά και στην ετερογενή αντίδραση των PAHs με το O_3 , που είναι ιδιαίτερα σημαντική διεργασία απομάκρυνσης των σωματιδιακών PAHs από την ατμόσφαιρα.

Τέλος βρέθηκε πολύ καλή συσχέτιση των συγκεντρώσεων των προσροφημένων PAHs στα αιωρούμενα, μεταξύ των δύο θέσεων (0.84 ($P < 0.01$) για τα PM_{10} και 0.95 ($P < 0.01$) για τα $\text{PM}_{2.5}$). Η πολύ καλή συσχέτιση των PAHs δείχνει πρωτίστως επίδραση των ίδιων πηγών για τις δύο θέσεις αλλά και την επίδραση των τοπικών καιρικών συνθηκών.

Με τη χρήση διαγνωστικών αναγνωρίστηκαν οι πηγές εκπομπών των PAHs. Με βάση τις τιμές του λόγου $\text{Fl}/(\text{Fl} + \text{Py})$ πηγή ήταν το πετρέλαιο θέρμανσης. Ο λόγος $\text{BFs}/\text{B[ghi]Pe}$ ήταν ενδεικτικός εκπομπών που προέρχονται από καύση άνθρακα / ξυλοκάρβουνου. Ο λόγος των συγκεντρώσεων των $\text{IPy}/(\text{IPy} + \text{B[ghi]Pe})$ έδειξε εκπομπές πετρελαιοκίνητων αυτοκινήτων για τις δύο θέσεις. Τέλος οι λόγοι $\text{B[a]An}/(\text{B[a]An} + \text{Chry})$ και $\text{B[e]Py}/\text{B[a]Py}$ που δείχνουν την ηλικία των PAHs, έδειξαν για τον Κλείτο μικρότερη απόσταση πηγών από αυτή Κοζάνης – πηγών PAHs.



Επίσης για τις πηγές των PAHs που αναγνωρίστηκαν, βρέθηκε το ποσοστό συμμετοχής τους, στις συγκεντρώσεις των προσροφημένων στα αιωρούμενα PAHs, με τη χρήση του μοντέλου αποδέκτη (APCA) για τα δεδομένα όλης της περιόδου. Σύμφωνα με αυτό για την Κοζάνη η καύση του κάρβουνου συνεισφέρει στις συγκεντρώσεις των PAHs που είναι προσροφημένοι στα $PM_{2.5}$ και $PM_{2.5-10}$ κατά 40% και τα αυτοκίνητα με το πετρέλαιο θέρμανσης αντίστοιχα συνεισφέρουν κατά 54%. Στον Κλείτο, η καύση του κάρβουνου με το πετρέλαιο συνεισφέρουν κατά 63% ενώ τα αυτοκίνητα συνεισφέρουν κατά 35% στις συγκεντρώσεις των PAHs που είναι προσροφημένοι στα $PM_{2.5}$. Για τα PM_{10} το πετρέλαιο θέρμανσης και τα αυτοκίνητα συνεισφέρουν σε ποσοστό 51% και το κάρβουνο με τα πετρελαιοκίνητα αυτοκίνητα σε ποσοστό 54%. Τέλος συνολικά παρατηρούμε ότι το κάρβουνο συνεισφέρει σε μεγαλύτερο ποσοστό στις συγκεντρώσεις των μικρού μοριακού βάρους PAH ενώ η καύση πετρελαίου θέρμανσης και τα αυτοκίνητα συνεισφέρουν σε μεγαλύτερο ποσοστό στις συγκεντρώσεις των μεγάλου μοριακού βάρους PAHs.

Τα ίδια περίπου αποτελέσματα έδωσε το μοντέλο αποδέκτη για τις συγκεντρώσεις των PAHs την ψυχρή περίοδο, ενώ για τη θερμή περίοδο τα δεδομένα κρίθηκαν ακατάλληλα για ανάλυση με πολυμεταβλητή στατιστική, δίνοντας ένα μεγάλο ποσοστό (20-40%) των συγκεντρώσεων των PAHs που δεν μπόρεσε να ταυτοποιηθεί με κάποια πηγή. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στους διαφορετικούς χρόνους ζωής των PAHs.

Οι μέσες συγκεντρώσεις του B[a]Py κυμαίνονται κάτω από το προτεινόμενο όριο του 1 ngm^{-3} και στις δύο θέσεις. Για τον καλύτερο προσδιορισμό της καρκινογένεσης εξαιτίας όλων των PAHs στα αιωρούμενα σωματίδια, υπολογίσθηκε ο δείκτης BaPE που χρησιμοποιείται δείκτης ισοδύναμης καρκινογένεσης του B[a]Py. Οι τιμές του βρέθηκαν στα PM_{10} 0.96 ngm^{-3} και 0.95 ngm^{-3} στον Κλείτο και την Κοζάνη αντίστοιχα και για τα $PM_{2.5}$ 0.48 ngm^{-3} και 0.57 ngm^{-3} .



4.5 Πολυχλωριωμένα διφαινύλια στα αιωρούμενα σωματίδια

Στον παρακάτω Πίνακα 4.30 δίνονται οι μέσες συγκεντρώσεις των PCBs που βρέθηκαν προσροφημένοι στα PM₁₀ για την Κοζάνη και στο Κλείτο κατά τη διάρκεια ενός έτους (Δεκέμβριος 2005 - Νοέμβριος 2006). Τα δείγματα αναλύθηκαν για 6 PCBs τα οποία και ανιχνεύτηκαν σε όλα τα δείγματα.

Γενικά οι συγκεντρώσεις των PCBs στα PM₁₀ για τον Κλείτο είναι μικρότερες από αυτές της Κοζάνης. Επίσης οι συγκεντρώσεις των PCBs τη θερμή περίοδο στον Κλείτο είναι μεγαλύτερες από αυτές της ψυχρής περιόδου. Το αντίθετο παρατηρείται για την Κοζάνη. Το ίδιο παρατηρήθηκε σε μια πρόσφατη μελέτη στην Τουρκία για μια βιομηχανική και μια αστική περιοχή (Cetin et al., 2007).

Στον Κλείτο η μέση τιμή του Σ₆PCB για την ψυχρή, θερμή και όλη την περίοδο ήταν: 372 ± 351, 499 ± 509 και 432 ± 430 pg/m³ ενώ για την Κοζάνη ήταν αντίστοιχα 841 ± 857, 709 ± 608 και 782 ± 746 pg/m³.

Πίνακας 4.36 Συγκεντρώσεις PCBs (pg/m³) προσροφημένων στα PM₁₀

ΚΟΖΑΝΗ						
	ΣΥΝΟΛΟ		ΘΕΡΜΗ		ΨΥΧΡΗ	
	M.T.	S.D.	M.T.	S.D.	M.T.	S.D.
PCB-10	54	224	nd	31	86	234
PCB-28	125	225	64	70	164	289
PCB-52	238	250	216	218	241	276
PCB-137	187	192	233	234	141	142
PCB-153	78	83	66	78	82	89
PCB-180	100	97	122	118	78	76
Σ ₆ PCB	782	746	709	608	841	857

ΚΛΕΙΤΟΣ						
	ΣΥΝΟΛΟ		ΘΕΡΜΗ		ΨΥΧΡΗ	
	M.T.	S.D.	M.T.	S.D.	M.T.	S.D.
PCB-10	28	95	nd		46	103
PCB-28	84	128	88	128	90	130
PCB-52	111	157	143	195	98	124
PCB-137	125	317	232	429	57	102
PCB-153	34	27	38	26	33	27
PCB-180	54	53	67	54	48	54
Σ ₆ PCB	432	430	499	509	372	351

M.T. μέση συγκέντρωση S.D. τυπική απόκλιση

Για τα PCBs που βρέθηκαν προσροφημένοι στα PM_{2.5} για την Κοζάνη και στο Κλείτο τα συνοπτικά στοιχεία δίνονται στον Πίνακα 4.31.



Γενικά οι συγκεντρώσεις των PCB στα PM_{2.5} για τον Κλείτο είναι μικρότερες από αυτές της Κοζάνης με εξαίρεση τη θερμή περίοδο, ενώ και στις δύο θέσεις είχαμε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις την ψυχρή από την θερμή περίοδο.

Στον Κλείτο η μέση τιμή του Σ₆PCB για την ψυχρή, θερμή και όλη την περίοδο ήταν: 566 ± 564, 276 ± 443 και 406 ± 541 pg/m³ ενώ για την Κοζάνη ήταν αντίστοιχα 762 ± 682, 201 ± 259 και 459 ± 605 pg/m³.

Πίνακας 4.37 Συγκεντρώσεις PCBs (pg/m³) προσροφημένων στα PM_{2.5}

ΚΟΖΑΝΗ						
	ΣΥΝΟΛΟ		ΘΕΡΜΗ		ΨΥΧΡΗ	
	M.T.	S.D.	M.T.	S.D.	M.T.	S.D.
PCB-10	24	73	nd	nd	49	74
PCB-28	85	139	13	11	169	153
PCB-52	125	215	31	77	234	246
PCB-137	112	207	116	263	106	152
PCB-153	62	140	20	28	111	181
PCB-180	54	116	19	36	92	148
Σ ₆ PCB	459	605	201	259	762	682

ΚΛΕΙΤΟΣ						
	ΣΥΝΟΛΟ		ΘΕΡΜΗ		ΨΥΧΡΗ	
	M.T.	S.D.	M.T.	S.D.	M.T.	S.D.
PCB-10	34	82	nd	nd	72	77
PCB-28	99	142	51	69	153	176
PCB-52	112	205	42	108	193	236
PCB-137	85	352	129	507	32	33
PCB-153	38	62	34	64	42	61
PCB-180	53	79	33	57	75	94
Σ ₆ PCB	406	541	276	443	566	564

M.T. μέση συγκέντρωση S.D. τυπική απόκλιση

Οι συγκεντρώσεις των PCBs που υπάρχουν στην βιβλιογραφία δεν είναι άμεσα συγκρίσιμες εξαιτίας του διαφορετικού αριθμού των PCBs που υπολογίσθηκαν αλλά και των διαφορετικών συγγενών στοιχείων που προσδιορίστηκαν. Ωστόσο σε μια προσπάθεια σύγκρισης μερικά δεδομένα PCBs στη σωματιδιακή φάση δίνονται πιο κάτω. Οι συγκεντρώσεις σε αρκετές πόλεις των Ηνωμένων Πολιτειών είναι από 9 μέχρι 108 pgm⁻³ (Hoff et al. 1996; Simcik et al. 1997). Παρόμοιες συγκεντρώσεις βρέθηκαν στο Σικάγο και τη Νέα Υόρκη (116 and 87 pg m⁻³, αντίστοιχα) (Simcik et al. 1997; Brunciak et al. 2001). Αρκετά υψηλότερες συγκεντρώσεις βρέθηκαν στην Μαδρίτη της Ισπανίας (Garcia-Alonso et al. 2002). Υψηλές συγκεντρώσεις PCBs αναφέρθηκαν για αγροτική περιοχή στη νότια



Ταϊβάν (στη σωματιδιακή φάση βρέθηκαν 56.4% από το σύνολο των $2,500 \text{ pg m}^{-3}$ (Chen et al. 1996).

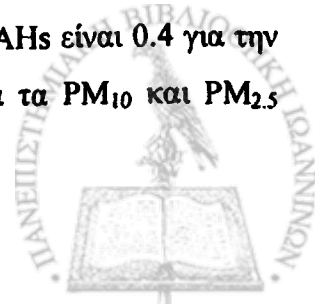
Πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις βρέθηκαν στην περιοχή στα ολικά αιωρούμενα σωματίδια (30 pg m^{-3} , Biterna and Voutsas 2005). Ωστόσο οι μετρήσεις αυτές έγιναν με δειγματολήπτη μεγάλου όγκου με μέση ροή $>50 \text{ m}^3/\text{h}$. Οι Μανώλης Μανταδάκης και Ευρυπίδης Στεφάνου υπολόγισαν τις συγκεντρώσεις των PCBs (47 στοιχεία) που είναι προσροφημένοι στα $\text{PM}_{2.5}$ από 672 μέχρι $1,790 \text{ pg/m}^3$ στην πόλη Τέμουκο και $1,159$ μέχρι $2,750 \text{ pg/m}^3$ στο Σαντιάγκο της Χιλής. Υπολόγισαν δε ότι το ποσοστό που εκρροφάται από τη σωματιδιακή προς την αέρια φάση (volatilization losses) σε περίπτωση δειγματοληψίας με δειγματολήπτη μεγάλου όγκου κυμαίνεται από 54-97%, ανάλογα με τη θερμοκρασία και την υγρασία της ατμόσφαιρας (Mandalakis and Stephanou, 2002). Μικρότερο, αλλά εξίσου σημαντικό σφάλμα (50%) αναφέρει ο R.L Benneth (Benneth et al., 1994), για τις ημιπτητικές οργανικές ενώσεις, σε περίπτωση δειγματοληψίας των αιωρούμενων με δειγματολήπτη μεγάλου όγκου.

Σε μια πρόσφατη μελέτη στην Σαγκάη, με χρήση δειγματολήπτη μικρού όγκου, βρέθηκαν ολικές συγκεντρώσεις 33 PCBs προσροφημένοι στα PM_{10} , από 40.75 μέχρι $1,869.04 \text{ pg m}^{-3}$ με μέση τιμή 535.81 pg m^{-3} , ενώ σε περιοχή κοντά σε εργοστάσιο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με κάρβουνο η μέση συγκέντρωση ήταν $1,736.98 \text{ pgm}^{-3}$.

Η διαδικασία καύσης έχουν αναφερθεί ως πιθανές πηγές των PCBs και άλλων POPs, οι οποίοι μπορούν να παράγονται όταν πηγές άνθρακα και χλώριου καίγονται μαζί (Schoonenboom et al. 1995; Weber et al. 2001). Οι εκπομπές κατά την καύση διαφόρων ειδών καυσίμου (κάρβουνου, ξύλου, μαζούτ, βενζίνης, πετρελαίου), από διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες αλλά και από εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας έχουν βρεθεί ότι συνεισφέρουν στις συγκεντρώσεις των PCBs (Harrad et al. 1994; Lohmann et al. 2000; Dyke et al. 2003). Έτσι η παραπέρα διερεύνηση των συγκεντρώσεων των PCBs στη σωματιδιακή αλλά και στην αέρια φάση είναι απαραίτητη.

4.5.1 Συσχέτιση των συγκεντρώσεων των PCBs

Ο συντελεστής συσχέτισης (Pearson) των συγκεντρώσεων των προσροφημένων PCBs στα αιωρούμενα, στην Κοζάνη και τον Κλείτο ήταν 0.7 ($P < 0.05$) για τα PM_{10} και 0.5 ($P < 0.05$) για τα $\text{PM}_{2.5}$. Ο συντελεστής συσχέτισης των PCBs με τα PAHs είναι 0.4 για την Κοζάνη, σε PM_{10} και $\text{PM}_{2.5}$ ενώ στον Κλείτο είναι 0.3 και 0.2 για τα PM_{10} και $\text{PM}_{2.5}$



αντίστοιχα (Πίνακες 4.32 και 4.33). Η καλύτερη συσχέτιση στην Κοζάνη μπορεί να δείχνει την συνεισφορά των αυτοκινήτων στις συγκεντρώσεις των PCBs.

Πίνακας 4.38 Συσχέτιση των συγκεντρώσεων PCBs στα PM₁₀, των δύο θέσεων

	Σ _{PCBs} ΚΛΕΙΤΟΣ	Σ _{PCBs} ΚΟΖΑΝΗ
Σ _{PCBs} ΚΛΕΙΤΟΣ	1.0	0.7
Σ _{PCBs} ΚΟΖΑΝΗ	0.7	1.0
Σ _{PAHs} ΚΟΖΑΝΗ	0.2	0.4
Σ _{PAHs} ΚΛΕΙΤΟΣ	0.2	0.4

Πίνακας 4.39 Συσχέτιση των συγκεντρώσεων PCBs στα PM₁₀, των δύο θέσεων

	Σ _{PCBs} ΚΛΕΙΤΟΣ	Σ _{PCBs} ΚΟΖΑΝΗ
Σ _{PCBs} ΚΛΕΙΤΟΣ	1.0	0.5
Σ _{PCBs} ΚΟΖΑΝΗ	0.5	1.0
Σ _{PAHs} ΚΟΖΑΝΗ	0.3	0.4
Σ _{PAHs} ΚΛΕΙΤΟΣ	0.3	0.4

Πίνακας 4.40 Συσχέτιση των συγκεντρώσεων PCBs με μετεωρολογικές παραμέτρους και αέριους ρύπους

	ΚΟΖΑΝΗ		ΚΛΕΙΤΟΣ	
	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀
Θερμοκρασία	-0.3	-0.2	-0.2	0.1
SO ₂	0.3	0.2	0.1	0.0
NO	0.3	0.0	0.2	0.1
NO ₂	0.2	0.0	0.2	0.1
O ₃	-0.2	-0.1	-0.2	-0.1
CO	0.6	0.2	0.3	0.0
Ακτινοβολία	-0.3	0.0	-0.2	0.3
Ταχ. Ανέμου	-0.1	-0.2	-0.1	-0.3

Οι συντελεστές συσχέτισης των ολικών συγκεντρώσεων των PCBs με μετεωρολογικές παραμέτρους και αέριους ρύπους φαίνονται στον παραπάνω Πίνακα 4.34. Θετική συσχέτιση παρατηρούμε με το NO₂ και αρνητική με το O₃. Η συσχέτιση αυτή μπορεί να οφείλεται στο δευτερογενή μετασχηματισμό του NO₂ αλλά και στην αποδόμηση των ενεργών PCBs στα αιωρούμενα από το NO₂ (Cheng et al., 2007). Η θετική συσχέτιση με το SO₂ και το CO δείχνει την επίδραση των αυτοκινήτων στις συγκεντρώσεις των PCBs.

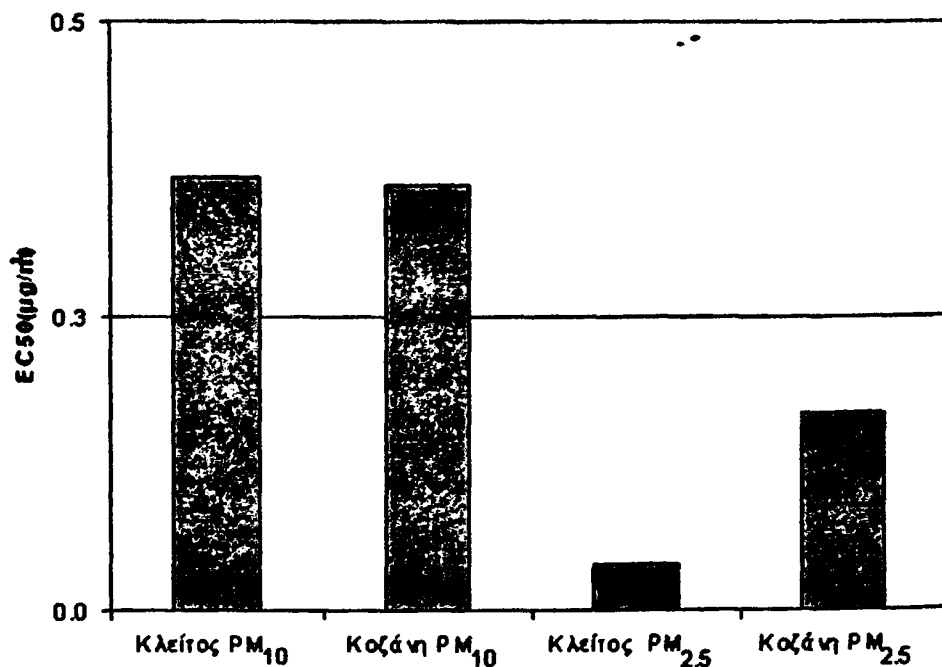
Η αρνητική συσχέτιση με την ταχύτητα του ανέμου δείχνει τοπικές πηγές και όχι μεταφορά από μακρινές αποστάσεις. Τέλος η αρνητική συσχέτιση με την ακτινοβολία και τη θερμοκρασία οφείλεται στην εξάτμιση των ημιπτητικών PCBs με την αύξηση της θερμοκρασίας (Simcik et al. 1998).



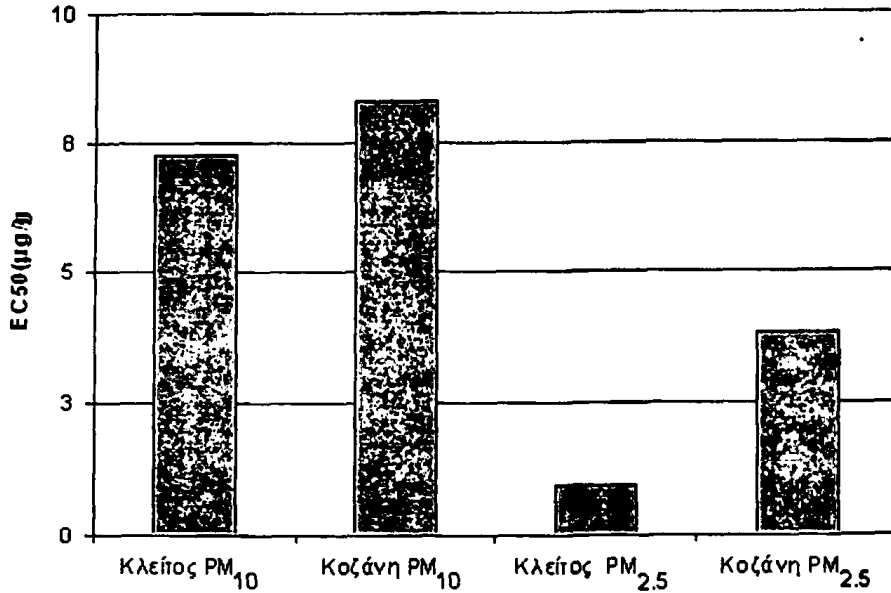
4.6 Προσδιορισμός της τοξικότητας των αιωρούμενων σωματιδίων

Κατά τη διάρκεια της περιόδου δειγματοληψίας, 64 δείγματα που συλλέχθηκαν από την Κοζάνη υποβλήθηκαν σε δοκιμή τοξικότητας των θαλάσσιων φωτοβακτηρίων *Vibrio fischeri* με τη συσκευή της Microtox. Σε αυτά τα 32 ήταν φίλτρα των $PM_{2.5}$ και 32 φίλτρα των $PM_{2.5-10}$. Την ίδια περίοδο από τον Κλείτο 27 δείγματα που συλλέχθηκαν και αντιστοιχούν σε 14 φίλτρα PM_{10} και 13 δειγμάτων $PM_{2.5}$ υποβλήθηκαν σε δοκιμή τοξικότητας. Οι μέρες που συλλογής των δειγμάτων επιλέχθηκαν ώστε να έχουμε για κάθε κλάσμα των εισπνεύσιμων σωματιδίων να έχουμε ένα δείγμα ανά μήνα.

Οι τιμές EC_{50} που υπολογίστηκαν από τη δοκιμή τοξικότητας στις δύο θέσεις δειγματοληψίας φαίνονται στο παρακάτω Σχήμα 4.20 και 4.21. Στο Σχήμα 4.20 οι τιμές EC_{50} είναι υπολογισμένες σε μονάδες συγκέντρωσης αιωρούμενων ($\mu g/m^3$) ενώ στο Σχήμα 4.21 σε μg .



Σχήμα 4.20: EC_{50} των αιωρούμενων στην Κοζάνη και Κλείτος σε $\mu g/m^3$.



Σχήμα 4.21: EC₅₀ των αιωρούμενων στην Κοζάνη και Κλείτος σε μg.

Οι τιμές EC₅₀ των δειγμάτων που συλλέχθηκαν από το σημείο δειγματοληψίας της Κοζάνης κυμαίνονταν από 0.1 έως 65μg για τα PM_{2.5} και 0.1 έως 103 μg για τα PM₁₀. Αντίστοιχα στον Κλείτο οι τιμές EC₅₀ κυμαίνονται από 0.03 έως 2μg για τα PM_{2.5} και 0.1 έως 27μg για τα PM₁₀.

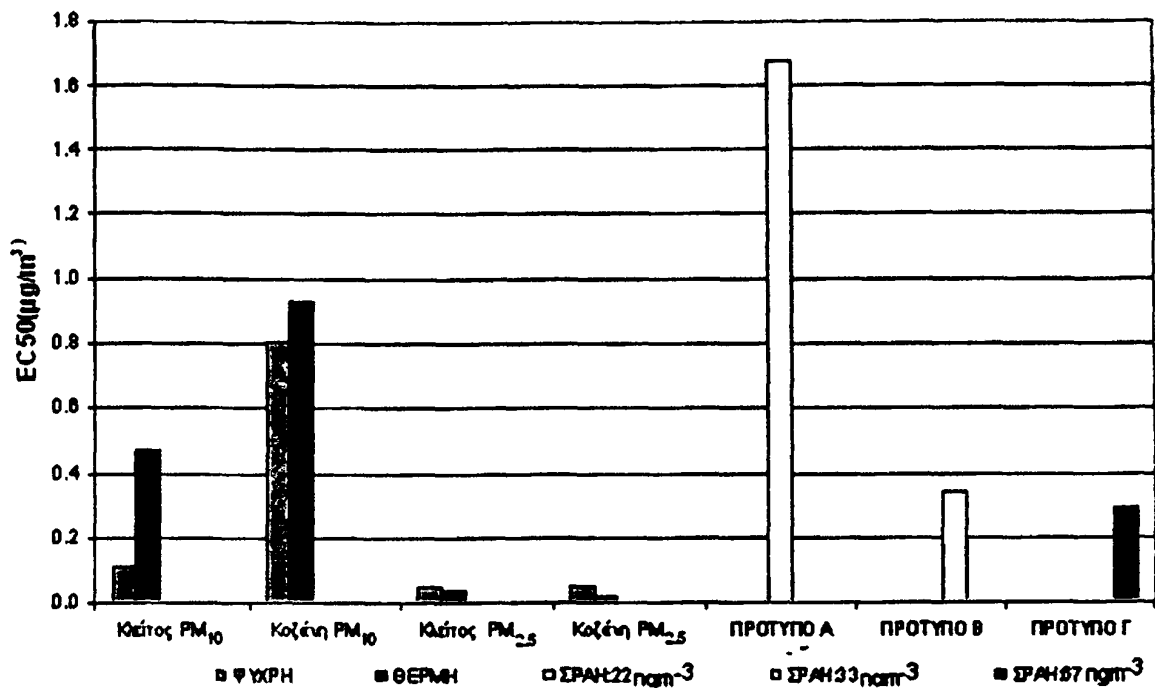
Γενικά τα αιωρούμενα σωματίδια με διάμετρο 0-2.5 μm, εμφάνισαν μεγαλύτερη τοξικότητα στο βακτήριο *vibrio fischeri* από αυτά με διάμετρο 0-10μm. Επίσης τα αιωρούμενα σωματίδια εμφανίζονται πιο τοξικά στο βακτήριο *vibrio fischeri* στον Κλείτο από αυτά της Κοζάνης.

Η εποχική διακύμανση των τιμών EC₅₀ φαίνονται στο Σχήμα 4.22. Τα PM₁₀ εμφανίζουν μεγαλύτερη τοξικότητα τη θερμή περίοδο ενώ τα PM_{2.5} την ψυχρή.

Προκειμένου να διερευνήσουμε την τοξικότητα των PAH, τρία πρότυπα δείγματα σε ισοδύναμες συγκεντρώσεις του αθροίσματος 17 PAHs 22, 33 και 67μg/m³ προετοιμάστηκαν. Η επιλογή των συγκεντρώσεων έγινε με βάση των μεγαλύτερων συγκεντρώσεων που βρέθηκαν στα περιβαλλοντικά δείγματα και η ισοδύναμη συγκέντρωση υπολογίσθηκε θεωρώντας 24ωρη δειγματοληψία. Στο Σχήμα 4.22 φαίνεται η τοξικότητα που εμφανίζουν τα πρότυπα δείγματα των PAHs. Από αυτό προκύπτει ότι αύξηση της συγκέντρωσης του πρότυπου δείγματος των PAHs δίνει αύξηση της τοξικότητας. Η συνολική τοξικότητα των σωματιδίων όμως ήταν αρκετά μεγαλύτερη, δείχνοντας συνεργιστική δράση και άλλων ουσιών στη συνολική τοξικότητα αυτών. Το

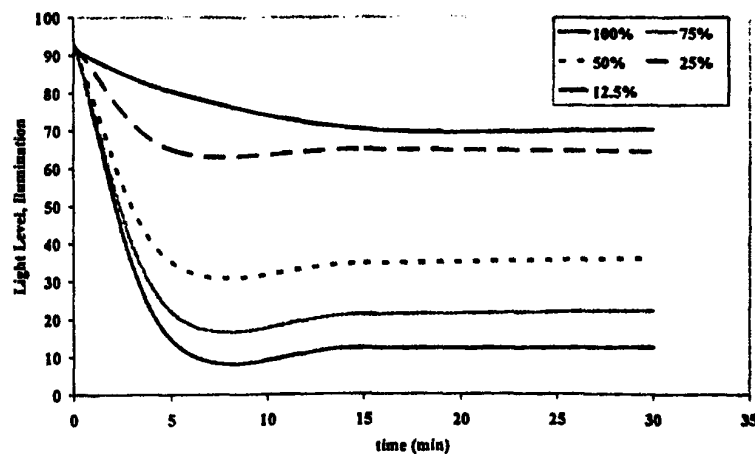


ίδιο έδειξε και η συσχέτιση των συγκεντρώσεων των PAHs με την τοξικότητα, που βρέθηκε ασήμαντη.



Σχήμα 4.22: Εποχική μεταβολή της τοξικότητας και EC₅₀ των PAH.

Για όλα τα δείγματα, οι καμπύλες μέτρησης της βιοφωταύγειας σε συνάρτηση με χρόνο έκθεσης των οργανισμών σε υδατικό διάλυμα του εκχυλίσματος των φίλτρων σε διάφορες αραιώσεις ερευνήθηκαν, προκειμένου να αξιολογηθούν οι πιθανοί υπεύθυνοι παράγοντες για την τοξικότητα των δειγμάτων. Μια τυπική καμπύλη αντιπροσωπευτική δειγμάτων παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.23.



Σχήμα 4.23. Καμπύλες βιοφωταύγειας σε συνάρτηση με χρόνο για διάφορες αραιώσεις



Όπως φαίνεται σε αυτό, μια αιχμηρή μείωση της εκπεμπόμενης βιολογικής ακτινοβολίας παρατηρήθηκε μέσα σε 5min από την έκθεση, και παρέμεινε σχεδόν σταθερή στους χρόνους υψηλότερων επαφών. Επιπλέον, όσο υψηλότερη η συγκέντρωση των δειγμάτων, τόσο υψηλότερη ήταν η αρχική μείωση της ακτινοβολίας. Αυτό το σχέδιο της ελαφριάς καμπύλης απάντησης επιπέδων είναι χαρακτηριστικό των δειγμάτων που περιέχουν κυρίως τις οργανικές ενώσεις (Evangelopoulos et al., 2006b).

Σε γενικές γραμμές μπορούμε να πούμε ότι η παραπέρα διερεύνηση της χημικής σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων αλλά και η διερεύνηση της τοξικότητας με τη χρήση και άλλων μεθόδων ίσως δώσει καλύτερη εικόνα της συνολικής τοξικότητας των εισπνεύσιμων αιωρούμενων σωματιδίων.

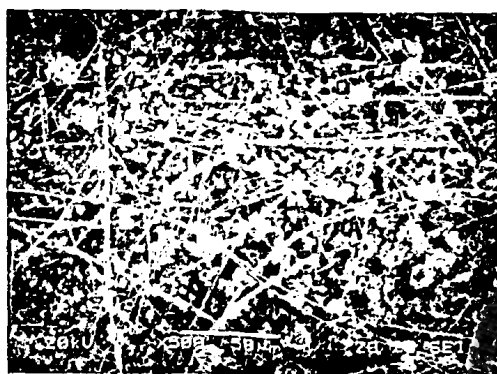
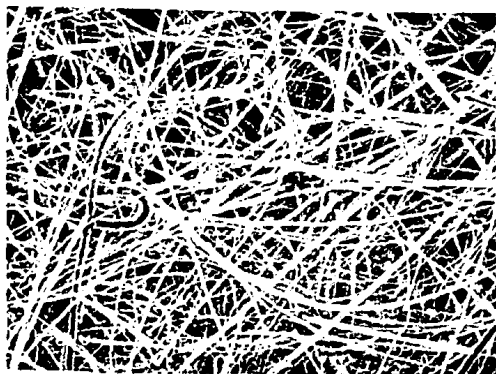
4.7 Μορφολογικά χαρακτηριστικά των αιωρούμενων σωματιδίων

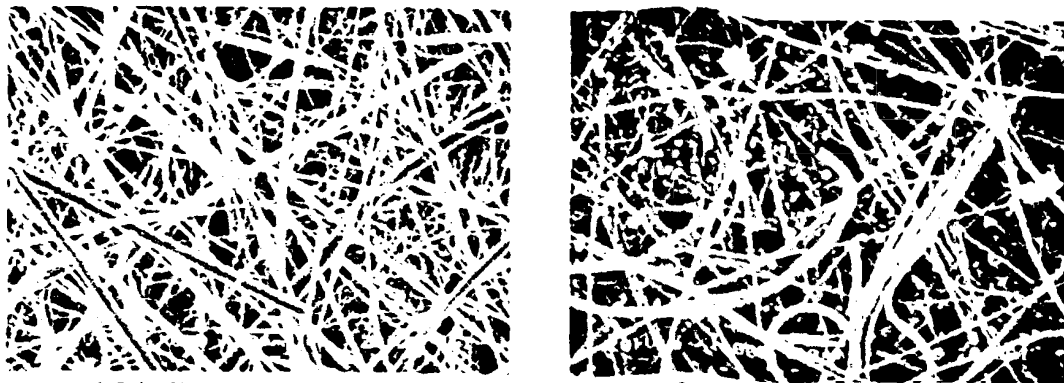
Στην παρούσα διατριβή έγινε μία προσπάθεια διερεύνησης τόσο των μορφολογικών χαρακτηριστικών, όσο και της χημικής σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων PM_{10} και $PM_{2.5}$ για τις περιοχές Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνης και Κλείτους, με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και της στοιχειακής ανάλυσης EDS X-Ray.

Αρχικά, παρατίθενται εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για κενά φίλτρα PM_{10} , $PM_{2.5}$ και $PM_{2.5-10}$ στην αριστερή στήλη του Σχήματος 4.24, ενώ στη δεξιά στήλη έχουμε μία γενική εικόνα του κάθε φίλτρου μετά τη δειγματοληψία.

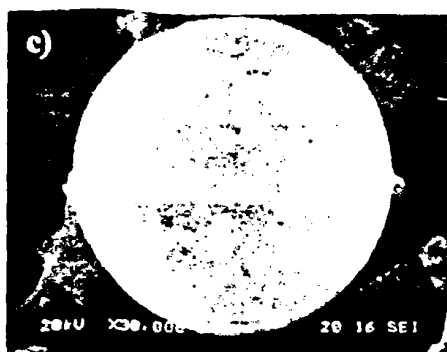
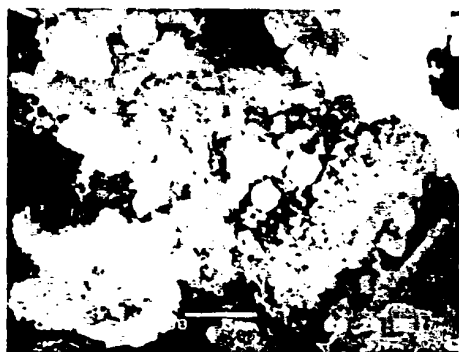
Στη συνέχεια παρουσιάζονται ορισμένες χαρακτηριστικές φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) σε διάφορες μεγεθύνσεις για φίλτρα PM_{10} , $PM_{2.5}$ του Κλείτους και $PM_{2.5-10}$, $PM_{2.5}$ της Κοζάνης.

Γενικά, θα έλεγε κανείς πως στην περιοχή του Κλείτους υπάρχουν συμπαγή συσσωματώματα (εικόνες 6.25a και 6.25b), καθώς επίσης και σφαιρικά σωματίδια με σχετικά λεία επιφάνεια σε μεγάλο ποσοστό, τα οποία είναι ιπτάμενη τέφρα (Iordanidis et al., 2005,2006,2007a-d,2008a,b), (εικόνα 4.25c).





χήμα 4.24. Εικόνες SEM κενών φίλτρων PM_{10} , $PM_{2.5}$ στην αριστερή στήλη, και των αντίστοιχών τους έπειτα από δειγματοληψία στη δεξιά στήλη.



Εχήμα 4.25. Εικόνες SEM φίλτρων PM_{10} περιοχής Κλείτους με ημερομηνία δειγματοληψίας a) 14/11/2005, και b), c) 16/12/2005.

Χαρακτηριστικό της σύστασης των σωματιδίων PM_{10} του Κλείτους είναι ότι ταυτοποιήθηκε η ύπαρξη Mg και Fe, ενώ βρέθηκε μικρότερο ποσοστό S.

Στην περιοχή της Κοζάνης ωστόσο, έχουμε ποικιλομορφία σχημάτων η οποία συνδέεται και με έντονες διαφοροποιήσεις της σύστασης. Πιο συγκεκριμένα, υπάρχουν συσσωματώματα σωματιδίων μερικών νανομέτρων, στα οποία δεν υπάρχει S (εικόνες 4.27a και 4.27b), ενώ ταυτόχρονα έχουμε αυξημένα ποσοστά Si, K, Zn, και μειωμένο ποσοστό Ca.

Κοζάνη. Αυτό ίσως να οφείλεται στις εκπομπές των αυτοκινήτων που για την Κοζάνη είναι πιο κοντά στο σημείο δειγματοληψίας σε αντίθεση με τον Κλείτο, καθώς η κίνηση που συνεπάγεται η εξόρυξη του κάρβουνου στην περιοχή είναι μικρότερης κλίμακας και φόρτου, λόγω της μεγάλης έκτασης.

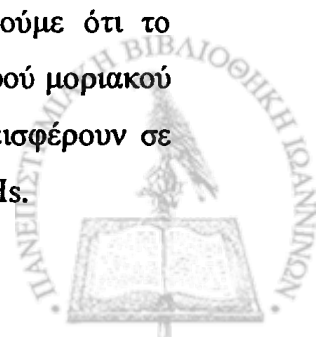
Σε σύγκριση με αντίστοιχα δεδομένα άλλων αστικών περιοχών σε όλο τον κόσμο οι συγκεντρώσεις που υπολογίσθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, κυμαίνονται σε σχετικά χαμηλότερα ή ίδια επίπεδα.

Σε συσχέτιση των PAHs με μετεωρολογικές παραμέτρους και αέριους ρύπους βρέθηκε αρνητική συσχέτιση με τη θερμοκρασία και την ηλιακή ακτινοβολία, λόγω ταχύτερης καταστροφής με την αύξηση της ηλιακής ακτινοβολίας. Επίσης βρέθηκε αρνητική συσχέτιση με την ταχύτητα του ανέμου δείχνοντας τοπικές πηγές εκπομπής. Ακόμα παρατηρήθηκε αρνητική συσχέτιση με το όζον ως συνέπεια της ετερογενούς αντίδρασης των PAHs με το O_3 , που είναι ιδιαίτερα σημαντική διεργασία απομάκρυνσης των σωματιδιακών PAHs από την ατμόσφαιρα.

Τέλος βρέθηκε πολύ καλή συσχέτιση των συγκεντρώσεων των προσροφημένων PAHs στα αιωρούμενα, μεταξύ των δύο θέσεων δείχνοντας επίδραση των ίδιων πηγών για τις δύο θέσεις αλλά και επίδραση των τοπικών καιρικών συνθηκών.

Με τη χρήση διαγνωστικών αναγνωρίσθηκαν ως πηγές εκπομπών των PAHs η καύση άνθρακα / ξυλοκάρβουνου και οι εκπομπές αυτοκινήτων για τις δύο θέσεις. Τέλος οι λόγοι που δείχνουν την ηλικία των PAHs, έδειξαν για τον Κλείτο μικρότερη απόσταση πηγών από αυτή Κοζάνης – πηγών PAHs.

Για τις πηγές των PAHs που αναγνωρίσθηκαν, βρέθηκε το ποσοστό συμμετοχής τους, στις συγκεντρώσεις των προσροφημένων στα αιωρούμενα PAHs, με τη χρήση του μοντέλου αποδέκτη (APCA) για τα δεδομένα όλης της περιόδου. Σύμφωνα με αυτό για την Κοζάνη η καύση του κάρβουνου συνεισφέρει στις συγκεντρώσεις των PAHs που είναι προσροφημένοι στα $PM_{2.5}$ και $PM_{2.5-10}$ κατά 40% και τα αυτοκίνητα με το πετρέλαιο θέρμανσης αντίστοιχα συνεισφέρουν κατά 54%. Στον Κλείτο, η καύση του κάρβουνου με το πετρέλαιο συνεισφέρουν κατά 63% ενώ τα αυτοκίνητα συνεισφέρουν κατά 35% στις συγκεντρώσεις των PAHs που είναι προσροφημένοι στα $PM_{2.5}$. Για τα PM_{10} το πετρέλαιο θέρμανσης και τα αυτοκίνητα συνεισφέρουν σε ποσοστό 51% και το κάρβουνο με τα πετρελαιοκίνητα αυτοκίνητα σε ποσοστό 54%. Τέλος συνολικά παρατηρούμε ότι το κάρβουνο συνεισφέρει σε μεγαλύτερο ποσοστό στις συγκεντρώσεις των μικρού μοριακού βάρους PAH ενώ η καύση πετρελαίου θέρμανσης και τα αυτοκίνητα συνεισφέρουν σε μεγαλύτερο ποσοστό στις συγκεντρώσεις των μεγάλου μοριακού βάρους PAHs.



Οι μέσες συγκεντρώσεις του B[a]Py κυμαίνονται κάτω από το προτεινόμενο όριο του 1 ngm^{-3} , που θέτει η Ευρωπαϊκή Ένωση και στις δύο θέσεις. Για τον καλύτερο προσδιορισμό όμως της συνολικής καρκινογένεσης εξαιτίας όλων των PAHs στα αιωρούμενα σωματίδια, υπολογίστηκε ο δείκτης BaPE που χρησιμοποιείται ως δείκτης ισοδύναμης καρκινογένεσης του B[a]Py. Οι τιμές του βρέθηκαν στα PM_{10} , 0.96 ngm^{-3} και 0.95 ngm^{-3} στον Κλείτο και την Κοζάνη αντίστοιχα και για τα $\text{PM}_{2.5}$, 0.48 ngm^{-3} και 0.57 ngm^{-3} .

Για τις συγκεντρώσεις των PCBs (Πίνακας 3.2) που είναι προσροφημένοι στα αιωρούμενα σωματίδια βρέθηκε ότι στον Κλείτο είναι μικρότερες από αυτές της Κοζάνης με εξαίρεση τη θερμή περίοδο, ενώ και στις δύο θέσεις είχαμε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις την ψυχρή από την θερμή περίοδο. Έτσι στον Κλείτο η μέση τιμή του $\Sigma_6\text{PCB}$ για την ψυχρή, θερμή και όλη την περίοδο ήταν: 566 ± 564 , 276 ± 443 και $406 \pm 541 \text{ pg/m}^3$ ενώ για την Κοζάνη ήταν αντίστοιχα 762 ± 682 , 201 ± 259 και $459 \pm 605 \text{ pg/m}^3$.

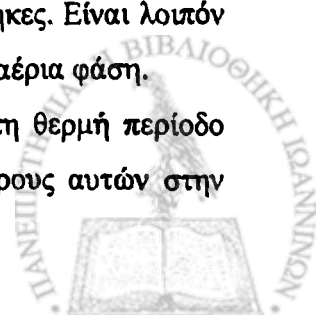
Από τη συσχέτιση των συγκεντρώσεων των προσροφημένων PCBs στα αιωρούμενα με τους αέριους ρύπους και τις μετεωρολογικές παραμέτρους φάνηκε ότι οι πηγές τους είναι τοπικές, ενώ σημαντική είναι η επίδραση των αυτοκινήτων στις συγκεντρώσεις των PCBs.

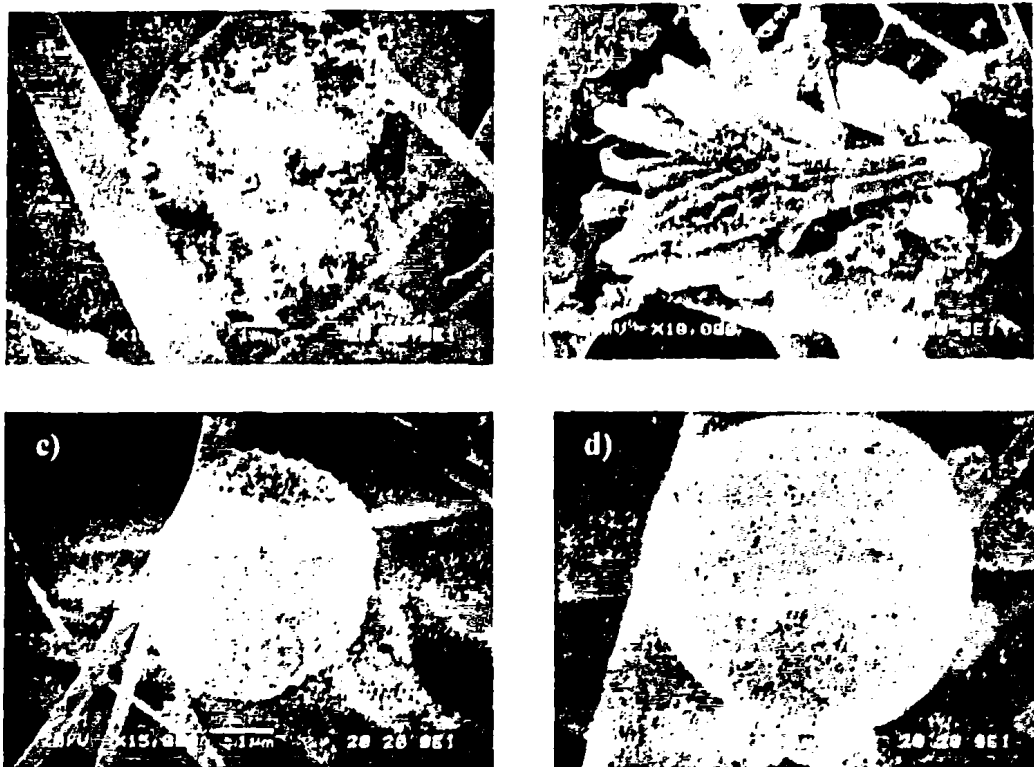
Τέλος υπολογίστηκε η τοξικότητα που εμφανίζουν τα $\text{PM}_{2.5}$ και PM_{10} στο βακτήριο *vibrio fischeri*. Οι τιμές EC_{50} (το % της συγκέντρωσης του δείγματος που προκαλεί 50% θνησιμότητα των οργανισμών) των δειγμάτων της Κοζάνης κυμαίνονταν από 0.1 έως $65 \mu\text{g}$ για τα $\text{PM}_{2.5}$ και 0.1 έως $103 \mu\text{g}$ για τα PM_{10} . Αντίστοιχα στον Κλείτο οι τιμές EC_{50} κυμαίνονται από 0.03 έως $2 \mu\text{g}$ για τα $\text{PM}_{2.5}$ και 0.1 έως $27 \mu\text{g}$ για τα PM_{10} .

Γενικά τα $\text{PM}_{2.5}$, εμφάνισαν μεγαλύτερη τοξικότητα στο βακτήριο *vibrio fischeri* από τα PM_{10} . Επίσης τα αιωρούμενα σωματίδια εμφανίζονται πιο τοξικά στον Κλείτο απ' ότι στην Κοζάνη. Από την μελέτη της τοξικότητας πρότυπων δειγμάτων PAHs φάνηκε ότι αυτά είναι τοξικά δίνοντας αύξηση της τοξικότητας για αύξηση της συγκέντρωσης των PAHs. Η συνολική τοξικότητα των σωματιδίων όμως ήταν αρκετά μεγαλύτερη, δείχνοντας έτσι τη συνεργιστική δράση και άλλων ουσιών στη συνολική τοξικότητα αυτών.

Από τη μελέτη των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων (PAHs και PCBs) που έγινε στην παρούσα διατριβή, διαπιστώνονται ότι περιοχές με βιομηχανική δραστηριότητα όπως είναι ο Νομός Κοζάνης εμφανίζουν σημαντικές συγκεντρώσεις αυτών στη σωματιδιακή φάση. Τα ελαφρύτερα μέλη όμως αυτών των ενώσεων κατανέμονται μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης σε ποσοστά που εξαρτώνται από τις καιρικές συνθήκες. Είναι λοιπόν απαραίτητο να γίνει μελέτη της παρουσίας των ενώσεων αυτών και στην αέρια φάση.

Η εποχική μεταβολή των PAHs έδειξε ότι οι συγκεντρώσεις τους τη θερμή περίοδο είναι πολύ μικρότερες σε σχέση με την ψυχρή λόγω μεγαλύτερου μέρους αυτών στην





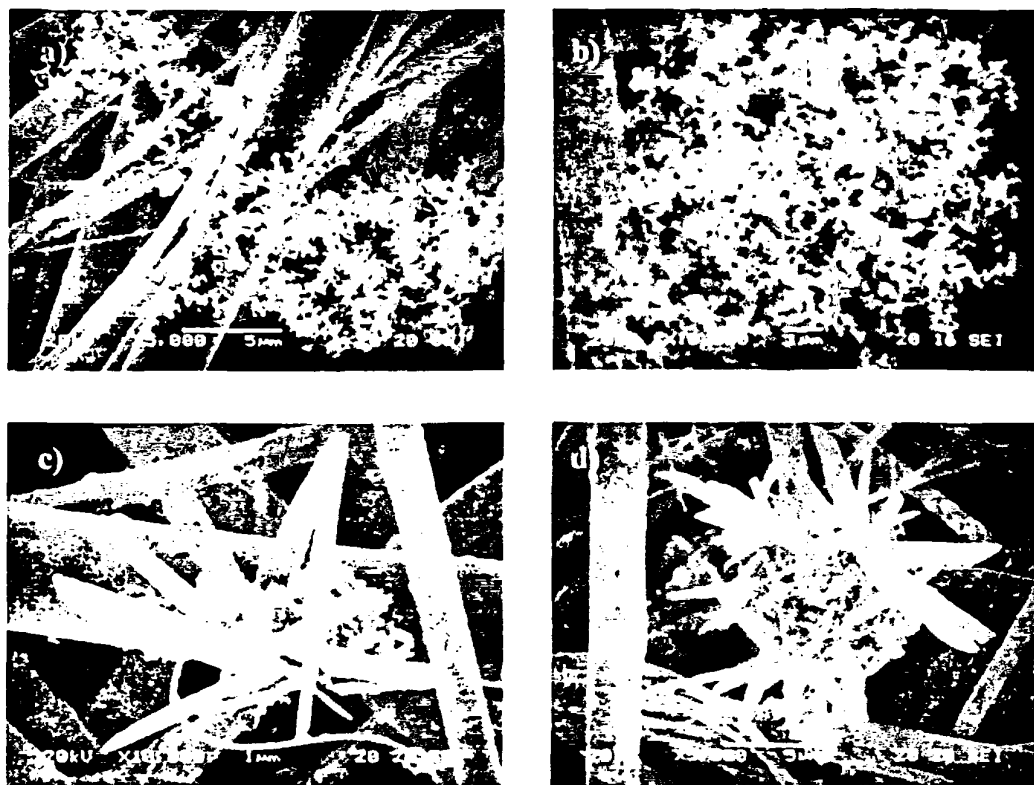
Σχήμα 4.26. Εικόνες SEM φίλτρων PM_{2.5-10} περιοχής Κοζάνης με ημερομηνία δειγματοληψίας a), b), c) και d) 14/11/2005.

Αρκετά σημαντικό είναι το ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας (εικόνες 6.26c και 6.26d), το οποίο σε αντίθεση με εκείνα του Κλείτου, παρουσιάζει αυξημένα ποσοστά Na και Zn, ενώ χαρακτηριστική είναι η απουσία Fe. Είναι όμως γνωστό ότι η τέφρα έχει ποικίλη σύσταση (Iordanidis et al., 2008c).

Στην περιοχή της Κοζάνης, χαρακτηριστικές είναι οι εικόνες σωματιδίων με ραβδοειδή μορφολογία (εικόνες 6.27c, 6.27d, 6.30b), που ωστόσο δεν εμφανίζονται στον Κλείτο, ενώ σημαντική παρατήρηση αποτελεί το γεγονός ότι σε αυτά τα σωματίδια υπάρχει S και Fe, στοιχεία που δεν ταυτοποιούνται σε άλλα σωματίδια του ίδιου φίλτρου (όπως τα συσσωματώματα), με ταυτόχρονα αυξημένο ποσοστό Ca και μειωμένα ποσοστά Si, K, Zn. Τα χαρακτηριστικά αυτά σωματίδια, ραβδοειδούς μορφής, είναι θεϊκά ορυκτά. Μπορεί να συνδέονται με αυξημένα ποσοστά S από την καύση λιγνιτών ή πετρελαίου και τα οποία σχηματίζονται δευτερογενώς (Iordanidis et al., 2008b).

Τέλος η εικόνα 4.26a είναι ένα χαρακτηριστικό συσσωμάτωμα βαρέων μετάλλων Cu, Pb, Zn και άλλων μετάλλων που εμφανίζονται στην Κοζάνη, αλλά και γενικά σε αστικές περιοχές. Όμοιο είναι και αυτό της παρακάτω εικόνας 4.27a. Πιο σπάνια είναι η

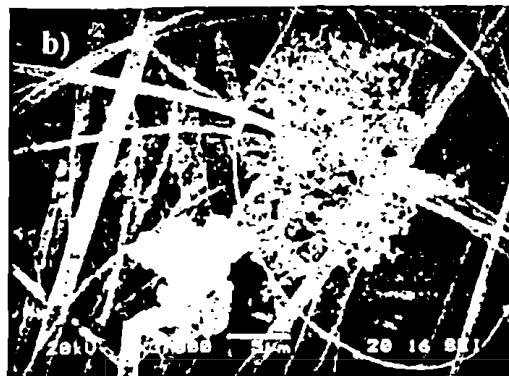
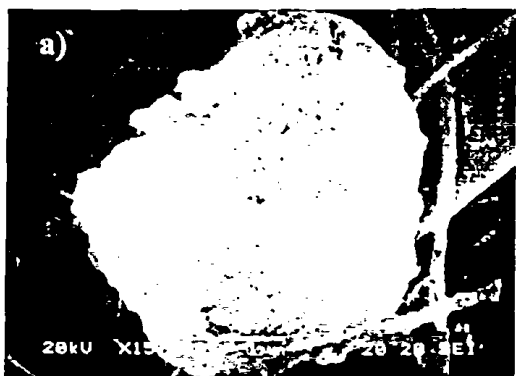
εμφάνιση τέτοιων συσσωματωμάτων στον Κλείτο (εικόνες 6.28b, 6.30a), πιθανώς λόγω του μεγάλου ποσοστού τέφρας που καλύπτει τα πάντα.



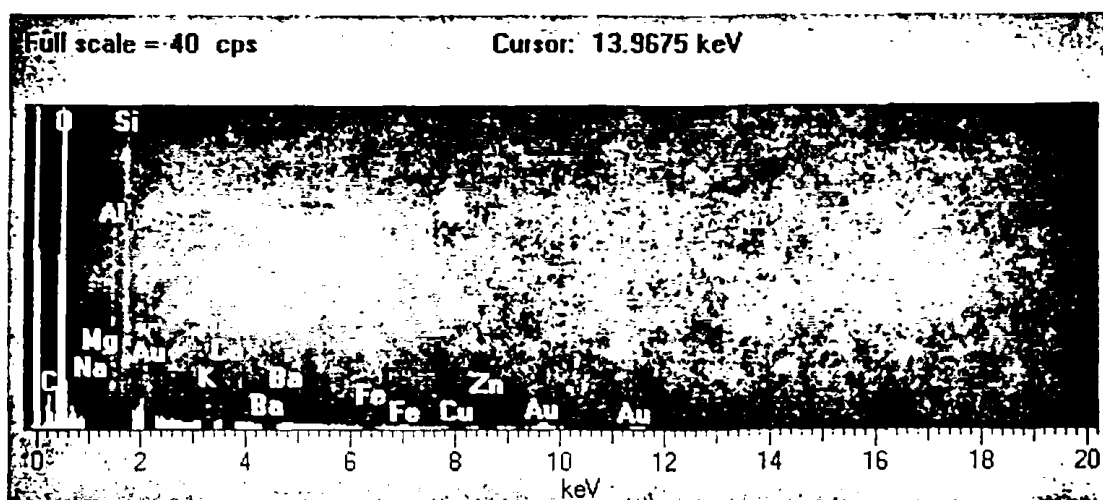
Σχήμα 4.27. Εικόνες SEM φίλτρων $PM_{2.5-10}$ περιοχής Κοζάνης με ημερομηνία δειγματοληψίας a), b), c) και d) 04/01/2006.

Όμοια είναι η μορφολογία των αιωρούμενων σωματιδίων από φίλτρα $PM_{2.5}$ που μελετήθηκαν. Και στις δύο περιοχές τα συσσωματώματα σωματιδίων βαρέων μετάλλων (εικόνες 6.28b και 6.30a) εμφανίζουν παρόμοια σύσταση. Ωστόσο, στα συμπαγή συσσωματώματα (εικόνα 4.28a) υπτάμενης τέφρας της περιοχής Κλείτους βρέθηκε Mg και Fe, όπως είναι εμφανές και στο φάσμα EDS ανάλυσης που παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.29 με τις χαρακτηριστικές κορυφές ακτίνων X των στοιχείων $K_{\alpha}=1.2536$ και $K_{\alpha}=6.3996$ αντίστοιχα. Μία ακόμη διαφοροποίηση έγκειται στην εμφάνιση θεικών ορυκτών (εικόνα 4.30b), και πάλι σε φίλτρα της περιοχής της Κοζάνης, στα οποία βρέθηκε αυξημένο ποσοστό S και Na. Το φάσμα EDS ανάλυσης για την εν λόγω εικόνα, παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.31, όπου φαίνεται η χαρακτηριστική κορυφή ($K_{\alpha}=2.3075$) ακτίνων X του S.



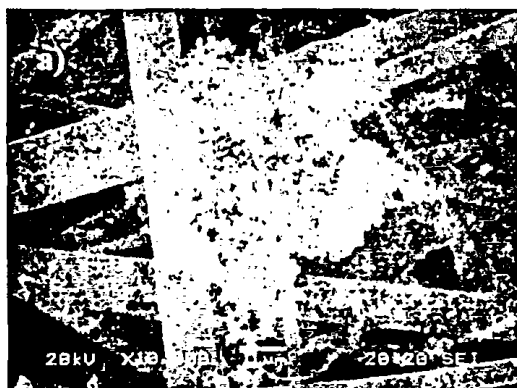


Σχήμα 4.28. Εικόνες SEM φίλτρων PM_{2.5} περιοχής Κιλαιτούς με ημερομηνία δειγματοληψίας a), b) 04/01/2006.

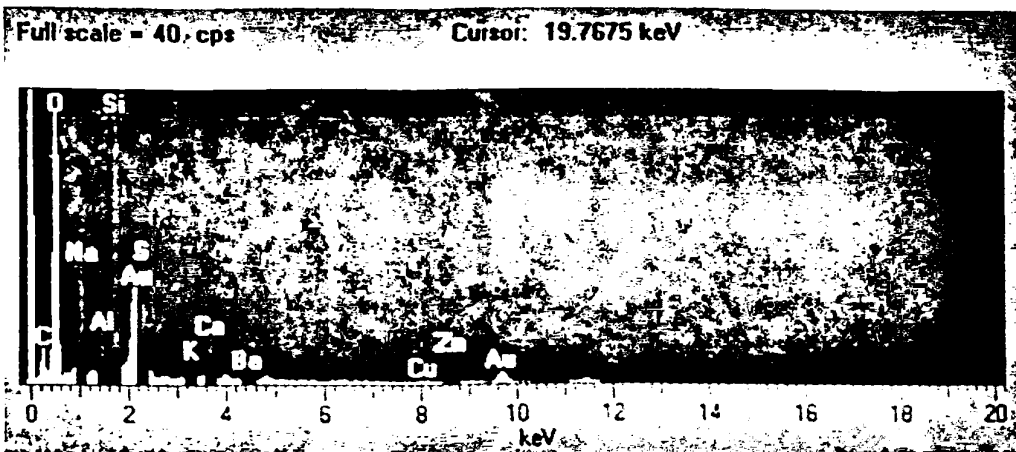


Σχήμα 4.29. Φάσμα EDS ανάλυσης για το σωματίδιο της εικόνας 4.28a. Εμφανείς οι κορυφές ακτίνων X των Mg και Fe, ($K_{\alpha} = 1.2536$ και $K_{\alpha} = 6.3996$ αντίστοιχα).

Κοζάνη, PM_{2.5}

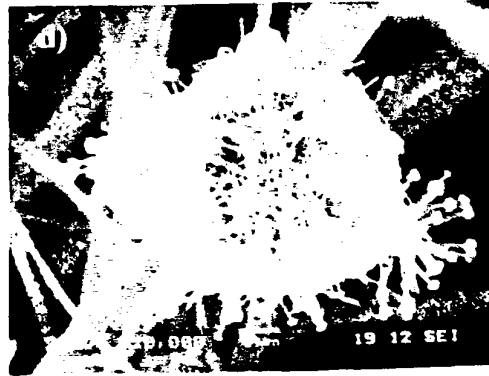
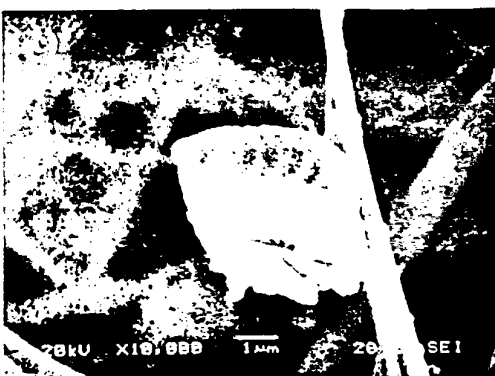
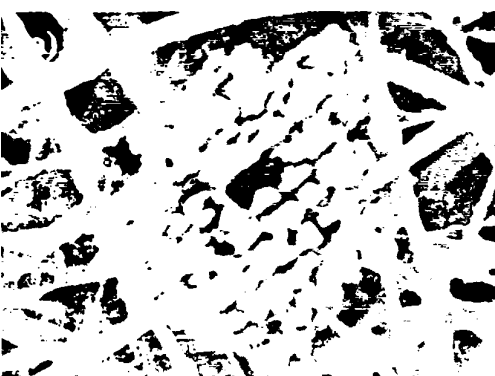


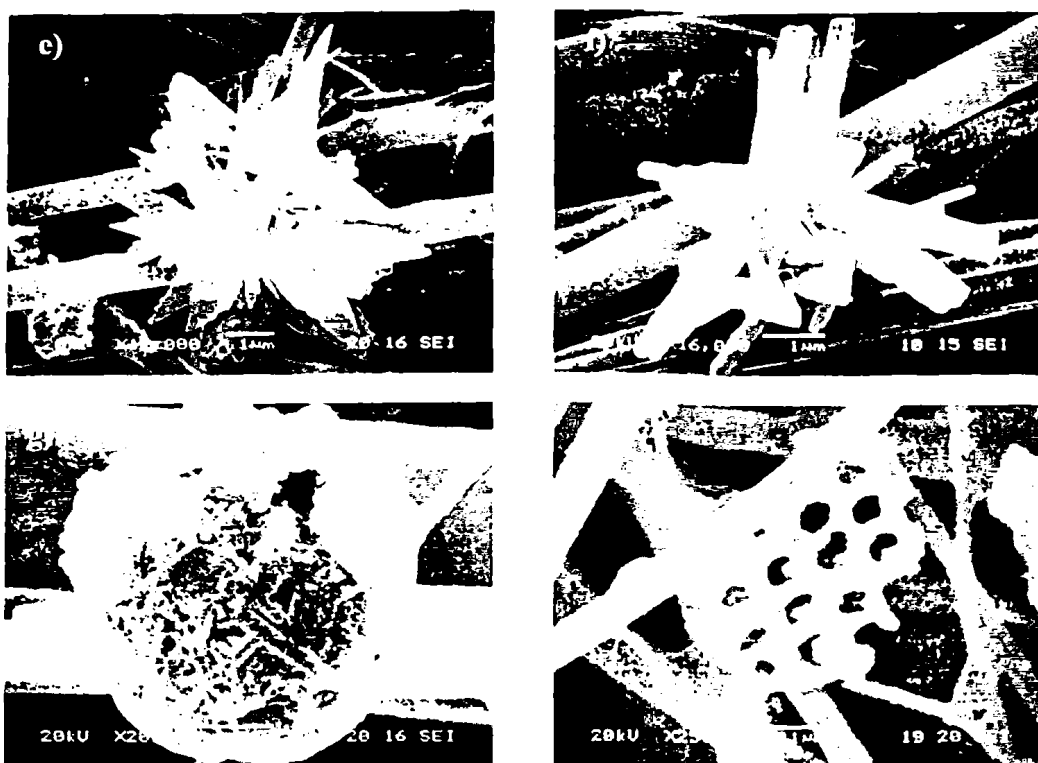
Σχήμα 4.30. Εικόνες SEM φίλτρων PM_{2.5} περιοχής Κοζάνης με ημερομηνία δειγματοληψίας a) 16/12/2006 και b) 04/01/2006.



Εικόνα 4.31. Φάσμα EDS ανάλυσης για το σωματίδιο της εικόνας 4.30b. Εμφανής η κορυφή ακτίνων X του S ($K_{\alpha} = 2.3075$).

Η συνέχεια παρατίθενται εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της ιδιομορφίας των σωματιδίων. Σε μία προσπάθεια να συνδέσουμε την ιδιαιτερότητα της μορφολογίας με τη χημική σύσταση, θα παρατηρήσουμε ότι το σωματίδιο της εικόνας 4.32a παρουσιάζει μεγάλο ποσοστό S, ενώ στα σφαιροειδή σωματίδια των εικόνων 6.32b, 6.32e και 6.32f όπου επίσης υπάρχει S, παρατηρούμε και αύξηση του Ca.





Σχήμα 4.32. Εικόνες SEM ιδιόρρυθμων μορφολογικά σωματιδίων.

Συμπερασματικά, θα έλεγε κανείς πως υπάρχει άμεση συσχέτιση της σύστασης των σωματιδίων με τη μορφολογία αυτών. Σωματίδια τα οποία δεν έχουν λεία επιφάνεια, αλλά εμφανίζουν μία μορφή κρυστάλλωσης έχουν αυξημένο ποσοστό Ca με ταυτόχρονη μείωση του Si. Χαρακτηριστικό είναι επίσης πως σωματίδια που περιέχουν S, έχουν ραβδοειδείς σχηματισμούς και αυτά ταυτοποιήθηκαν κυρίως στην Κοζάνη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6° - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διατριβή έγινε μελέτη της σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων με διάμετρο μικρότερη των 10 μm (PM_{10}) και αυτών με διάμετρο μικρότερη των 2.5 μm ($PM_{2.5}$), προσδιορίζοντας τις πηγές προέλευσής τους, σε βιομηχανική και αστική περιοχή. Οι δειγματοληψίες έγιναν σε δύο θέσεις. Η μία σε κεντρική πλατεία της πόλης της Κοζάνης και η δεύτερη στον οικισμό του Κλείτους, που βρίσκεται κοντά σε ορυχεία και ατμοηλεκτρικούς σταθμούς. Για την ολοκλήρωση της μελέτης αναπτύχθηκαν ή και βελτιώθηκαν τεχνικές ανάλυσης των αιωρούμενων σωματιδίων. Η ανάλυση περιελάμβανε τα παρακάτω στάδια:

- ✓ Μορφολογικό χαρακτηρισμό αιωρούμενων σωματιδίων με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.
- ✓ Προσδιορισμό των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X.
- ✓ Προσδιορισμό πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs) και πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (PCBs).
- ✓ Μέτρηση της τοξικότητας των αιωρούμενων σωματιδίων σε υδατικούς οργανισμούς.

Για τη δειγματοληψία των αιωρούμενων σωματιδίων χρησιμοποιήθηκαν δειγματολήπτες μικρού όγκου, για την αποφυγή της εκρόφησης των ουσιών που έχει ως αποτέλεσμα την υποεκτίμηση των συγκεντρώσεών τους. Η παγίδευση τους έγινε σε φίλτρα υλικού PTFE τα οποία είναι ιδανικά για στοιχειακή ανάλυση των αιωρούμενων σωματιδίων με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X, ενώ εμφανίζονται σταθερά ως προς την αποθήκευσή τους για προσδιορισμό των PAHs και PCBs.

Ο προσδιορισμός των PAHs και PCBs έγινε με τη χρήση της τεχνικής ένεσης μεγάλου όγκου σε αέριο χρωματογράφο, με αναλυτική τεχνική που αναπτύχθηκε στην παρούσα διατριβή. Η μέθοδος αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί όταν απαιτείται υψηλή ευαισθησία, όπως στην περίπτωση που οι όγκοι αέρα που συλλέγονται είναι μικροί. Η εκχύλιση των ουσιών έγινε με συνδυασμό θέρμανσης με επαναροή διαλύτη και λουτρό υπερήχων με επαναροή δίνοντας ικανοποιητικά ποσοστά ανάκτησης των PAHs και PCBs, σε σύντομο χρονικό διάστημα. Τα όρια ανίχνευσης του οργάνου για τη συγκεκριμένη μέθοδο ήταν $0.025-0.333 \text{ ng ml}^{-1}$ και θεωρώντας 24 ώρες δειγματοληψία με σταθερή ροή 16.67 l min^{-1} τα όρια είναι $0.03-0.014 \text{ ng m}^{-3}$



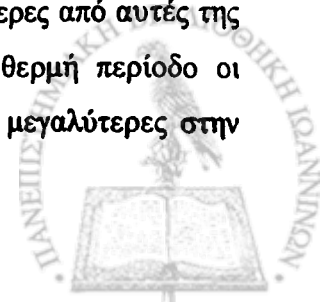
Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων 29 βαρέων μετάλλων και άλλων στοιχείων (Πίνακας 3.1) έγινε με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων Χ, με μέθοδο που αναπτύχθηκε στην παρούσα διατριβή. Η μέθοδος στηρίζεται σε καμπύλη αναφοράς βάση πρότυπων φίλτρων που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο με έγχυση διαλύματος πρότυπων ουσιών πάνω σε φίλτρα. Τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου ήταν 0.1-14.7 ngm⁻³.

Από το μορφολογικό χαρακτηρισμό αιωρούμενων σωματιδίων πρόκυψε ότι, ένα σημαντικό ποσοστό υπτάμενης τέφρας βρίσκεται στα εισπνέσιμα αιωρούμενα σωματίδια. Στην Κοζάνη, εμφανίζεται μεγαλύτερο ποσοστό θείου σε σχέση με τον Κλείτο, το οποίο αποδόθηκε στην καύση λιγνίτη ή πετρελαίου. Το μικρότερο ποσοστό θείου που βρέθηκε στα PM στον Κλείτο σε σχέση με την Κοζάνη, οφείλεται στο μεγαλύτερο ποσοστό άλλων στοιχείων (Ca, Si, Al, Fe και Mg) λόγω των εργασιών εξόρυξης του λιγνίτη, στα ανοιχτά ορυχεία της περιοχής, αλλά και λόγω επαναιώρησης από τη σκόνη δρόμων που κατά ένα μεγάλο ποσοστό περιέχει τέφρα.

Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων έδειξε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις για όλα τα στοιχεία στον Κλείτο σε σχέση με την Κοζάνη. Από τη μελέτη των διαγνωστικών λόγων των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στα PM, φαίνεται ότι η εξόρυξη και η καύση του κάρβουνου μαζί με τις δραστηριότητες που συνεπάγονται αποτελούν τη βασική πηγή βαρέων μετάλλων στην περιοχή. Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων στις δύο θέσεις παρουσιάζουν την ίδια διακύμανση υποδεικνύοντας ίδιες πηγές. Με τη χρήση της πολυμεταβλητής στατιστικής αναγνωρίστηκαν ως πηγές των στοιχείων το πετρέλαιο θέρμανσης, ο λιγνίτης, η σκόνη ορυχείων με τέφρα, τα αυτοκίνητα, τα δευτερογενή θειικά και η καύση του ξυλοκάρβουνου.

Μελετήθηκαν επίσης οι συγκεντρώσεις 16 PAHs (Πίνακας 3.2) που βρίσκονται προσροφημένοι στα PM_{2.5} και PM₁₀. Βρέθηκε ότι οι μεγάλοι μοριακού βάρους PAHs είχαν μεγαλύτερες τιμές στην Κοζάνη δείχνοντας επιβάρυνση των συγκεντρώσεων των PAHs από τα αυτοκίνητα ενώ οι μικρότερου μοριακού βάρους είχαν μεγαλύτερες μέσες τιμές στον Κλείτο και πολύ μεγαλύτερες τιμές σε σχέση με τους υπόλοιπους PAHs και αποδόθηκαν στην καύση του κάρβουνου.

Οι συγκεντρώσεις των PAHs την ψυχρή περίοδο, είναι μεγαλύτερες από τη θερμή λόγω της ταχύτερης καταστροφής τους, αλλά και του μεγαλύτερου ποσοστού αυτών στην αέρια φάση. Στον Κλείτο οι συγκεντρώσεις την ψυχρή περίοδο είναι μεγαλύτερες από αυτές της Κοζάνης, σε κάποιες περιπτώσεις σχεδόν διπλάσιες. Αντίθετα την θερμή περίοδο οι συγκεντρώσεις για ορισμένους PAHs μεγάλου μοριακού βάρους είναι μεγαλύτερες στην



αέρια φάση αλλά και λόγω διάσπασής τους. Σε αρκετές περιπτώσεις όμως παράγωγα οργανικών ενώσεων μπορεί να είναι πιο τοξικά από τις αρχικές ενώσεις. Επομένως ίσως είναι σκόπιμο να γίνει μελέτη της τοξικότητας των παραγώγων για τις ενώσεις που βρέθηκαν σε υψηλές συγκεντρώσεις.

Οι εκπομπές κατά την καύση διαφόρων ειδών καυσίμου (κάρβουνου, ξύλου, μαζούτ, βενζίνης, πετρελαίου), από διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες αλλά και από εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας έχουν βρεθεί ότι συνεισφέρουν στις συγκεντρώσεις των PCBs. Έτσι η παραπέρα διερεύνηση των συγκεντρώσεων περισσότερων ενώσεων, από αυτές που μελετήθηκαν στα παρούσα διατριβή, που ανήκουν στα PCBs είναι απαραίτητη.

Τα $PM_{2.5}$ και PM_{10} της περιοχής εμφανίζουν υψηλή τοξικότητα στους υδατικούς οργανισμούς *Vibrio fischeri*. Η παραπέρα διερεύνηση της χημικής σύστασης των αιωρούμενων σωματιδίων αλλά και η διερεύνηση της τοξικότητας με τη χρήση και άλλων μεθόδων, ίσως δώσει καλύτερη εικόνα της συνολικής τοξικότητας των εισπνεύσιμων αιωρούμενων σωματιδίων.



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Albanis, T.A., Goutner, V., Konstantinou, I.K., Frigis, K., 2003. Organochlorine contaminants in eggs of the yellow-legged gull (*Larus cachinnansmichaelis*) in the North Eastern Mediterranean: is this gull a suitable biomonitor for the region. *Environ. Pollut.* 126, 245–255.
- Alcock RE, Gemmill R, Jones KC. Improvements to the UK PCDD/F and PCB atmospheric emission inventory following an emissions measurement programme. *Chemosphere* 1999;38(4):759–70.
- Allen, J. O., Dookeran, N.M., Smith, K. A., Sarofim, A. D., Taghizadeh, K. and Lafleur, A. L.: 1996, 'Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with aize-segregated atmospheric aerosols in Massachusetts', *Environ. Sci. Technol.* 30, 1023–1031.
- Anderson Instruments Operating Manual, 2001.
- Argiriou, A.A., Kassomenos, P.A., Lykoudis, S.P., 2004. "On the methods for the delimitation of seasons". Volume 4, Issue 4-5, October 2004, Pages 65-74
- Banjoo Darryl Ricardo, Paul Kurt Nelson, 2005. Improved ultrasonic extraction procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments. *Journal of Chromatography A*, 1066 (2005) 9–18
- Banu Cetin, Sinan Yatkin, Abdurrahman Bayram, Mustafa Odabasi, 2007. Ambient concentrations and source apportionment of PCBs and trace elements around an industrial area in Izmir, Turkey. *Chemosphere* 69 (2007) 1267–1277
- Bartzokas, A., Kassomenos, P., Petrakis, M., Celessides, C., 2004: The effect of meteorological and pollution parameters on the frequency of hospital admissions for cardiovascular and respiratory problems in Athens. *Indoor Built Environ.*, 13, 271-275.
- Bem, H. Gallorini, M. Rizzio, E. and Krzeminska, M. (2003) Comparative studies on the concentrations of same elements in the urban air particulate matter in Lodz City of Poland and in Milan, Italy. *Environment International* 29, 423-428.
- Benneth R.L., and Stockburger L., (1994). Sampling carbonaceous aerosols: a review of methods and previous measurements, EPA Project Summary, EPA/600/SR-94/192, Research Triange Park, NC 27711.
- Biterna M., D. Voutsas, 2005. Polychlorinated biphenyls in ambient air of NW Greece and in particulate emissions *Environment International* 31 (2005) 671–677
- Breivik K, Sweetman A, Pacyna JM, Jones KC. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners—a mass balance approach: 2 Emissions. *Sci Total Environ* 2002;290:199–224.
- Brown JF, Frame GM, Olson DR, Webb JL. The sources of coplanar PCBs. *Organohalog Compd* 1995;26:427–30.



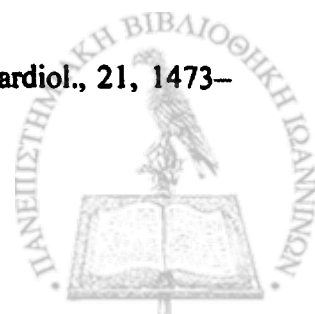
- Broz J, Grabic R, Kilia/n J, Lojka/sek M, Marklund S, Ocelka T, et al. The effect of oils on PAH, PCDD, PCDF, and PCBs emissions from a spark engine fueled with leaded gasoline. *Chemosphere* 2000;41:1905– 11.
- Bruno, P., Caselli, M., de Gennaro, G., & Traini, A. (2001). Source apportionment of gaseous atmospheric pollutants by means of an absolute principal component scores (APCS) receptor model. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 371, 1119–1123.
- Boubel, R.W., Fox, D.L., Turner, D.B., and Stern, A.C., 1994: *Fundamentals of Air Pollution*. 3rd Edition, Academic Press.
- Buhr, M. P., Trainer, M., Parrish, D. D., Sievers, R. E. and Fahsenfeld, F. C. (1992) Assessment of pollutant emission inventories by principal component analysis of ambient air measurements. *Geophysical Research Letters* 19, 1009-1012.
- Caricchia, A. M., Chiavarini, S., & Pezza, M. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy). *Atmospheric Environment*, 33, 3731–3738.
- Cecinato, A., Cicciooli, P., Brancaleoni, E., Zagari, M., 1998. PAH and N-PAH in the urban atmosphere of Rome and Milan. *Annali di Chimica* 88, 369–379.
- Cetin B., S. Yatkin, A. Bayram, M. Odabasi. 'Ambient concentrations and source apportionment of PCBs and trace elements around an industrial area in Izmir, Turkey'. *Chemosphere* 69 (2007) 1267–1277
- Chow, J.C., Watson, J.G., Kuhns, H., Etyemezian, V., Lowenthal, D.H., Crow, D., Kohl, S.D., Engelbrecht, J.P., Green, M.C., 2004. Source profiles for industrial, mobile, and area sources in the Big Bend Regional Aerosol Visibility study. *Chemosphere* 54, 185–208.
- Chow, J.C., Watson, J.G., 2002. Review of PM_{2.5} and PM₁₀ apportionment for fossil fuel combustion and other sources by the chemical mass balance receptor model. *Energy Fuels* 16, 222–260.
- Chaloulakou A., Kassomenos P., Spyrellis N., Demokritou P., Koutrakis P., 2003. Measurements of PM₁₀ and PM_{2.5} particle concentrations in Athens, Greece. *Atmospheric Environment* 37 (2003) 649–660
- Chunlei Li, Jiamo Fu, Guoying Sheng, Xinhui Bi, Yongmei Hao, Xinming Wang, Bixian Mai, 2005. Vertical distribution of PAHs in the indoor and outdoor PM_{2.5} in Guangzhou, China *Building and Environment* 40 (2005) 329–341
- Cheng Jin-Ping, Qian Wu, Hai-Ying Xie, Jin-Min Gu, Wen-Chang Zhao, Jing Ma, Wen-Hua Wang, 2007. Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in PM₁₀ Surrounding a Chemical Industrial Zone in Shanghai, China. *Bull Environ Contam Toxicol* (2007) 79:448–453



- Covaci, A., Tutudaki, M., Tsatsakis, A.M., Schepens, P., 2002. Hair analysis: another approach for the assessment of human exposure to selected persistent organochlorine pollutants. *Chemosphere* 46 (3), 413–418.
- Cooper DA, Peterson K, Simpson D. Hydrocarbon, PAH and PCB emissions from ferries: a case study in the Skagerak-Kattegatt-Oresund region. *Atmos Environ* 1996;30(14):2463–73.
- Conolly C. Speciation of the UK polychlorinated biphenyl emission inventory. AEA Technology Environment, Report no AEAT/R/ ENV/0001, UK, 2001.
- Crawle, J. and Sievering, H. (1986) Factor Analysis of the MAP3S/RAINE precipitation chemistry network: 1976-1980. *Atmospheric Environment* 20, 1001-1013.
- Cretney J. R., Lee H. K., Wright G. J., Swallow W. H., Taylor M. C., 1985. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in air particulate matter from lightly industrialized urban area. *Environmental Science and Technology* 19, 397-404.
- Crivelli, A.J., Marsili, L., Focardi, S., Renzoni, A., 1999. Organochlorine compounds in Pelicans (*Pelecanus crispus* and *Pelecanus onocrotalus*) Nesting at Lake Mikri Prespa, North Western Greece. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 62 (4), 383.
- Dallarosa, J. B., Monego, J. G., Teixeira, E. C., Stefens, J. L., & Wiegand, F. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles in the metropolitan area of Porto Alegre, Brazil. *Atmospheric Environment*, 39, 1609–1625.
- De Martinis, B., Okamoto, R. A. B., Kado, N. Y., Gundel, L., & Carvalho, L. R. F. (2002). Polycyclic aromatic hydrocarbons in a bioassay-fractionated extract of PM10 collected in Sao Paulo, Brazil. *Atmospheric Environment*, 36, 307–314.
- Dietl, C., Reinfenhausen, W., Peichl, L., 1997. Association of antimony with traffic-occurrence in airborne dust, deposition and accumulation in standardized grass cultures. *The Science of the Total Environment* 205, 235–244.
- Dyke PH, Foan C, Fiedler H ,2003. PCB and PAH releases from power stations and waste incineration processes in the UK. *Chemosphere* 50:469–480
- Easton M. D. L., D. Lusznik and E. Von der Geest, (2002). 'Preliminary examination of contaminant loadings in farmed salmon, wild salmon and commercial salmon feed' *Chemosphere* 46, 1053.
- Eisenreich, S.J., Hollod, G.J., Johnson, T.C., 1979. Accumulation of polychlorinated biphenyls (PCBs) in surficial Lake Superior sediments. atmospheric deposition. *Environ. Sci. Technol.* 13 (5), 569–573.
- Eppe G., J.-F. Focant, C. Pirard, E. De Pauwn. (2004). 'PTV-LV-GC/MS/MS as screening and complementary method to HRMS for the monitoring of dioxin levels in food and feed'. *Talanta* 63, 1135.



- Engelbrecht, J.P., Swanepoel, L., Chow, J.C., Watson, J.G., Egami, R.T., 2002. The comparison of source contributions from residential coal and low-smoke fuels, using CMB modeling, in South Africa. *Environmental Science and Policy* 5, 157–167.
- Engewald W., J. Teske and J. Efer,(1999). 'Programmed temperature vaporiser-based injection in capillary gas chromatography'. *J. Chromatogr. A* 856, 259-278.
- E.U. (1999) Council Directive 83/399/EC relating to limit values for sulphur dioxide and oxides of nitrogen, particulate matter and lead in ambient air. *Official Journal of European Communications* L 163/99.
- EU, 1999: Council Directive 99/30/EC of April 1999 relating to limit values for sulphur dioxide, nitrogen dioxide and oxides of nitrogen, particulate matter and lead in ambient air, OJ L 163 of 29/06/1999, p. 41-60.
- Evangelopoulos V, Zoras S., Triantafyllou A.G., Albanis T.A, 2007. "Assessment of particulate matter fractions and distinction of attributing factors in modeling approaches" Submitted at J. Environ. Management.
- Evangelopoulos V., S. Zoras, A.G. Triantafyllou and T.A. Albanis, 2006a. PM₁₀-PM_{2.5} Time series and fractal analysis. *International Journal of Global Network in Environmental Science and Technology*. Vol. 8, No 3, pp 234-240, (Nov 2006).
- Evangelopoulos V.G., A.G. Triantafyllou, T.A. Albanis, C. Papadimitriou, P. Samaras and S. Zoras, 2006b. Atmospheric particulate matter ecotoxicity to aquatic organisms, 6th International Symposium on Advanced Environmental Monitoring Heidelberg, Germany, Presented June 2006.
- Finlayson-Pitts B and Pitts J.N., (1997), Tropospheric air pollution: ozone, airborne toxic and polycyclic aromatic hydrocarbons and particles, *Science*, 276, 1045- 1051
- Foltescu, V.L., Lindren, E.S., Isakson, S., O'blad, M., Tiede, R., Sammar, J., Pacyna, J.M., Toerseth, K., 1996. Airborne concentrations and deposition fluxes of major and trace species at marine stations in southern Scandinavia. *Atmospheric Environment* 30, 3857–3872.
- Foltescu, V.L. Selin Lindgren, E. Isakson, J. Oblad, M. Tiede, R. Sommar, J. Pacyna, J.M. and Toerseth, K. (1996) Airborne concentrations and deposition fluxes of major and trace species at marine station in southern Scandinavia. *Atmospheric Environment* 30, 3857-3872.
- Fuchs N.A. (1964) *The mechanics of aerosol*, Pergamon Press, Oxford
- Gao, Y., Nelson, E.D., Field, M.P., Ding, Q., Li, H., Sherrell, R.M., Gigliotti, C.L., Van Ry, D.A., Glenn, T.R., Eisenreich, S.J., 2002. Characterization of atmospheric trace elements on PM_{2.5} particulate matter over the New York–New Jersey harbor estuary. *Atmospheric Environment* 36, 1077–1086.
- Glantz, S.A., 1993: Heart disease and the environment. *J. Am. Coll. Cardiol.*, 21, 1473–1474.



- Guo, H., Lee, S. C., Ho, K. F., Wang, X. M., & Zou, S. C. (2003). Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 37, 5307–5317.
- Harrad SJ, Sewart AP, Alcock R, Boumphrey R, Burnett V, Duarte-Davidson R, et al. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the British environment: sinks, sources and temporal trends. *Environ Pollut* 1994;85:131–46.
- Hatakeyama S., Izumi K., Fukuyama T and Akimoto H., (1989) Reactions of ozone with pinene and β -pinene in air: Yields of gaseous and particulate products, *J. Geophys. Res.*, 94, 13013-13024
- Harrison, R.M., Deacon, A.R., Jones, M.R., Appleby, R.S., 1997. Sources and processes affecting concentrations of PM10 and PM2.5 particulate matter in Birmingham (UK). *Atmospheric Environment* 31, 4103–4117.
- Harrison, R.M., Smith, D.J.T., Luhana, L., 1996. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U.K. *Environ. Sci. Technol.* 30, 825-832.
- Haupt O., K. Linnow, R. Harmel, C. Schaefer, W. Dannecker, *X-ray Spectrometry* 26 (1997) 79.
- Haupt O., B. Klaue, C. Schaefer, W. Dannecker, *X-ray Spectrometry* 24 (5) (1995) 267.
- HEI Health Effect Institute, 2002. Understanding the health effects of components of the particulate matter mix: progress and next steps. Insights from HEI's research programs. April 2002.
- Henry, R. C. (1997). History and fundamentals of multivariate air quality receptor models. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 37, 37–42.
- Henry, R.C., Hidy, G.M., 1979. Multivariate analysis of particulate sulfate and other air quality variables by principal components—part 1. Annual data from Los Angeles and New York. *Atmospheric Environment* 13, 1581–1596.
- Hinds W.C. (1982) *Aerosol technology*, Wiley, New York
- Hopke, P. K., Gladney, E. S., Gordon, G. E., Zoller, W. H. and Zones, A. G.: 1976, 'Atmos. The use of multivariate analysis to identify sources of selected elements in Boston urban aerosol'. *Environ.* 10, 1015–1025.
- http://www.pall.com/34696_28165.asp. Pall Corporation
- IARC, International Agency for Research on Cancer, 1987–1991. 'IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic'. *Risks to Humans*, Lyon, vols. 43–53.



IARC, 1987. Overall Evaluations of Carcinogenicity: An Updating of IARC Monographs vols. 1 to 42. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Suppl. 7. International Agency for Research on Cancer, Lyon.

Jordanidis A., Buckman J., Triantafyllou AG., Asvesta A. (2005). Characterization of airborne particles collected in the vicinity of a lignite mining and burning area of northern Greece, 13th International Symposium on Environmental Pollution and its Impact on Life in the Mediterranean Region, 8-12 October 2005, Thessaloniki, Greece, pp. 54.

Jordanidis A., Buckman J., Triantafyllou AG., Asvesta A. (2006). Fly ash particles from lignite-fired power plants as an air pollution factor in Kozani's area, northern Greece, 23rd Annual Meeting of the Society for Organic Petrology, Beijing, People's Republic of China, 15-22 September 2006, pp. 98-99.

Jordanidis A., Buckman J., Triantafyllou AG., Asvesta A. (2007a). Atlas of airborne particles from Kozani area, northern Greece, Πρακτικά του 11ου Διεθνούς Συνεδρίου της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Αθήνα, 24-26 Μαΐου 2007, pp. 1421-1432.

Jordanidis, A., Buckman, J., Triantafyllou, A.G., Asvesta A., (2007b). 'ESEM/EDX characterisation of airborne particles from an industrialized area of northern Greece', Environmental Geochemistry and Health, (in press) doi: 10.1007/s10653-007-9124-y

Jordanidis, A., Zoras, S., Buckman, J., Triantafyllou, A.G., Asvesta A., Evagelopoulos, V., (2007c), 'Characterisation of airborne particles collected proximal to lignite mines and power plants of Ptolemais-Kozani area, northern Greece', Fresenius Environmental Bulletin (in press)

Jordanidis A., Buckman J., Triantafyllou AG., Asvesta A. (2008a). Secondary sulphate aerosols in an industrialized area of northern Greece as viewed by ESEM-EDX, 26th European Conference of the Society of Environmental Geochemistry and Health, Athens, 31 March-3 April 2008

Jordanidis, A., Buckman, J., Triantafyllou, A.G., Asvesta A., (2008b), 'Fly ash-airborne particles from Ptolemais-Kozani area, northern Greece, as determined by ESEM-EDX', International Journal of Coal Geology, Vol. 73, pp. 63-73.

Jolliffe I.T., 1986. Principal Component Analysis. Springer, New York.

Kaiser, H.F., 1958. The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis. Psychometrika. 23, 187-200.

Kaiser, H.F., 1970. A second generation little jiffy. Psychometrika 35, 401-416.

Kakareka S. Sources of persistent organic pollutants emission on the territory of Belarus. Atmos Environ 2002;36:1407-19.

Kamarianos, A., Iosifidou, E.G., Batzios, C., Psomas, I.E., Kilikidis, S., 1997. Residues of organochlorine pesticides and PCBs in human adipose tissues in Greece. Fresen. Environ. Bull. 6 (7-8), 383-389.



- Kamarianos, A., Karamanlis, X., Galoupi, E., 2002. Pollution of coastal areas of N. Greece by organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs). In: Proceedings of the 1st Environmental Conference of Macedonia, 1-4 March 2002, Thessaloniki, Greece, pp. 116-121.
- Kamarianos, A., Karamanlis, X., Goulas, P., Theodosiadou, E., Smokovitis, A., 2003a. The presence of environmental pollutants in the follicular fluid of farm animals (cattle, sheep, goats and pigs). *Reprod. Toxicol.* 17, 185-190.
- Kamarianos, A., Karamanlis, X., Theodosiadou, E., Goulas, P., Smokovitis, A., 2003b. The presence of environmental pollutants in the semen of farm animals (bull, ram, goat and boar). *Reprod. Toxicol.* 17, 439-445.
- Kassomenos P. A, 2003. "Anatomy of the synoptic conditions occurring over southern Greece during the second half of the 20th century". *Theor. Appl. Climatol.* 75, 65-77 (2003). Part I. Winter and summer
- Katsouyanni, K., Trichopoulos, D., Zavitsanos, X., Touloumi, G., 1988: The 1987 Athens heat wave. *Lancet*, 3, 573.
- Kavouras, I.G., Lawrence, J., Koutrakis, P., Stephanou, E.G., Oyola, P., 1999. Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmospheric Environment* 33, 4977-4986.
- Kazunari Kume, Takeshi Ohura, Takahiro Noda, Takashi Amagai, Masahiro Fusay, 2007. Seasonal and spatial trends of suspended-particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban Shizuoka, Japan. *Journal of Hazardous Materials* 144 (2007) 513-521
- Kim, K. H. Lee, J.H. and Jang, M.S. (2002) Metals in airborne particulate matter from the first and second industrial complex are of Taejon City, Korea. *Environmental Pollution* 118, 41-51.
- Kouimtzi Th, Samara C, Voutsas D, Balafoutis Ch, Muller L. PCDD/Fs and PCBs in airborne particulate matter of greater Thessaloniki area, N Greece. *Chemosphere* 2002;47:193-205.
- Konstantinou, I.K., Goutner, V., Albanis, T.A., 2000. The incidence of polychlorinated biphenyl and organochlorine pesticide residues in the egg of the cormorant (*Phalacrocorax carbo sinensis*): an evaluation of the situation in four Greek wetlands of international importance. *Sci. Total Environ.* 257, 61-79.
- Konstantinou, I., Hela, D., Lambropoulou, D., Sakellarides, T., Dimou, A., Akriotis, T. and Albanis, T., 2005. PCBs and organochlorine pesticides concentration levels in liver and fat tissues of diurnal (falconiformes) and nocturnal (strigiformes) birds of prey from Greece. In: Proceedings of the 9th Int. Conf. Environ. Sci. Technol., Greece, 1-3 September, 2005, pp. A804-A809.



- Larsen, R.K., Baker, J.E., 2003. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: a comparison of three methods. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1873-1881.
- Lee, D.S., Garland, J.A. and Fox, A.A. (1994) Atmospheric concentrations of trace elements in urban areas of the United Kingdom. *Atmospheric Environment* 28 (16), 2691-2713.
- Lee, S.W., Pomalis, R. and Kan, B. (2000) A new methodology for source characterization of oil combustion particulate matter. *Fuel Processing Technology* 65-66, 189-202.
- Lohmann R, Northcott GL, Jones KC (2000) Assessing the contribution of diffuse domestic burning as a source of PCDD/Fs, PCBs and PAHs to the UK atmosphere. *Environ Sci Technol* 34:2892-2899
- Lowenthal, D. H. and Rahn, K. A. (1987) Application of the factor-analysis receptor model to simulated urban-and regional-scale data sets. *Atmospheric Environment* 21, 2005-2013.
- Mandalakis M, Tsapakis M, Tsoga A, Stefanou EG. Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece). *Atmos Environ* 2002;36:1015-4023.
- Manoli E., Kouras A., Samara C., 2004. Profile analysis of ambient and source emitted particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from three sites in northern Greece. *Chemosphere* 56, 867-878.
- Manoli, E., Samara, C., (1995). Comparative study on the extraction of polynuclear aromatic hydrocarbons from urban atmospheric particulates by various techniques and solvents. *Fresenius Environmental Bulletin* 4, 74-79.
- Manoli E., Kouras A., Samara C., 2004. Profile analysis of ambient and source emitted particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from three sites in northern Greece. *Chemosphere* 56, 867-878.
- Manoli E., Voutsas D., Samara C., 2002. Chemical characterization and source identification/apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Environment*, 36, 949-961.
- Mandalakis M., E.G. Stephanou, (2002). Polychlorinated biphenyls associated with fine particles (PM_{2.5}) in the urban environment of Chile: concentration levels, and sampling volatilization losses, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21, 2270-2275.
- Mantis J., Chaloulakou A., Samara C., 2004. PM₁₀-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Greater Area of Athens, Greece. *Chemosphere*, 59, 593.
- Maenhaut, W., Francois, F., Cafmeyer, J. and Okunade, O. (1996) Size fractionated aerosol composition at Gent, Belgium. Results from a one year study. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 109-110, 476-481.



- Muller, J.F., Hawker, D.F., Connel, D.F., 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Brisbane, Australia. *Chemosphere* 37, 1369–1383.
- Menichini, E., Monfredini, F., & Merli, F. (1999). The temporal variability of the profile of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air: A study in a medium traffic area in Rome, 1993–1998. *Atmospheric Environment*, 33, 3739–3750.
- Miller, S. L., Anderson, M. J., Daly, E. P., & Milford, J. B. (2002). Source apportionment of exposures to volatile organic compounds. I. Evaluation of receptor models using simulated exposure data. *Atmospheric Environment*, 36, 3629–3641.
- Moreira Vaz Jorge, (2003). 'Screening direct analysis of PAHS in atmospheric particulate matter with SPME'. *Talanta* 60, 687.
- Ozeki, T., Koide, K., & Kimoto, T. (1995). Evaluation of sources of acidity in rainwater using a constrained oblique rotational factor analysis. *Environmental Science and Technology*, 29, 1638–1645.
- Paatero, P. (1997). Least squares formulation of robust, nonnegative factor analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 37, 23–35.
- Panther, B.C., Hooper, M.A., Tapper, N.J., 1999. A comparison of air particulate matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in some tropical and temperate urban environments. *Atmospheric Environment* 33, 4087–4099.
- Papageorgopoulou A., Manoli E., Touloumi E., Samara C., 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of Greek towns in relation to other atmospheric pollutants. *Chemosphere*, 39, 2183-2199.
- Papadopoulos, A., Vassiliadou, I., Costopoulou, D., Papanicolaou, C., Leontiadis, L., 2004. Levels of dioxins and dioxin-like PCBs in food samples on the Greek market. *Chemosphere* 57, 413–419.
- Paliatsos, A.G., Priftis, K.N., Ziomas, I.C., Panagiotopoulou-Gartagani, P., Nikolaou-Panagiotou, A., Tapratzi-Potamianou, P., Zachariadi-Xypolita, A. Nicolaidou, P., Saxoni-Papageorgiou, P., 2006: Association between ambient air pollution and childhood asthma in Athens, Greece. *Fresen. Environ. Bull.*, 15, 6.
- Panagiotakos, D.B., Chrysohoou, C., Pitsavos, C., Nastos, P., Anadiotis, A., Tentolouris, C., Stefanadis, C., Toutouzias, P., Paliatsos, A., 2004: Climatological variations in daily hospital admissions for acute coronary syndromes. *Int. J. Cardiol.*, 94, 229-233.
- Pacyna J. M. (1983) Trace element emission from anthropogenic sources in Europe. NILU Report 10/82, Norwegian Institute for Air Research, ref. 24781, Lillestrom, Norway.
- Peters, T., Vanderpool, R., 2001. Design and calibration of the EPA PM_{2.5} Well Impactor Ninety-Six (WINS). *Aerosol Science and Technology* 34 (5), 389–397.



- Peters, T., Norris, G., Vanderpool, R., Gemmill, D., Wiener, R., Murdoch, R., McElroy, F., Pitchford, M., 2001. Field performance of PM_{2.5} Federal Reference Method samplers. *Aerosol Science and Technology* 34, 433–443.
- Pereira Netto, A. D., Barreto, R. P., Arbilla, G., & Moreira, J. C. (2001). Preliminary comparison of PAH in total suspended particulate samples taken at Niteroi and Rio de Janeiro cities, Brazil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 66, 36–43.
- Piñeiro-Iglesias M., G. Grueiro-Noche, P. López-Mahía, S. Muniategui-Lorenzo and D. Prada-Rodríguez,(2004). 'Assessment of methodologies for airborne BaP analysis' *Sci. Tot. Environ.* 334–335,377.
- Ping Sun, Linda K. Weavers, (2006). Sonolytic reactions of phenanthrene in organic extraction solutions. *Chemosphere* 65, 2268-2274.
- Pleil Joachim D., Alan F. Vette and Stephen M. Rappaport,(2004). 'Assaying particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from archived PM_{2.5} filters' *J. Chromatogr. A* 1033, 9.
- Pope, C. A. Dockery, D. W. and Schwartz, J.: 1995, 'Review of epidemiological evidence of health effects of particulate air pollution', *Inhalation Toxicology* 7, 1-18.
- Polissar, A.V. Hopke, P.K. and Poitot, R.L. (2001) Atmospheric aerosol over Vermont: chemical composition and sources. *Environmental Science and Technology* 35, 4604-4621.
- Psillakis Elefteria, Grammatiki Goula, Nicolas Kalogerakis, Dionissios Mantzavinos, 2004. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions by ultrasonic irradiation *Journal of Hazardous Materials B108* (2004) 95–102
- Querol X., M. Viana, A. Alastuey, F. Amato, T. Moreno, S. Castillo, J. Pey, J. de la Rosa, A. Sanchez de la Campa, B. Artinano, P. Salvador, S. Garcia Dos Santos, R. Fernandez-Patier, S. Moreno-Grau, L. Negral, M.C. Minguillon, E. Monfort, J.I. Gil, A. Inza, L.A. Ortega, J.M. Santamaria, J. Zabalza. «Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain» *Atmospheric Environment* 41 (2007) 7219–7231
- Quisefit P. , P. De Chateaubourg, S. Garivait, E. Steiner, *X-ray Spectrometry* 21 (2) (1994) 59.
- Quiterio Simone Lorena & Graciela Arbilla & Glauco Favilla Bauerfeldt & Josino Costa Moreira, 2007. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Molecular Diagnostic Ratios in Airborne Particles (PM₁₀) Collected in Rio de Janeiro, Brazil. *Water Air Soil Pollut* (2007) 179:79–92
- Reinhardt R., W. Engewald, S. Görög (1995). 'Gas chromatographic separation of the enantiomers of flumecinol and some related compounds'. *High Resolut. Chromatogr.*, 18,124.



- Reimann, C., De Caritat, P., 2000. Intrinsic flaws of element enrichment factors EF in environmental geochemistry. *Environmental Science and Technology* 34, 5084–5091.
- Ren, S., Frymier, P.D., 2003a. The use of a genetically engineered *Pseudomonas* species (Shk1) as a bioluminescent reporter for heavy metal toxicity screening in wastewater treatment plant influent. *Water Environ. Res.* 75, 21–29.
- Ren, S., Frymier, P.D., 2003b. Toxicity estimation of phenolic compounds by bioluminescent bacteria. *J. Environ. Eng.* 129, 328–335.
- Ren, S., Frymier, P.D., 2003c. Comparative study of two bioassays for applications in influent wastewater toxicity monitoring. *J. Environ. Eng.* 129, 216–221.
- Ross H. B. (1985) An atmospheric selenium budget for the region 30°N to 90°N. *Tellus* 37B, 78-90.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1993b. Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: Roads as sources and sinks. *Environmental Science and Technology* 27, 1892–1904.
- Samara, C., 2005. Chemical mass balance source apportionment of TSP in a lignite-burning area of western Macedonia, Greece. *Atmospheric Environment* 39, 6430–6443.
- Samara, C., Voutsas, D., Kouimtzis, Th., Bournis, N., Tsani, E., 1990. Characterization of airborne particulate matter in Thessaloniki, Greece. Part I: Source related heavy metal concentrations within TSP. *Toxicological and Environmental Chemistry* 29, 107–119.
- Samara, C., Kouimtzis, Th., Tsitouridou, R., Kanias, G., Simeonov, V., 2003. Chemical mass balance source apportionment of PM10 in an industrialized urban area of Northern Greece. *Atmospheric Environment* 37, 41–54.
- Sanchez, M. L., Casanova, J. L., Ramos, M. C. and Sanchez, J. L. (1986) Studying the spatial and temporal distribution of SO₂ in an urban area by principal component factor analysis. *Atmospheric Research* 20, 53-65.
- Schwartz J. Air pollution and daily mortality: a review and meta-analysis. *Environ Res* 1994;64:26-35.
- Seinfeld J. and Pandis S., (1997) *Atmospheric chemistry and physics: From Air Pollution to Climate Changes*, John Wiley & Sons., London, England.
- Seinfeld, J. H.: 1986, *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, John Wiley & Sons, New York.
- Schoonenboom MH, Tromp PC, Olie K. The formation of coplanar PCBs, PCDDs and PCDFs in a fly ash model system. *Chemosphere* 1995;30(7):1341–9.



- Simoneit B.R.T., (1984) Organic matter of the troposphere: -III Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the Western United States, *Atmos. Environ.*, 18, 51-67
- Seaton, A, McNee, W., Donalson, K., Godden, D., 1995: Particulate air pollution and acute health effects. *Lancet*, 345, 176-178.
- Singh, K. P., Malik, A., & Sinha, S. (2005a). Water quality assessment and apportionment of pollution sources of Gomti river (India) using multivariate statistical techniques – A case study. *Analytica Chimica Acta*, 538, 355–374.
- Simcik, M.F., Eisenreich, S.J., Liroy, P.J., 1999. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmos. Environ.* 33, 5071-5079.
- Simcik MF, Franz TP, Zhang H, Eisenreich SJ (1998) Gas-particle partitioning of PCBs and PAHs in the Chicago urban and adjacent coastal atmosphere: state of equilibrium. *Environ Sci Technol* 32:251–257
- Simeonov, V., Stratis, J. A., Samara, C., Zachariadis, G., Voutsas, D., Anthemidis, A., Sofoniou, M., & Kouimtzis, Th. (2003). Assessment of the surface water quality in Northern Greece. *Water Research*, 37, 4119–4124.
- Sienra, M. R., Rosazza, N. G., & Prendez, M. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in urban atmospheric respirable particulate matter. *Atmospheric Research*, 75, 267–281.
- Schoonenboom MH, Tromp PC, Olie K (1995) The formation of coplanar PCBs, PCDDs and PCDFs in a fly ash model system. *Chemosphere* 30:1341–1349
- Statheropoulos M., Vassiliadis N. and Pappa A. (1997). Principal component and canonical correlation analysis for examining air pollution and meteorological data. *Atmospheric Environment* 32, 1087-1095, 1998.
- Sheu, H. L., Lee, W. J., Tsai, J. H., Fan, Y. C., Su, C. C. and Chao, H. R.: 1996, 'Particle size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of a traffic intersection', *J. Environ. Sci. Health*. A31(6), 1293–1316.
- Shuvayeva O.V., P.K. Koutzenogii, V.B. Baryshev, V.I. Rezchihov, A.I. Smirnova, L.D. Ivanova, F.V. Sukchorukov, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. Section A, Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 405 (1998) 553.
- Swietlicki Erik, Sanjiv Puri and Hans-Christen Hansson and Hans Ednerurban. Air pollution source apportionment using a combination of aerosol and gas monitoring techniques. *Atmospheric Environment* Vol. 30, No. 15, pp. 2795-2809, 1996.
- Tauler, R., Lacorte, S., Guillamon, M., Cespded, R., Viana, P., & Barcelo, D. (2004). Chemometric modeling of main contamination sources in surface waters of Portugal. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23, 565–575.



- TP PAHs (1995). Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons. Atlanta, Georgia: U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Services. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.[s.v:s.n], August 1995. p. 487.
- Triantafyllou A.G., P. Kassomenos, G. Kallos, 1999. On the degradation of air quality due to SO₂ and PM₁₀ in the Eordea Basin, Greece. Meteorol. Zeitschrift, N.E. Vol.8, pp. 60-70.
- Triantafyllou A.G., 2000. Patterns and concentrations of PM₁₀ in a mountainous region. Journal of Air and Waste Management Association 50, 1017-1022.
- Triantafyllou A.G., 2001. PM₁₀ pollution episodes as a function of synoptic climatology in a mountainous industrial area. Environmental Pollution 112: 491-500.
- Triantafyllou, A.G., Kiros, E.S., Evangelopoulos, V.G., 2002: Respirable particulate matter at an urban and nearby industrial location: Concentrations and variability and synoptic weather conditions during high pollution episodes. J. Air Waste Manage., 52, 287-296.
- Triantafyllou A.G., 2003. Levels and Trend of Suspended Particles Around Large Lignite Power Stations, Environmental Monitoring and Assessment 89, 15-34.
- Triantafyllou A.G., Evagelopoulos V., Zoras s., 2006a. Design of a web-based information system for ambient air quality data, Journal of Environmental Management, 80(2006) 230-236.
- Triantafyllou A.G., S. Zoras and V. Evagelopoulos, 2006b. "Particulate matter over a seven year period in urban and rural areas within, proximal and far from mining and power station operations in Greece". Environmental Monitoring and Assessment 122: 41-60.
- Triantafyllou A.G., S. Garas, S. Zoras, V. Evagelopoulos and A. Asvesta, 2007. Particulate matter concentrations and elemental analysis in four cities of Northwestern Greece, Fresenius Environmental Bulletin, 16(5)-508-516 (2007)
- Thurston, G. D., & Spengler, J. D. (1985). A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in Metropolitan Boston. Atmospheric Environment, 19, 9-25.
- USEPA (2000). CMB 8.2 User's manual, Office of Air Quality Planning and Standards: Research Triangle Park, NC.
- Venkataraman, C., Lyons, J.M., Friedlander, S.K., 1994. Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon. 1. Sampling, measurement methods, and source characterization. Environ. Sci. Technol. 28, 555-562.
- Voutsas D., H. Terzi, L. Muller, C. Samara, Th. Kouimtzis, 2004. Profile analysis of organic micropollutants in the environment of a coal burning area, NW Greece. Chemosphere 55 595-604.



- Voutsas, D. Samara, C. Kouimtzis, T. and Ochsenkühn, K. (2002) Elemental composition of airborne particulate matter in multi-impacted urban area of Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Environment* 36, 4453-4462.
- Vaeck, L. V., Broddin, G. and Cauwenberghe, K. V.: 1979, 'Differences in particle size distributions of major organic pollutants in ambient aerosols in urban, rural, and seashore areas', *Environ. Sci. Technol.* 13, 1494-1502.
- Virag Szilagyi, Zsuzsanna Hartyani. «Development of an X-ray fluorescence spectrometric method for the analysis of atmospheric aerosol samples». *Microchemical Journal* 79 (2005) 37- 41
- W.H.O. (2000) Air Quality Guidelines for Europe. WHO Regional Publications Eur Ser No 91.
- Wang, C.X. Zhu, W. Peng, An. and Guichreit, R. (2001) Comparative standards on the concentration of rare earth elements and heavy metals in the atmospheric particulate matter in Beijing China and in Delft, the Netherlands. *Environment International* 2001, 309-313.
- Weckwerth, J.G. (2001) Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany). *Atmospheric Environment* 35, 5525-5536.
- Watson, G.J. Chow, C.J. and Houck, J.E. (2001) PM_{2.5} chemical source profiles for vehicle exhaust, vegetative burning, geological material and coal burning in Northwestern Colorado during 1995. *Chemosphere* 43, 1141-1151.
- Watson, G.J. and Chow, C.J. (2001) Source characterization of major emission sources in the Imperial and Mexicali Valleys along the US/Mexico border. *Sc. of the Total Env.* 276, 33-47.
- Watson, J.G., Zhu, T., Chow, J.C., Engelbrecht, J., Fujita, E.M., Wilson, W.E., 2002a. Receptor modeling application framework for particle source apportionment. *Chemosphere* 49, 1093-1136.
- Watson, J.G., Chow, J.C., Lowenthal, D.H., Robinson, F., Cahill, C.F., Blumenthal, D.L., 2002b. Simulating changes in source profiles from coal-fired power stations: use in chemical mass balance of PM_{2.5} in the Mt. Zirkel wilderness. *Energy Fuels* 16, 311-324.
- Watson, J.G., Chow, J.C., Houck, J.E., 2001. PM_{2.5} chemical source profiles for vehicle exhaust, vegetative burning, geological material, and coal burning in Northwestern Colorado during 1995. *Chemosphere* 43, 1141-1151.
- Weber R, Lino F, Imagawa T, Takeuchi M, Sakurai T, Sadakata M (2001) Formation of PCDF, PCDD, PCB and PCN in de novo synthesis from PAH: mechanistic aspects and correlation to fluidized bed incinerators. *Chemosphere* 44:1429-1438



- Weber R, Lino F, Imagawa T, Takeuchi M, Sakurai T, Sadakata M. Formation of PCDF, PCDD, PCB and PCN in de novo synthesis from PAH: mechanistic aspects and correlation to fluidized bed incinerators. *Chemosphere* 2001;44:1429–38.
- Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1217–1232.
- Yusa V., G. Quintas, O. Pardo, A. Pastor, M. de la Guardia. (2006) 'Determination of PAHs in airborne particles by accelerated solvent extraction and large-volume injection–gas chromatography–mass spectrometry'. *Talanta* 69, 807–815
- Ziomas, I. C., Melas, D., Zerefos, C. S. and Bais, A. F. (1995) Forecasting peak pollutant levels for meteorological variables. *Atmospheric Environment* 29, 3703-3711.
- Ευαγγελόπουλος Β., Σ. Ζώρας, Σ. Γκάρας, Χ. Διαμαντόπουλος, Α. Γ. Τριανταφύλλου, Μετρήσεις ποιότητας της ατμόσφαιρας στη Δυτική Μακεδονία, 6^ο Πανελλήνιο Συνέδριο περιβάλλοντος, Ολοκληρωμένη Ανάπτυξη & Περιβάλλον, Θεσσαλονίκη, Παρουσίαση Δεκέμβριος 2004.
- Ευαγγελόπουλος Β., 2005. «ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ ΣΕ ΑΣΤΙΚΗ ΚΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ. Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΗΣ ΚΟΖΑΝΗΣ». Διπλωματική εργασία στο μεταπτυχιακό πρόγραμμα, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων. Παρουσίαση Μάιος 2005.
- Ευαγγελόπουλος Β., Διαμαντόπουλος Χ., Ζώρας Σ., Τριανταφύλλου Α. και Κασσωμένος Π. «ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΑΣ10 ΚΑΙ ΑΣ2.5 ΣΕ ΑΣΤΙΚΗ ΚΑΙ ΜΗ ΑΣΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΟΥ ΛΕΚΑΝΟΠΕΔΙΟΥ ΚΟΖΑΝΗΣ – ΠΤΟΛΕΜΑΙΔΑΣ». 9^ο Διεθνές Συνέδριο Μετεωρολογίας – Κλιματολογίας και Φυσικής της Ατμόσφαιρας, Θεσσαλονίκη, Μαΐος 2008.
- Ευαγγελόπουλος Β., Τριανταφύλλου Α. Διαμαντόπουλος Χ., Ζώρας Σ., και Αλμπάνης Τ.Α. «ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΣ10 ΑΣΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗ ΑΣΤΙΚΩΝ ΠΕΡΙΟΧΩΝ ΣΤΟ ΛΕΚΑΝΟΠΕΔΙΟ ΚΟΖΑΝΗΣ – ΠΤΟΛΕΜΑΙΔΑΣ». 3^ο Περιβαλλοντικό Συνέδριο Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη, Μάρτιος 2008.
- Ευαγγελόπουλος Β., Αλμπάνης Τ., Τριανταφύλλου Α., Ζώρας Σ. και Γκάρας Σ. (2008). Ανάπτυξη μεθόδου LVI – GC/MS για τον προσδιορισμό πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων σε δείγματα ΑΣ10 ΚΑΙ ΑΣ2.5'. 3^ο Περιβαλλοντικό Συνέδριο Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη, Μάρτιος 2008.
- Ιορδανίδης, Α. (Iordanidis A.), (2007), 'Αιωρούμενα σωματίδια στην περιοχή της Κοζάνης (Airborne particles from Kozani area, northern Greece)', self-edited, pp. 92 [δίγλωσση έκδοση], ISBN: 978-960-92547-0-0
- Κουϊμτζής Θεμιστοκλής, Κωνσταντίνη Σαμαρά, Ρωξάνη Τσιτουρίδου, 2002. Μελέτη χημικής σύστασης αιωρούμενων σωματιδίων για τον προσδιορισμό του ποσοστού συμμετοχής των πηγών εκπομπής τους στην ατμόσφαιρα του λεκανοπεδίου Εορδαίας. ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ, ΙΟΥΝΙΟΣ 2002



Τριανταφύλλου 2004. Ατμοσφαιρική ρύπανση. Ατμοσφαιρικό Οριακό Στρώμα. Σύγχρονες
Τεχνικές Μέτρησης. Κοζάνη 2004. Σελ. 255.



ABSTRACT AND CONCLUSIONS AT WORK

CONTRIBUTION IN THE INVESTIGATION OF ATMOSPHERIC POLLUTION IN AN URBAN AND INDUSTRIAL REGION BY CHEMICAL AND COMPUTATIONAL METHODS

PhD THESIS

Evangelopoulos G. Vasilios

SUMMARY

Several epidemiological studies have shown an association between particulate air pollution and health effects. Suspended particulates and more, specifically, the inhalable PM_{10} fraction appears to cause respiratory health effects and heart diseases. Moreover, the penetration of particles into respiratory track is a function of the size of the particles and thus, it is more likely for the finer $PM_{2.5}$ fraction to reach the deepest of the lungs. Particulate pollution is of paramount importance in areas with open-pit mines because of its human health related effects. The phenomenon becomes worse when it is combined with raw lignite transfer and combustion in power stations (PS) through the resuspension of particles and stack emissions, respectively.

Kozani – Ptolemais Basin (KPB) is a heavy industrialized area in the northwestern part of Greece, which is characterized by complex topography. Within the basin, lignite PS operate with a total installed generating capacity of more than 4.7 GW. These PS contribute to about 57% of the total electrical energy produced in Greece. The lignite used by these power stations is mined in the nearby open-pit mines. Dust emissions seem to be the most serious problem in the area, as the measured ambient concentrations of suspended particles are at high levels and exceed local and international standards.

Various studies have been published regarding the atmospheric pollution of the wider KPB region so that is appreciated the quality of air and are investigated the mechanisms of dissemination and transport of pollutants. Whilst fewer studies concerned the chemical constitution of total suspended particles. Therefore, it is very well commented in the



literature of the high concentrations of suspended particles and their air quality problems in the region. But up to now, there were no estimations of chemical composition of PM_{10} and $PM_{2.5}$ in the region.

The objective of the present thesis is the study of PM_{10} and $PM_{2.5}$ chemical composition in a neighbouring urban and industrial region. It is also attempted estimation of concentrations of toxic substances that is found in the suspended particles in relation to the contribution of anthropogenic activities in their concentrations.

Size-segregated particulate samples (PM_{10} and $PM_{2.5}$) were collected in the industrial area next to the opencast mines at the village of Klitos and the urban area of Kozani in north-western Greece, for a period of one year. For the completion of the study there were developed while improved techniques of analysis of suspended particles. Their analysis included morphological characterization of particles by the use of scanning electron microscopy (SEM), determination of concentrations of trace elements with X-Ray fluorescence spectroscopy (ED-XRF), determination of concentrations of particles associated polychlorinated biphenyls (PCBs) and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) by gas chromatography and the measurement of toxicity to aquatic micro organisms of PM_{10} and $PM_{2.5}$.

Low volume samplers have been used for trapping suspended particles. The filters used were teflo, which are ideal for analysis of trace elements with X-Ray fluorescence spectroscopy, while they are ideal for storage in the determination of PAHs and PCBs.

The determination of PAHs and PCBs has been carried out by the use of the analytic technique of large volume injection and gas chromatography – mass spectrometry (LVI - GC/MS) together with an analytic technique that was developed in the present thesis. The combined method that has been developed can be used when it is required high sensitivity, as in the case where low volume samplers are used. The extraction of substances has been made by the combination of agitation with reflux solvent and bath of ultrasounds with reflux solvent. This technique gave high recoveries of PAHs and PCBs, in short time intervals. The method's detection limits were $0.025-0.333 \text{ ngml}^{-1}$ and considering 24 hours sampling with constant flow 16.67 lmin^{-1} the limits were $0.03-0.014 \text{ ngm}^{-3}$.

The determination of 29 trace elements has been carried out by X-Ray fluorescence spectroscopy, by a method that was developed in the present thesis. The method is based on reference curves from hand made standards prepared in the laboratory, dripping solution of trace elements on teflo filters. The method's detection limits were $0.1-14.7 \text{ ngm}^{-3}$.



The morphological characterization of suspended particles resulted to an important rate of fly ash on the filters. In Kozani, higher rate of sulphur than at Kleitos was found, which was attributed in the combustion of lignite or/and oil. The smaller rate of sulphur at Kleitos was due to the higher percentage of other elements (Ca, Si, Al, Fe and Mg) because of the mining activities and also due to the resuspension of road dust that contains significant amounts of fly ash.

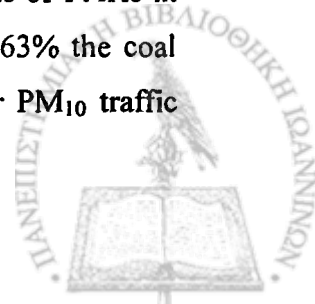
The determination of concentrations of trace elements showed higher rates for all the elements in Kleitos than in Kozani. The study of diagnostic ratios of the elemental concentrations in the PM, it appeared that the mining operations and the combustion of coal constituted the basic source of heavy metals in the region. The collections of elements in the two places presented the same fluctuation indicating common sources. These heavy metals' sources were determined by the use of multivariate statistical analysis. The recognised sources were combustion of oil and lignite, dust of mines with fly ash, the exhaust of cars, the secondary particulates and wood combustion.

The concentrations of 16 PAHs, in $PM_{2.5}$ and PM_{10} were also studied. It was found that high molecular weight PAHs had higher concentrations in Kozani showing traffic contribution while lower molecular weight PAHs had high concentrations in Kleitos which were attributed in the combustion of coal.

The concentrations during the cold period (October - April), were higher than during the hot period (April - October) because of their rapid destruction and the higher gas phase fraction. PAHs' concentrations in Kleitos during the cold period were higher than those of Kozani, whilst in certain cases almost double. On the contrary during the hot period the concentrations for the high molecular PAHs were higher in Kozani. This was possibly due to the emissions of cars that are closer at the sampling site in antithesis with Kleitos.

Compared to other studies in different urban places in the world the concentrations that were calculated in the present thesis were relatively lower or at the same levels.

It was also found a very good correlation of PAHs' concentrations between the two locations showing common sources effects and local meteorological conditions influence. Sources of PAHs have been studied by seasonal sampling in relation to diagnostic ratios and multivariate statistical analysis. The sources that have been recognized were rated by the use of the response model APCA (Absolute Principal Component Analysis). According to this, for Kozani the coal combustion contributed 40% in the concentrations of PAHs in $PM_{2.5}$ and $PM_{2.5-10}$ and the cars 54%, respectively. In Kleitos, contributed 63% the coal combustion and the cars 35% in the concentrations of PAHs in $PM_{2.5}$. For PM_{10} traffic



contributed in percentage of 51% and the coal with the diesel cars in percentage of 54%. Generally speaking, the coal contributes in higher rates to the concentrations of small molecular weight PAHs while the oil combustion and cars contribute in higher percentage in the concentrations of greater molecular weight PAHs.

For the concentrations of PCBs that are bound in the suspended particles it was found that in Kleitos they are lower than those of Kozani with the exception of the hot period, while high concentrations have been observed during the cold period at both locations. From the PCBs correlation with other pollutants and with meteorological parameters appeared that their sources are mostly local, while important was the effect of cars.

Finally, the ecotoxicological effects of $PM_{2.5}$ and PM_{10} particulates was determined by *Vibrio fischeri* and bioassays. Five consecutive dilutions of many samples were tested in order to determine the EC_{50} values (the % of sample concentration that causes 50 % effect on the test organism) of each sample. Generally, $PM_{2.5}$ presented higher toxicity than PM_{10} . In addition, the suspended particles appeared more toxic in the bacterium *vibrio fischeri* in Kleitos than those in Kozani. PAHs' samples testing has shown that toxicity increases with PAHs concentration. The total toxicity of particles however was significantly higher, proving the influence of other substances in the total toxicity needing more future investigation.



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

1. Οριακές τιμές ποιότητας της ατμόσφαιρας για τα αιωρούμενα σωματίδια.

Πίνακας 1. Οδηγία 1999/30/EC για τα PM₁₀

	Περίοδος αναφοράς για τον υπολογισμό του μέσου όρου	Οριακή τιμή	Περιθώριο ανοχής	Προθεσμία συμμόρφωσης προς την οριακή τιμή
Στάδιο 1				
1. 24ωρη οριακή τιμή για την προστασία της ανθρώπινης υγείας	24 ώρες	50 μg/m ³ PM ₁₀ , των οποίων δεν πρέπει να σημειώνεται υπέρβαση περισσότερες από 35 φορές ανά ημερ/νιακό έτος	50% κατά την έναρξη ισχύος της παρούσας οδηγίας, μειούμενο από 1 ^{ης} Ιανουαρίου (*) και κατόπιν κάθε 12 μήνες κατά ίσο ετήσιο ποσοστό ώστε να φθάσει το 0% την 1 ^η Ιανουαρίου 2005	1 ^η Ιανουαρίου 2005
2. Ετήσια οριακή τιμή για την προστασία της ανθρώπινης υγείας	Ημερολογιακό έτος	40 μg/m ³ PM ₁₀	20% κατά την έναρξη ισχύος της παρούσας οδηγίας, μειούμενο από 1 ^{ης} Ιανουαρίου (*) και κατόπιν κάθε 12 μήνες κατά ίσο ετήσιο ποσοστό ώστε να φθάσει το 0% την 1 ^η Ιανουαρίου 2005	1 ^η Ιανουαρίου 2005
Στάδιο 2				



1. 24ωρη οριακή τιμή για την προστασία της ανθρώπινης υγείας	24 ώρες	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ PM_{10} των οποίων δεν πρέπει να σημειώνεται υπέρβαση περισσότερες από 7 φορές ανά ημερ/γιακό έτος	Θα υπολογιστεί βάσει δεδομένων και θα είναι ισοδύναμο με την οριακή τιμή του Σταδίου I	1 ^η Ιανουαρίου 2010
2. Ετήσια οριακή τιμή για την προστασία της ανθρώπινης υγείας	Ημερολογιακό έτος	20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ PM_{10}	50% την 1 ^η Ιανουαρίου 2005, μειούμενο κατόπιν κάθε 12 μήνες κατά ίσο ετήσιο ποσοστό ώστε να φθάσει το 0% την 1 ^η Ιανουαρίου 2010	1 ^η Ιανουαρίου 2010

(*) Η ημερομηνία θα είναι 1 ή 2 Ιανουαρίου μετά την έναρξη ισχύος της παρούσας οδηγίας.

Πίνακας 2. Οριακή τιμή της USEPA για τα $\text{PM}_{2.5}$

Περίοδος αναφοράς	Τιμή ορίου για τα αιωρούμενα σωματίδια
ΕΤΟΣ	15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Αριθμητικός μέσος 24ωρων μετρήσεων για ένα έτος)
Μέση ημερήσια τιμή	65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$



2. Συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στα PM.

Πίνακας 3. Συντελεστές συσχέτισης Pearson μεταξύ των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στα PM_{2.5-10} στην Κοζάνη

	Al	P	S	Cl	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sn	Sb	Ba	Pb	Pb	Si	Mg	Ti	V	Cr	As	Se	Br	K	Ca	Sr	Cd	Te
Al	1.0																											
P	0.7	1.0																										
S	0.5	0.2	1.0																									
Cl	0.3	0.1	0.5	1.0																								
Mn	0.7	0.5	0.4	0.3	1.0																							
Fe	0.9	0.7	0.7	0.5	0.7	1.0																						
Co	0.6	0.3	0.4	0.3	0.9	0.6	1.0																					
Ni	0.3	0.1	0.3	0.2	0.7	0.4	0.8	1.0																				
Cu	-0.1	-0.1	-0.1	0.0	0.4	0.0	0.5	0.5	1.0																			
Zn	0.0	0.0	-0.1	0.0	0.4	0.0	0.4	0.3	0.9	1.0																		
Sn	-0.1	-0.1	0.0	0.0	0.3	-0.1	0.4	0.3	0.8	0.8	1.0																	
Sb	-0.1	0.0	-0.1	-0.1	0.2	-0.1	0.2	0.2	0.5	0.5	0.4	1.0																
Ba	0.9	0.6	0.5	0.4	0.9	0.9	0.8	0.6	0.3	0.3	0.2	0.1	1.0															
Pb	0.0	-0.1	0.0	0.0	0.5	0.0	0.6	0.6	0.8	0.7	0.6	0.4	0.3	1.0														
Si	1.0	0.8	0.4	0.4	0.7	0.9	0.6	0.3	-0.1	0.0	-0.1	-0.1	0.9	0.0	1.0													
Mg	0.9	0.8	0.4	0.4	0.6	0.9	0.5	0.2	-0.1	0.0	-0.1	-0.1	0.8	-0.1	0.9	1.0												
Ti	0.9	0.6	0.5	0.4	0.9	0.9	0.8	0.6	0.2	0.2	0.2	0.1	1.0	0.3	0.9	0.8	1.0											
V	0.8	0.6	0.6	0.6	0.6	0.8	0.6	0.3	0.0	0.0	-0.1	-0.1	0.8	0.0	0.8	0.8	0.8	1.0										
Cr	0.4	0.4	0.3	0.3	0.5	0.5	0.5	0.4	0.3	0.2	0.2	0.1	0.5	0.3	0.4	0.5	0.4	0.5	0.4	1.0								
As	0.0	-0.1	0.0	0.0	0.5	0.0	0.6	0.5	0.9	0.8	0.7	0.5	0.3	0.7	0.0	0.0	0.3	0.0	0.3	0.3	1.0							
Se	0.0	-0.1	0.0	0.0	0.5	0.0	0.6	0.6	0.8	0.8	0.7	0.5	0.3	0.7	0.0	-0.1	0.3	0.0	0.3	0.8	0.8	1.0						
Na	0.3	0.2	0.3	0.9	0.3	0.4	0.3	0.1	0.1	0.1	0.0	-0.1	0.3	0.0	0.4	0.4	0.4	0.5	0.3	0.0	0.0	0.0	0.1					
K	1.0	0.8	0.4	0.3	0.7	0.9	0.5	0.3	-0.1	0.0	-0.1	-0.1	0.9	0.0	1.0	0.9	0.9	0.8	0.4	0.0	0.0	-0.1	1.0					
Ca	0.8	0.8	0.6	0.6	0.6	0.9	0.5	0.3	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	0.7	-0.1	0.8	0.9	0.7	0.8	0.5	-0.1	-0.1	0.0	0.8	1.0				
Sr	0.3	0.3	0.0	0.1	0.4	0.3	0.3	0.0	0.4	0.5	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3	0.4	0.3	0.2	0.3	0.2	1.0		
Cd	0.0	0.0	-0.1	-0.1	0.3	0.0	0.4	0.4	0.7	0.7	0.6	0.5	0.3	0.7	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.2	0.7	0.6	0.5	0.1	-0.1	0.4	1.0	
Te	0.0	-0.1	0.0	0.0	0.3	0.0	0.3	0.3	0.6	0.6	0.4	0.4	0.2	0.5	0.0	-0.1	0.2	0.0	0.2	0.5	0.4	0.4	0.0	-0.1	0.4	0.6	1.0	



Πίνακας 4. Συντελεστές συσχέτισης Pearson μεταξύ των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στα PM_{2.5} στην Κοζάνη

	Al	P	S	Cl	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sn	Sb	Ba	Pb	Pb	Si	Mg	Ti	V	Cr	As	Se	Br	Na	K	Ca	Sr	Cd	
Al	1.0																												
P	0.0	1.0																											
S	0.1	0.7	1.0																										
Cl	0.0	-0.2	-0.1	1.0																									
Mn	0.1	-0.2	-0.1	0.2	1.0																								
Fe	0.7	0.1	0.1	0.0	0.3	1.0																							
Co	0.1	-0.2	-0.1	0.3	0.8	0.3	1.0																						
Ni	0.0	-0.2	-0.1	0.2	0.7	0.1	0.9	1.0																					
Cu	0.0	-0.2	-0.3	0.2	0.7	0.1	0.6	0.5	1.0																				
Zn	0.1	-0.2	-0.1	0.1	0.6	0.1	0.4	0.3	0.9	1.0																			
Sn	0.1	-0.2	-0.2	0.2	0.5	0.1	0.4	0.3	0.8	0.7	1.0																		
Sb	-0.2	-0.1	-0.2	0.0	0.2	0.0	0.1	0.1	0.5	0.4	0.6	1.0																	
Ba	0.4	-0.2	-0.1	0.2	0.8	0.5	0.9	0.8	0.7	0.5	0.5	0.1	1.0																
Pb	0.0	-0.2	-0.1	0.4	0.7	0.1	0.7	0.5	0.7	0.7	0.6	0.3	0.6	1.0															
Si	0.7	0.0	0.2	-0.1	0.0	0.8	-0.1	-0.2	-0.2	0.0	-0.1	-0.2	0.2	-0.2	1.0														
Mg	0.6	0.1	0.0	0.0	0.1	0.9	0.0	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.2	0.2	-0.2	0.7	1.0													
Ti	0.4	-0.2	-0.1	0.2	0.8	0.5	0.8	0.7	0.7	0.5	0.4	0.1	1.0	0.6	0.2	0.3	1.0												
V	0.4	0.0	-0.1	0.0	0.1	0.5	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.3	0.2	0.4	0.5	0.4	1.0											
Cr	0.1	0.0	0.0	0.0	0.3	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.0	0.0	0.2	1.0										
As	-0.1	-0.2	-0.1	0.2	0.6	0.1	0.5	0.4	0.8	0.7	0.7	0.4	0.5	0.7	-0.1	-0.2	-0.1	0.5	0.0	1.0									
Se	0.0	-0.2	-0.2	0.3	0.8	0.2	0.8	0.7	0.8	0.7	0.6	0.3	0.8	0.8	-0.2	-0.2	-0.1	0.8	0.1	0.2	1.0								
Br	-0.1	-0.1	0.0	0.3	0.6	0.1	0.7	0.6	0.6	0.5	0.5	0.3	0.6	0.7	-0.2	-0.2	-0.2	0.6	0.1	0.1	0.6	1.0							
Na	0.0	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1	0.3	0.3	0.0	-0.1	0.1	0.0	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.0	0.1	1.0						
K	0.3	0.2	0.3	0.4	0.1	0.4	0.0	-0.1	-0.2	0.0	-0.1	-0.1	0.0	0.0	0.0	0.5	0.4	0.1	0.1	0.1	-0.1	-0.1	0.1	1.0					
Ca	0.4	0.1	-0.1	0.0	0.1	0.8	0.1	0.0	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	0.2	-0.1	0.5	0.9	0.2	0.2	0.4	0.0	-0.1	-0.1	0.0	0.3	1.0				
Sr	0.1	-0.2	-0.3	0.1	0.2	-0.1	-0.1	-0.1	0.4	0.5	0.5	0.3	0.1	0.3	-0.1	-0.1	-0.1	0.1	0.1	0.2	0.4	0.3	0.2	0.0	-0.1	-0.1	1.0		
Cd	0.1	-0.2	-0.1	0.2	0.5	0.0	0.3	0.2	0.5	0.6	0.5	0.3	0.3	0.4	-0.1	-0.1	-0.1	0.3	0.0	0.2	0.5	0.5	0.3	0.0	0.0	-0.1	0.5	1.0	
Te	0.0	-0.2	-0.1	0.0	0.4	0.0	0.3	0.2	0.6	0.6	0.4	0.5	0.3	0.5	-0.1	-0.1	-0.1	0.3	0.2	0.2	0.4	0.5	0.4	0.0	-0.1	-0.1	0.3	0.4	

Πίνακας 5. Συντελεστές συσχέτισης Pearson μεταξύ των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στα PM_{2.5} στον Κλείτο

	Al	P	S	Cl	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sn	Sb	Ba	Pb	Pb	Si	Mg	Ti	V	Cr	As	Se	Br	Na	K	Ca	Sr	Cd	
Al	1.0																												
P	0.3	1.0																											
S	0.1	0.4	1.0																										
Cl	-0.1	0.1	0.1	1.0																									
Mn	0.3	-0.1	-0.3	0.0	1.0																								
Fe	1.0	0.2	0.2	0.0	0.4	1.0																							
Co	0.3	-0.1	0.1	0.1	0.4	0.5	1.0																						
Ni	0.4	-0.2	0.1	0.1	0.3	0.3	0.9	1.0																					
Cu	-0.1	-0.2	-0.2	0.0	0.6	0.1	0.6	0.5	1.0																				
Zn	0.0	-0.1	-0.2	0.1	0.7	0.1	0.5	0.3	1.0	1.0																			
Sn	-0.2	-0.2	-0.3	0.0	0.6	-0.1	0.4	0.3	0.8	0.8	1.0																		
Sb	-0.3	0.0	-0.2	0.0	0.3	-0.2	0.0	0.0	0.5	0.6	0.6	1.0																	
Ba	0.6	0.0	0.0	0.0	0.6	0.7	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.1	1.0																
Pb	0.1	-0.1	-0.1	0.1	0.6	0.3	0.7	0.5	0.8	0.8	0.6	0.3	0.7	1.0															
Si	1.0	0.3	0.2	-0.1	0.3	1.0	0.2	0.1	-0.1	-0.1	-0.3	-0.3	0.5	0.1	1.0														
Mg	1.0	0.2	0.2	0.0	0.3	1.0	0.3	0.1	0.0	0.0	-0.2	-0.2	0.5	0.1	1.0	1.0													
Ti	0.6	0.0	0.1	0.0	0.5	0.7	0.8	0.7	0.5	0.5	0.3	0.1	1.0	0.7	0.6	0.6	1.0												
V	0.4	0.0	0.0	0.1	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	0.4	0.3	0.2	0.6	0.5	0.4	0.4	0.6	1.0											
Cr	0.2	0.1	0.0	-0.1	0.5	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.2	0.5	0.4	0.2	0.2	0.2	0.4	0.3	1.0									
As	-0.1	-0.1	-0.3	0.0	0.7	0.0	0.5	0.4	0.9	0.9	0.8	0.5	0.5	0.8	0.5	0.8	-0.1	0.5	0.4	0.4	1.0								
Se	-0.1	-0.2	-0.1	0.0	0.6	0.1	0.7	0.6	0.9	0.8	0.8	0.4	0.6	0.9	0.9	-0.1	-0.1	0.6	0.5	0.4	0.9	1.0							
Br	0.1	0.1	0.1	0.2	0.6	0.3	0.7	0.5	0.6	0.6	0.6	0.3	0.5	0.6	0.1	0.1	0.1	0.5	0.4	0.3	0.7	0.6	1.0						
Na	-0.1	-0.1	0.2	0.1	-0.1	-0.1	0.1	0.2	0.3	0.3	0.2	0.1	0.1	0.2	-0.1	-0.1	-0.1	0.1	0.1	0.3	0.0	0.2	0.1	1.0					
K	0.6	0.4	0.6	0.1	0.1	0.7	0.2	0.1	-0.1	-0.1	-0.2	-0.2	0.3	0.0	0.7	0.7	0.4	0.2	0.2	0.1	-0.2	-0.1	0.2	0.0	1.0				
Ca	0.9	0.2	0.2	0.0	0.3	0.9	0.2	0.2	-0.1	0.0	-0.2	-0.2	0.5	0.1	0.9	1.0	1.0	0.5	0.4	0.2	0.1	-0.1	0.1	-0.1	0.7	1.0			
Sr	0.0	0.0	-0.3	0.0	0.5	0.0	0.0	-0.1	0.6	0.6	0.6	0.5	0.2	0.5	0.0	0.0	0.0	0.2	0.1	0.2	0.6	0.4	0.3	0.0	-0.1	0.0	1.0		
Cd	-0.1	-0.1	-0.4	0.1	0.6	0.0	0.1	0.0	0.5	0.6	0.6	0.5	0.2	0.4	-0.1	-0.1	-0.1	0.1	0.4	0.2	0.5	0.4	0.3	0.0	-0.2	0.0	0.6	1.0	
Tc	-0.1	0.0	-0.3	0.1	0.6	-0.1	0.0	-0.1	0.5	0.6	0.6	0.6	0.2	0.4	-0.1	-0.1	-0.1	0.1	0.3	0.3	0.6	0.4	0.4	0.1	-0.1	-0.1	0.7	0.5	



Πίνακας 6. Συντελεστές συσχέτισης Pearson μεταξύ των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στα PM₁₀ στον Κλαίφο

	Al	P	S	Cl	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sn	Sb	Ba	Pb	Si	Mg	Ti	V	Cr	As	Se	Br	Na	K	Ca	Sr	Cd
Al	1.0																										
P	-0.1	1.0																									
S	0.4	-0.3	1.0																								
Cl	-0.1	1.0	-0.2	1.0																							
Mn	0.9	-0.1	0.4	0.0	1.0																						
Fe	1.0	-0.1	0.5	-0.1	0.9	1.0																					
Co	0.0	1.0	-0.2	1.0	0.1	0.0	1.0																				
Ni	0.4	0.8	0.0	0.8	0.5	0.4	0.8	1.0																			
Cu	-0.1	-0.1	-0.2	-0.1	0.1	-0.1	-0.1	0.1	1.0																		
Zn	0.1	0.4	0.0	0.4	0.4	0.2	0.5	0.6	0.7	1.0																	
Sn	-0.1	-0.2	-0.1	-0.1	0.1	-0.1	-0.1	0.1	0.9	0.6	1.0																
Sb	-0.3	0.2	-0.2	0.3	-0.2	-0.3	0.2	0.1	0.5	0.5	0.4	1.0															
Ba	1.0	-0.1	0.4	-0.1	0.9	1.0	0.0	0.4	0.0	0.2	0.0	-0.2	1.0														
Pb	-0.2	1.0	-0.3	1.0	0.0	-0.2	1.0	0.8	0.1	0.6	0.0	0.3	-0.2	1.0													
Si	1.0	-0.1	0.5	-0.1	0.9	1.0	0.0	0.4	-0.1	0.1	-0.1	-0.3	1.0	-0.2	1.0												
Mg	0.6	0.7	0.1	0.7	0.6	0.6	0.8	0.9	-0.1	0.5	-0.2	0.0	0.6	0.6	0.6	1.0											
Ti	0.0	1.0	-0.2	1.0	0.1	0.0	1.0	0.8	-0.1	0.5	-0.2	0.2	0.0	1.0	0.0	0.8	1.0										
V	0.4	0.8	0.1	0.8	0.4	0.4	0.9	0.9	-0.1	0.5	-0.2	0.1	0.4	0.8	0.4	1.0	0.9	1.0									
Cr	0.9	-0.1	0.4	0.0	0.9	0.9	0.1	0.5	0.3	0.4	0.2	0.0	0.9	-0.1	0.9	0.6	0.1	0.4	1.0								
As	-0.1	-0.2	-0.1	-0.2	0.1	-0.1	-0.1	0.1	0.9	0.6	0.8	0.4	0.0	0.0	-0.1	-0.2	-0.2	-0.2	0.2	1.0							
Se	-0.1	0.9	-0.3	0.9	0.0	-0.1	0.9	0.8	0.3	0.7	0.2	0.3	-0.1	1.0	-0.1	0.6	0.9	0.8	0.1	0.2	1.0						
Br	0.1	-0.1	0.0	0.0	0.3	0.1	0.0	0.3	0.7	0.6	0.7	0.3	0.3	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.3	0.7	0.3	1.0					
Na	-0.2	-0.1	0.1	-0.1	-0.2	-0.2	-0.1	-0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	-0.2	-0.1	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2	-0.1	0.2	-0.1	0.0	1.0				
K	0.9	0.1	0.5	0.1	0.9	1.0	0.2	0.5	-0.1	0.2	-0.2	-0.2	0.9	0.0	1.0	0.7	0.2	0.6	0.8	-0.1	0.0	0.1	-0.2	1.0			
Ca	0.9	-0.1	0.6	-0.1	0.8	0.9	0.0	0.4	-0.1	0.1	-0.2	-0.2	0.9	-0.2	0.9	0.6	0.0	0.4	0.8	-0.1	-0.2	0.1	-0.2	0.9	1.0		
Sr	-0.2	1.0	-0.3	1.0	-0.1	-0.2	1.0	0.7	-0.1	0.4	-0.2	0.2	-0.2	1.0	-0.2	0.7	1.0	0.8	-0.1	-0.2	0.9	-0.1	-0.1	0.0	-0.2	1.0	
Cd	0.1	-0.2	-0.3	-0.1	0.2	0.0	-0.1	0.0	0.7	0.5	0.6	0.4	0.1	0.0	0.0	-0.1	-0.1	-0.2	0.3	0.6	0.1	0.5	0.0	-0.1	-0.1	-0.2	1.0
Tc	0.1	0.0	-0.2	0.0	0.2	0.1	0.0	0.2	0.7	0.6	0.6	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.3	0.5	0.3	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5

