



Π8.1 Έκθεση εφαρμογής εξοπλισμού ταχείας μέτρησης της χημικής σύστασης αερολυμάτων, πηγών και ιχνοστοιχείων και δεικτών που σχετίζονται με την υγεία.

Πακέτο Εργασίας	ΠΕ 8
Νο Παραδοτέο	Π8.1
Επικεφαλής δικαιούχος	ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ
Συγγραφείς	Φλώρου Καλλιόπη, Μαρία Γεωργοπούλου και Σπύρος Πανδής
Συμμετέχοντες	
Εσωτερικοί κριτές	
Τύπος Παραδοτέου	Πρωτόκολλο
Επίπεδο διάχυσης	Δημόσιο (PU)
Εκτιμώμενη Ημερομηνία Παράδοσης	
Πραγματική Ημερομηνία Παράδοσης	
Έκδοση	1.0
Σχόλια	

Περιεχόμενα

Εισαγωγή	3
1. Αρχή λειτουργίας του AMS και παρουσίαση αποτελεσμάτων βάσει της ανάλυσης PMF	4
1.1. Φασματοσκοπία μάζας	4
1.2. Αρχή λειτουργίας HR-ToF-AMS.....	4
1.3. PMF	7
1.4. Χαρακτηριστικά σταθμού και δειγματοληψίας.....	9
1.5. Αποτελέσματα χειμερινής καμπάνιας.....	9
2. Οξειδωτικό δυναμικό (OP) ως δείκτης τοξικότητας αιωρούμενων σωματιδίων	14
2.1. Μέθοδος διθειοθρεϊτόλης (DTT assay)	16
2.2. Αρχή λειτουργίας ημιαυτόματου οργάνου μέτρησης OP	16
2.3. Πρωτόκολλο μέτρησης OP – Προσδιορισμός ρυθμού κατανάλωσης DTT _v	18
2.4. Βαθμονόμηση και αξιολόγηση της λειτουργίας του ημιαυτόματου συστήματος.....	21
2.5. Χαρακτηριστικά πεδίου και πρωτόκολλο δειγματοληψίας	24
2.6. Αποτελέσματα – Συμπεράσματα.....	24
3. Βιβλιογραφία	26

Εισαγωγή

Τα ατμοσφαιρικά αερολύματα (PM), γνωστά και ως ατμοσφαιρικά σωματίδια ή αεροζόλ, είναι αιωρούμενα σωματίδια (στερεά ή υγρά) στον αέρα με διαμέτρους που κυμαίνονται από μερικά νανόμετρα (nm) έως και 100 μικρόμετρα (μm). Βάσει του μεγέθους τους κατατάσσονται σε PM₁₀ (σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 10 μm), PM_{2.5} (σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 2.5 μm) και PM₁ (σωματίδια με διάμετρο μικρότερη του 1 μm). Τα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας έχουν σημαντικές επιδράσεις στο κλίμα, στην ποιότητα του αέρα και στην ανθρώπινη υγεία (Seinfeld & Pandis, 1998). Αρκετές τοξικολογικές και επιδημιολογικές μελέτες έχουν συνδέσει τις συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων με αρκετές καρδιαγγειακές αλλά και αναπνευστικές ασθένειες, καθώς ειδικότερα τα σωματίδια μικρού μεγέθους μπορούν να εισέλθουν στον πνεύμονα.

Τα ατμοσφαιρικά αερολύματα επηρεάζουν τον ενεργειακό ισοζύγιο της Γης και συνεπώς το παγκόσμιο κλίμα μέσω των αποκαλούμενων άμεσων και έμμεσων ραδιενεργών επιδράσεων τους. Επιδρούν άμεσα στο περιβάλλον σκεδάζοντας και απορροφώντας την ακτινοβολία του ηλίου, και έμμεσα όταν τα λεπτόκοκκα σωματίδια μεγαλώνουν σε μέγεθος (περίπου 50-100 nm) και αποτελούν πυρήνες συμπύκνωσης σύννεφων (CCN) με αποτέλεσμα να επηρεάζουν την συγκέντρωση των σταγόνων στα σύννεφα, την ανακλαστικότητα, και τον χρόνο ζωής τους. Αυτή η αλλαγή στα σύννεφα διαταράσσει το ενεργειακό ισοζύγιο του πλανήτη.

Συνήθως, τα ατμοσφαιρικά σωματίδια αποτελούνται από ένα μείγμα ανόργανων και οργανικών χημικών ειδών, συμπεριλαμβανομένων των νιτρικών, θειικών, αμμωνιακών, οργανικών ενώσεων, στοιχειακού άνθρακα, θαλάσσιου άλατος, κρυσταλλικών ενώσεων και νερού. Το οργανικό αερόλυμα (OA) είναι συχνά το κυρίαρχο κλάσμα της μάζας των PM₁ ατμοσφαιρικών σωματιδίων συμβάλλοντας στο 20 έως 90% ανάλογα με την τοποθεσία και την εποχή (Kanakidou et al., 2005; Zhang et al., 2007). Το πρωτογενές οργανικό αεροζόλ (POA) αναφέρεται στις οργανικές ενώσεις που εκπέμπονται απευθείας στη σωματιδιακή φάση. Οι οργανικές ενώσεις εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα τόσο από βιογενείς όσο και από ανθρωπογενείς πηγές (Hallquist et al., 2009). Τα ατμοσφαιρικά σωματίδια από βιογενείς πηγές εκπέμπονται από ζωντανούς οργανισμούς (π.χ. φυτά, ζώα ή μικρόβια) ή μη, όπως το χόμα ή τα ηφαίστεια, ενώ σημαντικές ανθρωπογενείς πηγές περιλαμβάνουν τις μετακινήσεις (αυτοκίνητα), τη βιομηχανία, την καύση ξύλου (τζάκια), τις γεωργικές δραστηριότητες κλπ. Η καύση άνθρακα, η παραγωγή τσιμέντου, η μεταλλουργία και η αποτέφρωση αποβλήτων συγκαταλέγονται στις βιομηχανικές δραστηριότητες που παράγουν πρωτογενή σωματίδια αεροζόλ.

Το δευτερογενές οργανικό αερόλυμα (SOA) είναι το κυρίαρχο κλάσμα του OA (Zhang et al., 2007) που αρχικά εκπέμφθηκε στην αέρια φάση, στη συνέχεια οξειδώθηκε και έπειτα μεταφέρθηκε στη σωματιδιακή φάση. Τα κύρια οξειδωτικά στην ατμόσφαιρα είναι οι ρίζες υδροξυλίου (OH), το όζον (O₃) και οι ρίζες νιτρικών (NO₃). Ωστόσο, λόγω των χιλιάδων οργανικών ενώσεων που υπάρχουν στα ατμοσφαιρικά αερολύματα και στις πολυάριθμες αντιδράσεις οξείδωσης τους,

υπάρχουν σημαντικές αβεβαιότητες σχετικά με τις πηγές, την εξέλιξη και τις φυσικές ιδιότητες του ΟΑ.

1. Αρχή λειτουργίας του AMS και παρουσίαση αποτελεσμάτων βάσει της ανάλυσης PMF

1.1. Φασματοσκοπία μάζας

Μέχρι πριν από μερικά χρόνια η χημική ανάλυση των ατμοσφαιρικών σωματιδίων γινόταν με συλλογή τους σε φίλτρα και την ανάλυσή τους στο εργαστήριο. Όμως, η χημική περιπλοκότητα και η ασταθής τους φύση, έστρεψε την έρευνα σε τεχνικές μετρήσεων πραγματικού χρόνου, χωρίς να είναι απαραίτητη η συλλογή, η αποθήκευση και η μεταφορά δειγμάτων. Επίσης, με μετρήσεις σε πραγματικό χρόνο καθίσταται δυνατή η λήψη περισσότερων δειγμάτων και γίνεται εφικτή η μελέτη των φυσικών ιδιοτήτων όπως η κατανομή του μεγέθους τους και η μελέτη της χημικής τους σύστασης.

Η Φασματοσκοπία μάζας (Mass Spectrometry, MS) είναι μία αναλυτική τεχνική η οποία μετρά το λόγο μάζας προς φορτίο (mass-to-charge ratio) των φορτισμένων θραυσμάτων των μορίων. Χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό της χημικής σύστασης ενός δείγματος ή ενός μορίου, καθώς και για την αποσαφήνιση της χημικής δομής διαφόρων χημικών ενώσεων. Η φασματοσκοπία μάζας απαιτεί τον ιονισμό των χημικών ενώσεων, για την παραγωγή φορτισμένων μορίων ή θραυσμάτων και στην συνέχεια μετρά τους αντίστοιχους λόγους μάζας προς φορτίο.

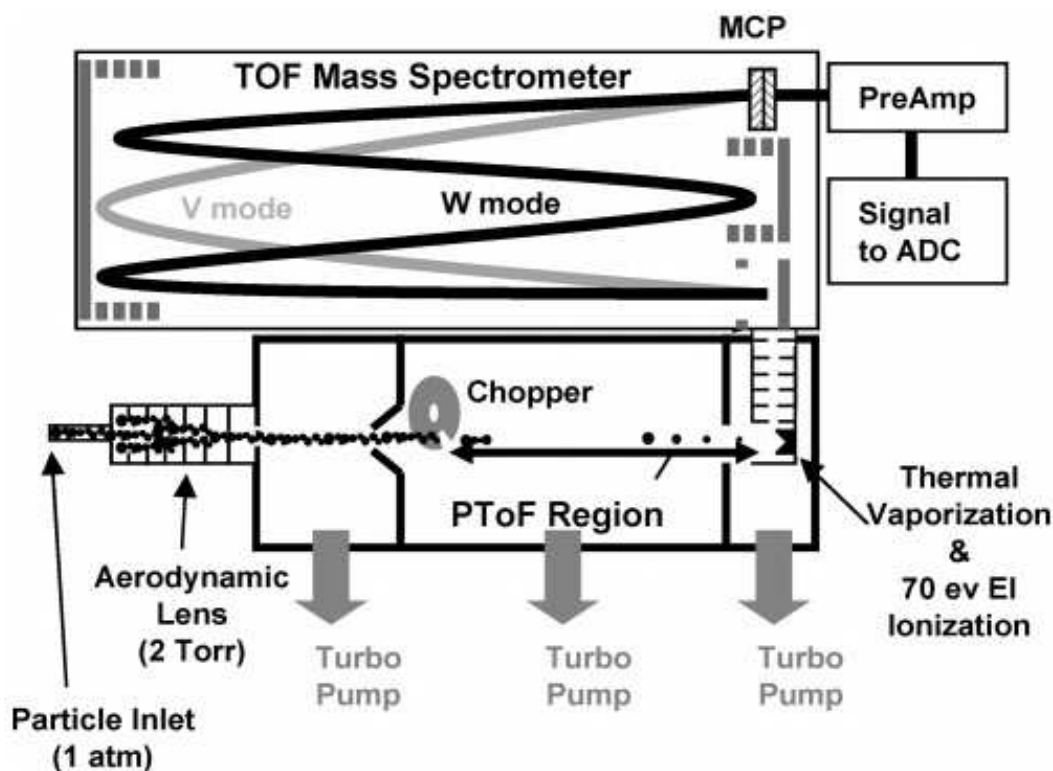
Επομένως, βάσει της τυπικής διαδικασίας που ακολουθείται, το δείγμα εισέρχεται στο φασματόμετρο μάζας και αν χρειάζεται εξατμίζεται. Τα συστατικά του δείγματος στη συνέχεια ιονίζονται με μια ποικιλία μεθόδων (π.χ. με πρόσκρουση με μια δέσμη ηλεκτρονίων), οδηγώντας στο σχηματισμό ιόντων και τα ιόντα διαχωρίζονται, ανάλογα με το λόγο μάζα προς φορτίο που έχουν, σε έναν αναλυτή από ηλεκτρομαγνητικά πεδία. Τέλος, τα ιόντα ανιχνεύονται, συνήθως με ποσοτική μέθοδο και το σήμα των ιόντων μετατρέπεται σε φάσματα μάζας.

1.2. Αρχή λειτουργίας HR-ToF-AMS

Το φασματόμετρο μάζας αερολύματος (aerosol mass spectrometer, AMS) που αναπτύχθηκε από τους (Jayne et al., 2000) μπορεί να παρέχει συνεχείς μετρήσεις συγκεντρώσεως μάζας και πληροφορίες χημικής σύνθεσης για τα λεπτόκοκκα συστατικά (PM₁) του ατμοσφαιρικού αερολύματος (όπως των οργανικών, νιτρικών, θειικών, και αμμωνιακών ενώσεων) σε πραγματικό χρόνο. Στο παρόν παραδοτέο, παρουσιάζονται μετρήσεις σωματιδίων που διενεργήθηκαν με χρήση του υψηλής

ανάλυσης φασματομέτρου μάζας (high-resolution time-of-flight AMS; HR-ToF-AMS) (DeCarlo et al., 2006) σε μια αστική περιοχή (Κουκούλι) της Πάτρας κατά την διάρκεια του χειμώνα του 2020 (χειμερινή καμπάνια) στα πλαίσια του προγράμματος PANACEA. Στην τυπική λειτουργία του, το HR-ToF-AMS εναλλάσσεται μεταξύ δύο τρόπων λειτουργίας: του φάσματος μάζας (mass spectrum; MS) και του χρόνου πτήσης σωματιδίων (time of flight -ToF). Στον τρόπο MS, μετρείται η συγκέντρωση μάζας, το φάσμα μάζας και η χημική σύνθεση του αερολύματος, ενώ στη λειτουργία ToF, η κατανομή μάζας των κύριων συστατικών του αεροζόλ.

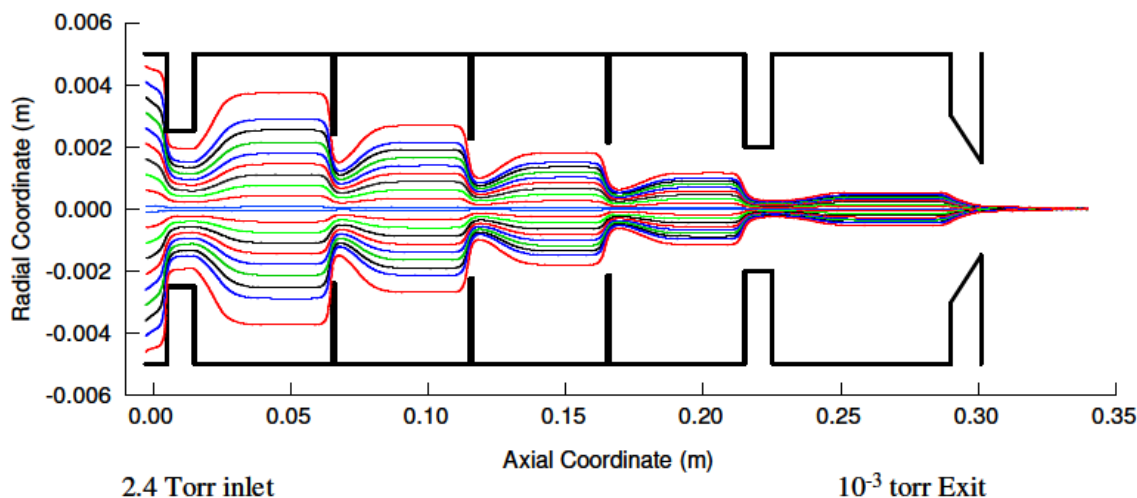
Το υψηλής ανάλυσης φασματομέτρο μάζας αερολυμάτων (HR-ToF-AMS, Εικόνα 1) είναι ένα ισχυρό και ευέλικτο όργανο, ικανό να παρέχει σε πραγματικό χρόνο πληροφορίες για το μέγεθος, τη μάζα και τη χημική σύσταση των εισερχόμενων σε αυτόν ατμοσφαιρικών σωματιδίων. Βασίζεται στη θερμική εξάτμιση μέσω επαφής με μία θερμαινόμενη επιφάνεια (εξατμιστή), συνδυάζοντας σύγχρονες τεχνικές δειγματοληψίας, τεχνικές φασματοσκοπίας μάζας και συνθήκες πρότυπου κενού.



Εικόνα 1: Σχηματική απεικόνιση του φασματογράφου μάζας αερολυμάτων υψηλής ανάλυσης (HR-ToF-AMS).

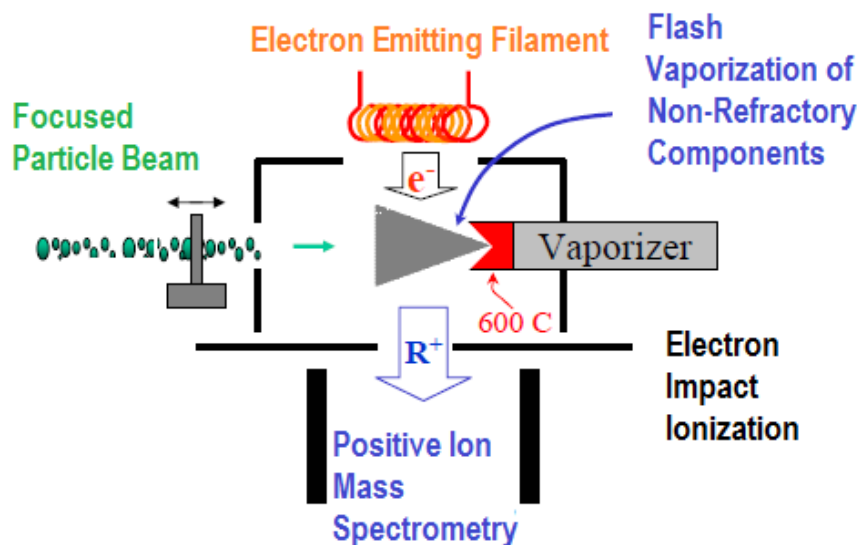
Συνοπτικά, τα αεροζόλ εισέρχονται από το στόμιο δειγματοληψίας και διέρχονται από ένα σύστημα αεροδυναμικών φακών (Εικόνα 2). Για σωματίδια μεγέθους 60-600 nm η διέλευση είναι 100%, ενώ για το εύρος μεταξύ 20-60 nm και μεταξύ 600-2000 nm η διέλευση είναι μερική. Το σύστημα των αεροδυναμικών φακών αποτελείται από 6 φακούς υψηλής ακρίβειας, τοποθετημένους σε σωλήνα από ανοξείδωτο χάλυβα. Τα πρώτα 5 ανοίγματα των φακών χρησιμοποιούνται για την

εστίαση των σωματιδίων σε μία στενή δέσμη, ενώ το τελευταίο προκαλεί υπερηχητική διαστολή κατά την έξοδό τους από το φακό.



Εικόνα 2: Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης FLUENT απεικονίζουν τη δράση εστίασης του συστήματος των αεροδυναμικών φακών. Τα αποτελέσματα που εμφανίζονται είναι για σφαιρικά σωματίδια διαμέτρου 100 nm και πυκνότητας 1 g cm^{-3} (Jayne et al., 2000).

Έτσι επιταχύνονται και περνούν από ένα δίσκο (chopper) ο οποίος φέρει μια οπή και περιστρέφεται με συχνότητα 80-100 Hz. Τα μικρότερα σωματίδια κινούνται με μεγαλύτερη ταχύτητα, στον θάλαμο κενού πράγμα που οφείλεται στην αδράνεια. Στη συνέχεια, η εστιασμένη δέσμη των σωματιδίων προσκρούει σε μια θερμή επιφάνεια θερμοκρασίας 600°C (εξατμιστής), οδηγώντας στην εξαέρωση των πτητικών και ημι-πτητικών συστατικών τους. Ακολουθεί η σύγκρουση των παραγόμενων αερίων με ηλεκτρόνια και ιονισμός τους σε 70 eV. Αποτέλεσμα είναι η παραγωγή θετικών ιόντων, τα οποία οδηγούμενα στο φασματογράφο μάζας για ανίχνευση, θα μας δώσουν το φάσμα μάζας, ώστε να μελετηθεί η χημική σύσταση του δείγματος.



Εικόνα 3: Σχηματική απεικόνιση των περιοχών εξάτμισης και ιονισμού στο AMS.

Το AMS δε μετράει όλα τα αεροζόλ που εισέρχονται στο όργανο εξαιτίας των αναπηδήσεων μερικών σωματιδίων πάνω στον εξατμιστή και της μερικής διέλευσης των σωματιδίων από την είσοδο του οργάνου στον εξατμιστή. Επίσης καθώς η θερμοκρασία στον εξατμιστή βρίσκεται στους 600 °C, ώστε να εξασφαλιστεί η γρήγορη και πλήρης εξάτμιση, ενώσεις οι οποίες εξατμίζονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες δεν μπορούν να ανιχνευθούν. Μετρά μόνο μη-πυρίμαχα είδη που εξατμίζονται γρήγορα (Non-Refractory, NR), αλλά δε μετρά πυρίμαχα υλικά όπως ο μαύρος άνθρακας, το θαλασσινό αλάτι και τα οξείδια του πυριτίου. Επίσης δεν μπορεί να ανιχνεύσει τη σκόνη του εδάφους και διάφορες ορυκτές ενώσεις.

1.3. PMF

Η ανάγκη προσδιορισμού των πηγών του περιβαλλοντικού οργανικού αερολύματος είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη και τη χρήση μαθηματικών τεχνικών ανάλυσης. Μία από αυτές τις τεχνικές είναι και η παραγοντοποίηση θετικής μήτρας (PMF), που προτάθηκε από τους (Paatero & Tapper, 1994). Η PMF παράγει πάντα μια θετική λύση η οποία αντιπροσωπεύει το φάσμα της μετρούμενης οργανικής μάζας ως γραμμικό συνδυασμό των φασμάτων μάζας των πηγών του ΟΑ και των αντίστοιχων χρονοσειρών τους. Η PMF εφαρμόστηκε για πρώτη φορά στα οργανικά φάσματα που μετρήθηκαν από το AMS από τους Lanz et al. (2007).

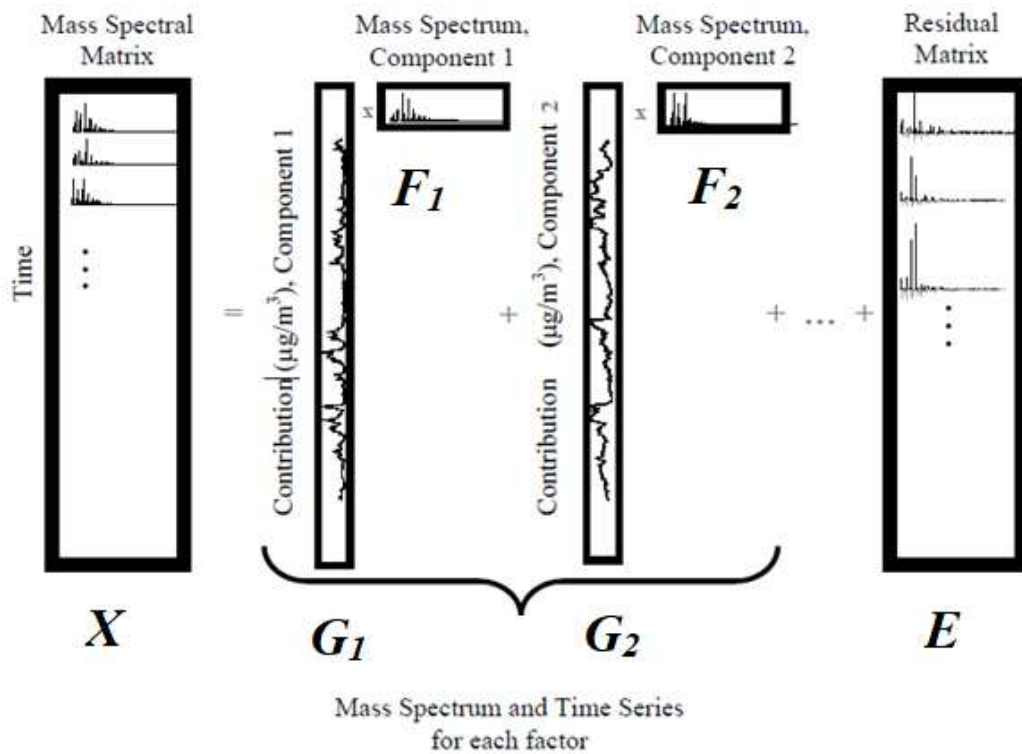
Η μέθοδος PMF αποτελεί μια μαθηματική τεχνική ανάλυσης μιας σειράς φασμάτων οργανικών ενώσεων με βάση την προέλευσή τους. Η ανάλυση PMF χρησιμοποιείται για την επίλυση ενός γραμμικού συστήματος που έχει την ακόλουθη μορφή:

$$X = G_1 \cdot F_1 + G_2 \cdot F_2 + \dots + G_n \cdot F_n + E$$

Ο πίνακας X περιλαμβάνει τα δεδομένα (μετρήσεις) που εισάγονται, δηλαδή τα φάσματα μάζας για ένα πλήθος δειγμάτων. Οι πίνακες G και F είναι αποτελέσματα της τεχνικής, ενώ ο E είναι το υπόλοιπο που περισεύει από τους πίνακες αυτούς κατά την ανάλυση, η οποία θεωρείται πλήρης όταν αυτός γίνει αμελητέος (Εικόνα 4). Ο πίνακας G μας δίνει τις χρονοσειρές των συνεισφορών των πηγών των σωματιδίων σε $\mu\text{g m}^{-3}$ και ο πίνακας F είναι αυτός που χαρακτηρίζει κάθε πηγή και μας παρέχει τα φάσματα μάζας των παραγόντων (σταθερό φάσμα).

Σημαντικές πηγές οργανικών αερολυμάτων θεωρούνται:

- **OOA** (Oxygenated Organic Aerosol): Οι οξυγονωμένες οργανικές ενώσεις που συνδέονται με το μεταφερόμενο ΟΑ από άλλες περιοχές που σχετίζεται κυρίως με το SOA. Αυτές είναι προϊόντα ατμοσφαιρικών αντιδράσεων και χημικής γήρανσης. Το φάσμα του χαρακτηρίζεται από μια ισχυρή κορυφή στο m/z 44 (κυρίως λόγω CO_2^+) και μια χαμηλότερη στο m/z 43 (κυρίως λόγω $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$). Δεν περιέχει σημαντικές συνεισφορές από κορυφές δεικτών άλλων κατηγοριών οργανικών αερολυμάτων. Όσο περισσότερο το οργανικό αεροζόλ παραμένει στην ατμόσφαιρα, τόσο περισσότερο αυξάνεται το κλάσμα m/z 44 (Ng et al., 2010).



Εικόνα 4: Σχηματική απεικόνιση της ανάλυσης PMF ενός συνόλου φασμάτων AMS. Οι χρονοσειρές των παραγόντων συνθέτουν τους πίνακες G και τα φάσματα μάζας των παραγόντων τους πίνακες F (Ulbrich et al., 2009).

- **HOA** (Hydrocarbon-like Organic Aerosol): Πρόκειται για πρωτογενείς ενώσεις που εκπέμπονται από τις διάφορες μηχανές καύσης, τα αμάξια, τα καράβια και γενικότερα από πηγές υδρογονανθράκων. Το HOA χαρακτηρίζεται από ιόντα με τους γενικούς τύπους $C_nH_{2n+1}^+$ καθώς και $C_nH_{2n-1}^+$. Ως αποτέλεσμα, το φάσμα του HOA έχει χαρακτηριστικές κορυφές στα m/z 41, 43, 55, 57, 69, 71, 83 και 85 κ.λπ., με ελάχιστο σήμα στο m/z 44. Η χρονοσειρά του συνήθως συσχετίζεται καλά με αυτή του μαύρου άνθρακα.
- **BBOA** (Biomass Burning Organic Aerosol): Είναι ενώσεις που προέρχονται από τις διάφορες καύσεις της βιομάζας (πχ. Τζάκια). Το φάσμα BBOA χαρακτηρίζεται από σήμα στα m/z 60 και 73, που αποδίδονται αντίστοιχα στα $C_2H_4O_2^+$ και $C_3H_5O_2^+$. Η χρονοσειρά του συνήθως συσχετίζεται καλά με αυτή του καλίου (K^+), ενός ανιχνευτή εκπομπής καύσης βιομάζας.
- **COA** (Cooking Organic Aerosol): Αφορά ενώσεις που έχουν προκύψει από την προετοιμασία φαγητού (κρέατος). Το φάσμα του COA, όπως αυτό του HOA, χαρακτηρίζεται συνήθως από ιόντα με τους γενικούς τύπους: $C_nH_{2n+1}^+$ και $C_nH_{2n-1}^+$ (m/z 41, 55, 69, 83...) καθώς και $C_mH_{2m-1}CO^+$ (m/z 41, 55, 69, 83...) και $C_mH_{2m+1}CO^+$ (m/z 29, 43, 57, 71, 85...). Η κορυφή των συγκεντρώσεων COA συνήθως συμπίπτει με τις τυπικές ώρες γευμάτων (Mohr et al., 2009; Saarikoski et al., 2012).

1.4. Χαρακτηριστικά σταθμού και δειγματοληψίας

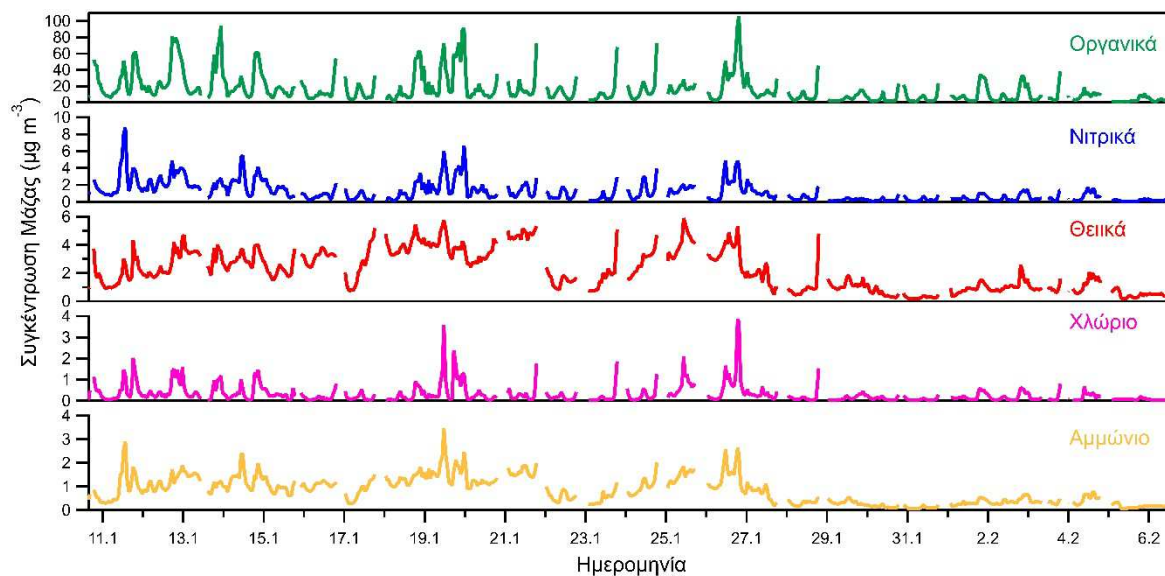
Η Πάτρα είναι η τρίτη μεγαλύτερη πόλη της Ελλάδας, με 200.000 κατοίκους, και βρίσκεται στους πρόποδες του Παναχαϊκού όρους, με θέα στον Πατραϊκό Κόλπο, 220 χιλιόμετρα δυτικά της Αθήνας. Το φασματόμετρο υψηλής ανάλυσης μάζας αεροζόλ (HR-ToF-AMS) στεγάστηκε εντός της πανεπιστημιούπολης του Πανεπιστημίου Πατρών στο Κουκούλι (πρώην Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα (ΤΕΙ) Πάτρας (38° 13' N, 21° 45' E)) κατά τη χειμερινή περίοδο Ιανουάριος – Φεβρουάριος 2020. Ο σταθμός βρίσκεται στα νοτιοδυτικά της πόλης, περιβάλλεται από δρόμους και σπίτια μέτριας κυκλοφορίας και θεωρείται αστικός χώρος.

1.5. Αποτελέσματα χειμερινής καμπάνιας

Η περίοδος δειγματοληψίας ξεκίνησε στις 10 Ιανουαρίου και διήρκησε 1 μήνα (ως 7 Φεβρουαρίου). Η μετρούμενη συγκέντρωση μάζας PM_{10} (ωριαία) κυμάνθηκε μεταξύ 2 και 130 $\mu\text{g m}^{-3}$, ενώ η μέση συγκέντρωση μάζας PM_{10} για όλη την περίοδο των μετρήσεων ήταν 22 $\mu\text{g m}^{-3}$. Η συγκέντρωση μάζας των οργανικών αεροζόλ αυξανόταν δραματικά τις βραδινές ώρες (17:00-23:00, τοπική ώρα; Local Standard Time - LST), φτάνοντας σε επίπεδα έως και τα 100 $\mu\text{g m}^{-3}$ (π.χ. 26 Ιανουαρίου 2020). Αύξηση παρατηρήθηκε επίσης, για τα οργανικά αερολύματα κατά τις πρωινές ώρες (07:00–10:00 LST), οι οποίες συμπίπτουν με την ώρα αιχμής των αυτοκινήτων, αλλά οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις ήταν μικρότερες από 50 $\mu\text{g m}^{-3}$ (Εικόνα 5). Η συγκέντρωση μάζας των νιτρικών ακολουθούσε παρόμοια τάση με αυτή των οργανικών, με σημαντικές κορυφές να σημειώνονται τόσο τις πρωινές όσο και τις βραδινές ώρες, ενώ η μέση συγκέντρωση μάζας για όλη την καμπάνια ήταν 1.1 $\mu\text{g m}^{-3}$. Η συγκέντρωση μάζας των θεικών ήταν κατά μέσο όρο 2.1 $\mu\text{g m}^{-3}$ παρουσιάζοντας μικρότερες διακυμάνσεις κατά τη διάρκεια της ημέρας, υποδεικνύοντας διαφορετική προέλευση πηγής. Η μέση συγκέντρωση μάζας του μετρούμενου χλωρίου ήταν 0.4 $\mu\text{g m}^{-3}$, αλλά η μέγιστη ωριαία συγκέντρωση μάζας που καταγράφηκε ήταν 4 $\mu\text{g m}^{-3}$ (19 και 26 Ιανουαρίου). Η συγκέντρωση μάζας του αμμωνίου ήταν κατά μέσο όρο 0.8 $\mu\text{g m}^{-3}$ και ακολουθούσε στενά εκείνη των θεικών, χλωριούχων και νιτρικών, υποδεικνύοντας το σχηματισμό των αντίστοιχων αλάτων αμμωνίου.

Τα μέσα ημερήσια προφίλ των κύριων ειδών PM_{10} φαίνονται στην Εικόνα 6. Η καταγραφή των επιπέδων μαύρου άνθρακα (BC) πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του οργάνου MAAP (Thermo model 5012) και σχετίζεται με την καύση βιομάζας και τους ρύπους από τα αυτοκίνητα. Οι μέσες συγκεντρώσεις OA και BC χαρακτηρίζονται από δύο κορυφές κατά τη διάρκεια της ημέρας. Η πρώτη εμφανίζεται γύρω στις 08:00 για το μαύρο άνθρακα και περίπου μία ώρα αργότερα για το OA, συμπίπτοντας με την πρωινή κίνηση στις ώρες κυκλοφοριακής αιχμής. Η δεύτερη κορυφή για τα οργανικά, που είναι αρκετά υψηλότερη από την πρωινή (περίπου 2.5 φορές), αυξάνεται μετά τις 16:00 και παρουσιάζει μέγιστο στις 20:00. Ο μαύρος άνθρακας παρουσιάζει επίσης απογευματινή κορυφή η οποία παρουσιάζεται μετά τις 16:00, ομοίως με τη συμπεριφορά των οργανικών, αλλά το

μέγιστο παρατηρείται στις 18:00. Το βράδυ, οι συγκεντρώσεις του ΟΑ και του μαύρου άνθρακα αυξήθηκαν σημαντικά, αντιπροσωπεύοντας περίπου το 90% της συνολικής συγκέντρωσης των PM_{10} (18:00-22:00).



Εικόνα 5: Χρονοσειρές των κύριων συστατικών αεροζόλ που μετρήθηκαν με το HR-ToF-AMS.

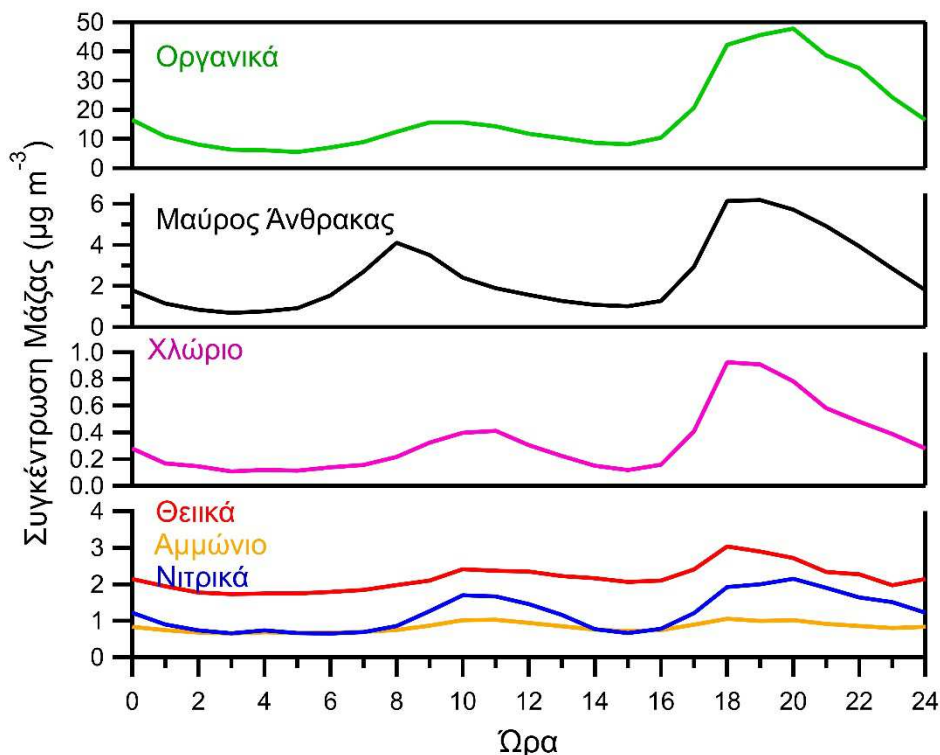
Η ημερήσια διακύμανση του χλωρίου είχε μια σημαντική πρωινή κορυφή με μέγιστο στις 11:00 και μια απογευματινή-βραδινή που συμπίπτει με το αντίστοιχο μέγιστο της δεύτερης κορυφής του μαύρου άνθρακα. Τα θειικά είχαν σχετικά επίπεδο ημερήσιο προφίλ (Εικόνα 6) με μια μικρή κορυφή στις 18:00, ενώ τα νιτρικά παρουσίαζαν δύο κορυφές, οι οποίες συνέπιπταν με αυτές του ΟΑ υποδηλώνοντας ότι τα νιτρικά άλατα και τα οργανικά είχαν, τουλάχιστον σε κάποιο βαθμό, παρόμοιες πηγές. Το ημερήσιο προφίλ του αμμωνίου ήταν σχεδόν επίπεδο δίχως ιδιαίτερες διακυμάνσεις μέσα στη μέρα.

Τα οργανικά αεροζόλ αποτελούσαν σχεδόν το 70% του μετρούμενου PM_{10} αερολύματος κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, ενώ ακολουθούσαν τα θειικά και ο μαύρος άνθρακας με περίπου το καθένα (Εικόνα 7).

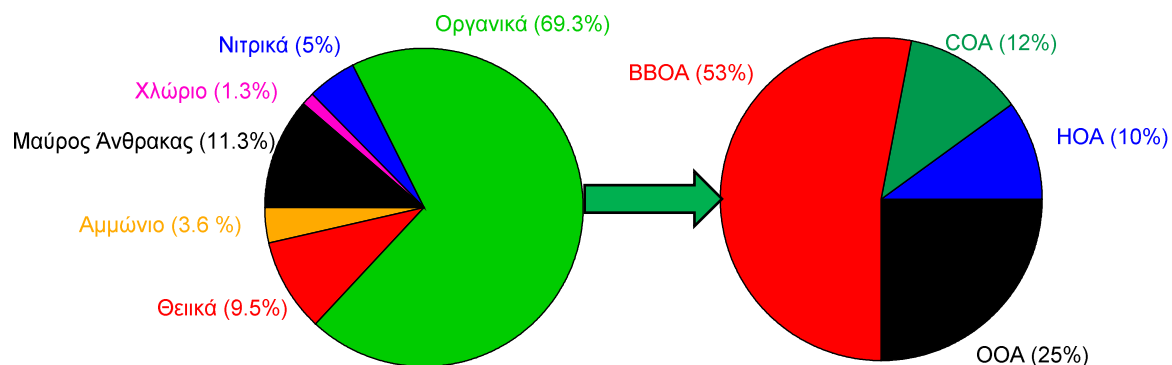
Η PMF ανάλυση εφαρμόστηκε στα οργανικά φάσματα μάζας του HR-ToF-AMS (m/z έως 200). Η επιλογή της λύσης PMF βασίστηκε στη σύγκριση των φασμάτων των υπολογιζόμενων παραγόντων (πηγές) με αυτά της βιβλιογραφίας, της φυσικής τους σημασίας, των ημερήσιων διακυμάνσεων τους, της συσχέτισης των προκυπτουσών χρονοσειρών των πηγών μεταξύ τους καθώς και άλλων μεταβλητών (συνήθως συγκεντρώσεις άλλων ρύπων), και τέλος τα υπολείμματα του μοντέλου PMF (πίνακας Ε).

Η καύση βιομάζας (τζάκια) έφτασε σε ωριαία επίπεδα έως και $80 \mu\text{g m}^{-3}$ (π.χ. 13, 19 και 26 Ιανουαρίου), ενώ η μέση συγκέντρωση του BBOA ήταν $8 \mu\text{g m}^{-3}$, με μεγάλες κορυφές κατά τις απογευματινές-βραδινές ώρες κυρίως την πρώτη περίοδο των μετρήσεων (Εικ. 8). Παράλληλα με τις

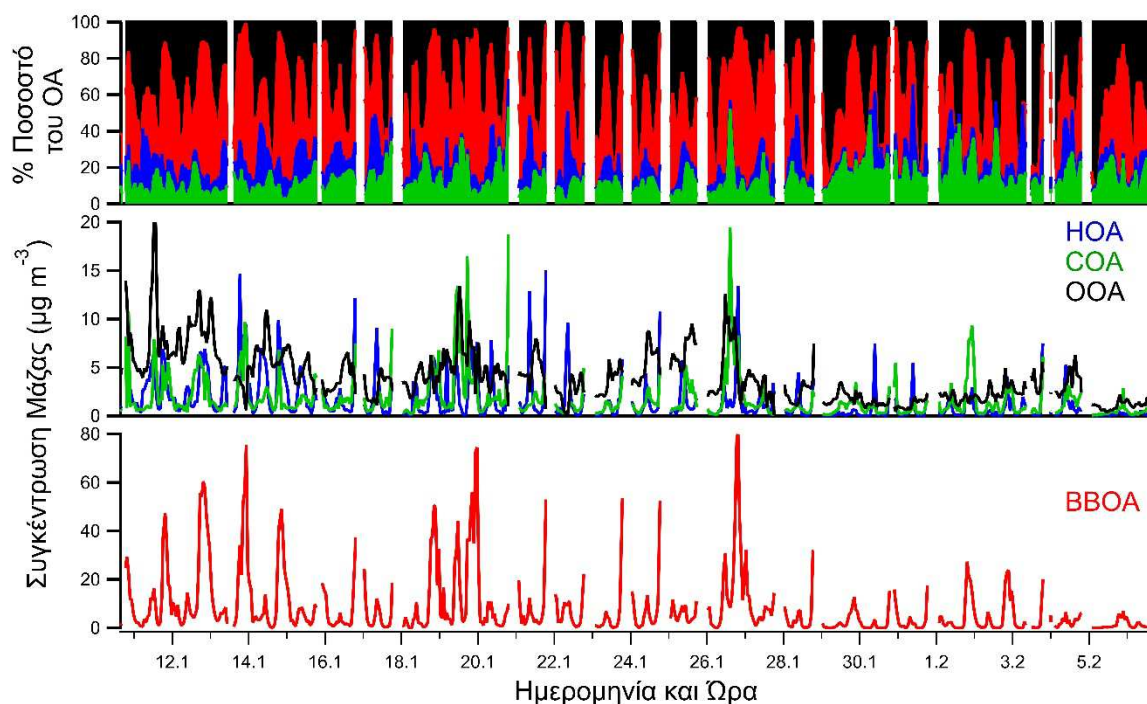
μετρήσεις πραγματοποιούνταν και βραδινά πειράματα με χρήση συστήματος διπλών θαλάμων ατμοσφαιρικής ρύπανσης, έχοντας σαν αποτέλεσμα να υπάρχουν κάποια «κενά» στις χρονοσειρές κατά τις βραδινές ώρες (18:00-02:00) στις οποίες αναμένονταν και οι υψηλότερες συγκεντρώσεις μάζας λόγω καύσης βιομάζας. Μετά τις 29 Ιανουαρίου οι κορυφές είναι διακριτές αλλά μικρότερες (μέγιστο περίπου $25 \mu\text{g m}^{-3}$). Το ημερήσιο προφίλ του BBOA παρουσίασε δύο κορυφές, μία μικρή στις 09:00 (LST) το πρωί και μια μεγαλύτερη στις 20:00 (LST) (Εικόνα 9).



Εικόνα 6: Ημερήσια προφίλ των κύριων συστατικών αεροζόλ που μετρήθηκαν με το HR-ToF-AMS.



Εικόνα 7: Ποσοστά των μετρούμενων συστατικών του PM_{10} αερολύματος και των αντίστοιχων πηγών του οργανικού αεροζόλ σύμφωνα με τη μέθοδο PMF.

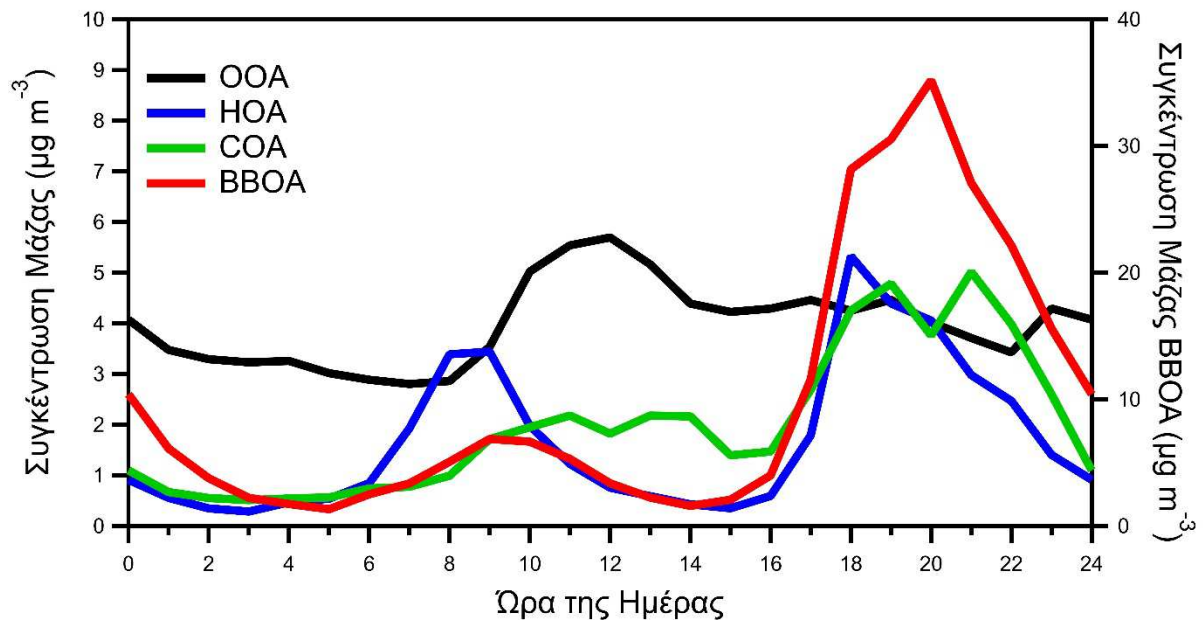


Εικόνα 8: Ποσοστά των μετρούμενων συστατικών του PM_1 αερολύματος και των αντίστοιχων πηγών του οργανικού αεροζόλ σύμφωνα με τη μέθοδο PMF.

Ο παράγοντας OOA ήταν ο υψηλότερος κατά τη διάρκεια της ημέρας και η μέση συγκέντρωση μάζας του ήταν $4 \mu\text{g m}^{-3}$, ενώ η μέγιστη ωριαία τιμή του ήταν ίση με $21 \mu\text{g m}^{-3}$ (11 Ιανουαρίου). Συγκριτικά, κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού στην ίδια περιοχή, το OOA αντιπροσώπευε σχεδόν το 80% της OA λόγω της υψηλότερης φωτοχημικής δραστηριότητας (Kostenidou et al., 2015). Η ημερήσια διακύμανση του OOA παρουσίαζε μέγιστο κατά τη διάρκεια της ημέρας (Εικόνα 9) (11:00 με 12:00 LST). Αυτό το μοτίβο είναι συνεπές με δευτερογενή OA και τη μεταφορά OA από άλλες περιοχές και όχι με τοπικές πηγές και διαδικασίες.

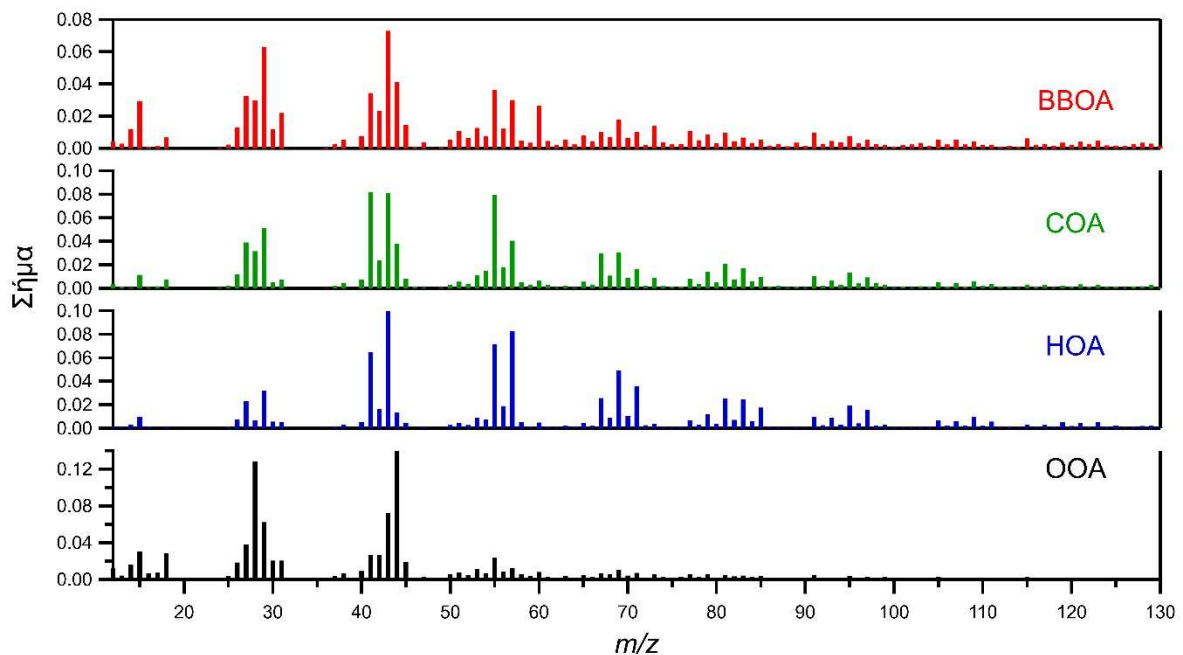
Ο παράγοντας COA που προσδιορίστηκε κατά τη διάρκεια της εκστρατείας είχε μέση τιμή συγκέντρωσης μάζας $1.8 \mu\text{g m}^{-3}$ και μέγιστη ωριαία τιμή $20 \mu\text{g m}^{-3}$ (27 Ιανουαρίου). Το ημερήσιο προφίλ του COA παρουσίαζε τρεις κορυφές κατά τη διάρκεια της ημέρας. Η κύρια κορυφή (διπλή) σημειώθηκε τα απόγευμα προς βράδυ (18:00–21:00 LST), ενώ κατά τη διάρκεια της ημέρας εμφανίστηκε μια αρκετά μικρότερη γύρω στο μεσημέρι (11:00–14:00 LST). Οι κορυφές του COA αντιστοιχούν στις τυπικές ελληνικές ώρες γευμάτων (Εικόνα 9).

Το HOA παρουσίασε μέση συγκέντρωση μάζας $1.6 \mu\text{g m}^{-3}$ και η μέγιστη ωριαία τιμή του ήταν $15 \mu\text{g m}^{-3}$ (π.χ. 13, 21 Ιανουαρίου). Το ημερήσιο του προφίλ χαρακτηρίζεται από δύο κορυφές κατά τη διάρκεια της ημέρας με την ισχυρότερη κορυφή του να σημειώνεται το απόγευμα/ βράδυ (18:00 LST). Επίσης, υπήρχε μια πρωινή κορυφή (06:00–10:00 LST) η οποία σχετίζεται με τις εκπομπές κυκλοφορίας αυτοκινήτων (Εικ. 9). Η χρονοσειρά του HOA είχε υψηλή συσχέτιση με το BC ($R^2 = 0.94$).



Εικόνα 9: Ημερήσια προφίλ των πηγών ΟΑ σε $\mu\text{g m}^{-3}$ σύμφωνα με τη μέθοδο PMF. Η πηγή που συνδέεται με την καύση βιομάζας (BBOA) παρουσιάζεται στον δεξιό άξονα.

Τα φάσματα όλων των πηγών εμφανίζονται στην Εικόνα 10. Το φάσμα του BBOA είχε ισχυρό σήμα στα m/z 29 (CHO^+), 43 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$), 60 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2^+$), και 73 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^+$). Το φάσμα του OOA χαρακτηρίζεται από δύο ισχυρές κορυφές στα m/z 28 και 44 (κυρίως λόγω του CO_2^+), και χαμηλότερες στα m/z 29 και 43, όλα συνεπή με τα φάσματα OOA που αναφέρθηκαν σε άλλες μελέτες. Τα φάσματα των COA και HOA είναι επίσης συνεπή με φάσματα των συγκεκριμένων πηγών με τη βιβλιογραφία, παρουσιάζοντας τις κύριες κορυφές στα m/z 41, 43, 55, 57 67, και 69.



Εικόνα 10: Φάσματα των συστατικών του ΟΑ σύμφωνα με τη μέθοδο PMF.

2. Οξειδωτικό δυναμικό (OP) ως δείκτης τοξικότητας αιωρούμενων σωματιδίων

Την τελευταία δεκαετία, πλήθος επιδημιολογικών μελετών αποδεικνύουν πως η παρατεταμένη έκθεση σε αιωρούμενα ατμοσφαιρικά σωματίδια (PM) δύναται να προκαλέσει βραχυπρόθεσμες ή και μακροπρόθεσμες επιπτώσεις στην υγεία (Anderson et al., 2012; Feng et al., 2016; Kim et al., 2015; A. Nel, 2005). Μέχρι στιγμής, τόσο η εθνική και διεθνής νομοθεσία όσο και οι κατευθυντήριες οδηγίες του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (WHO), που διέπουν τα θέματα ποιότητας ατμοσφαιρικού αέρα, θέτουν ως βασικό δείκτη ποιότητας τη συγκέντρωση μάζας των λεπτόκοκκων (PM_{2.5}) και χονδρόκοκκων (PM₁₀) σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, χωρίς να λαμβάνουν υπόψη τη χημική τους σύσταση (Crobeddu et al., 2017). Ωστόσο, τα πιο πρόσφατα επιστημονικά πορίσματα καταδεικνύουν πως η τοξικότητα των PM, δηλαδή η διαβάθμιση των εγγενών φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους που προκαλούν βλάβες σε έμβιους οργανισμούς, συνδέεται σε μεγάλο βαθμό με τη σύστασή τους (Yadav & Phuleria, 2020).

Πιο συγκεκριμένα, η σωματιδιακή ύλη (PM) συνίσταται από πολυάριθμά ενεργά συστατικά ανόργανης και οργανικής προέλευσης, όπως οξειδοαναγωγικά ενεργά μέταλλα (Camina et al., 2017; Huang et al., 2004; Yadav et al., 2016), πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs) (Li et al., 2015; Zhang et al., 2021) μαύρο και καφέ άνθρακα ή στοιχειακό άνθρακα (Liu & Chan, 2022; Yan et al., 2021) και άλλα οργανικά είδη (Nel et al., 2001; Verma et al., 2015; S. Zhang et al., 2020), τα οποία κατά την είσοδο τους στον οργανισμό καταλύουν τη δημιουργία ελεύθερων δραστικών ριζών οξυγόνου (ROS), είτε μέσω παραγωγής οξειδωτικών είτε κατανάλωσης αντιοξειδωτικών παραγόντων. Στην κατηγορία των ROS συγκαταλέγονται είδη όπως το υπεροξειδίο του υδρογόνου (H₂O₂), η ρίζα υπεροξειδίου (O₂⁻) και η ρίζα υδροξυλίου (OH), είδη τα οποία ρυθμίζουν τις μεταβολές του οξειδοαναγωγικού δυναμικού του οργανισμού. Η ενδογενής αυτή ικανότητα των εισπνεόμενων σωματιδίων να παράγουν ROS *in vivo* ονομάζεται «οξειδωτικό δυναμικό» (OP).

Σε περιπτώσεις έκθεσης σε υψηλό OP, όπου η παραγωγή των ROS υπερβαίνει την ικανότητα του οργανισμού να τις εξουδετερώσει, προκύπτει ανισορροπία μεταξύ των ελεύθερων ριζών και των αντιοξειδωτικών παραγόντων, με συνέπεια να αναστέλλεται η ομοεστατική λειτουργία (homeostasis) των δεύτερων και να προκαλείται ισχυρό «οξειδωτικό στρες» στα κύτταρα. Υπάρχουν πλέον ισχυρές ενδείξεις ότι συχνές μεταβολές της οξειδοαναγωγικής κατάστασης των κυττάρων, λόγω «οξειδωτικού στρες», ενδέχεται να οδηγήσουν στην εκδήλωση ή επιδείνωση διαφόρων χρόνιων ασθενειών, όπως αναπνευστικές και καρδιαγγειακές παθήσεις (Rani et al., 2016).

Συνεπώς, το ισχυρό «οξειδωτικό στρες» έχει εμμέσως συνδεθεί με τις δυσμενείς επιπτώσεις της εισπνοής αιωρούμενων σωματιδίων (PM), καθώς συνιστά το μία από τις σημαντικότερες δράσεις

πάνω σε ζωντανούς οργανισμούς (Holguin, 2013; Parajuli & Kosanovic, 2022; Pignatelli et al., 2018). Ως εκ τούτου, το οξειδωτικό δυναμικό (OP) έχει προταθεί ως ένας νέος δείκτης ποσοτικοποίησης της τοξικότητας των PM, ο οποίος συσχετίζεται καλύτερα με τις βιολογικές αποκρίσεις στις εκθέσεις σε PM και επομένως θα μπορούσε να αποτελέσει πιο αντιπροσωπευτικό δείκτη τοξικότητας από τη μάζα των εισπνεόμενων σωματιδίων που χρησιμοποιείται ως σήμερα (Tonne et al., 2009, 2012; Yadav & Phuleria, 2020).

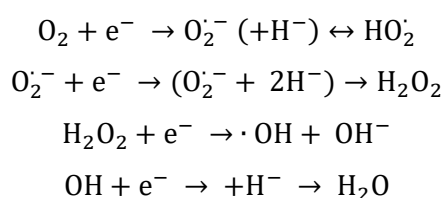
Η ανάγκη αποσαφήνισης των βιολογικών μηχανισμών δράσης των ROS και άλλων παραγόντων και η κατανόηση της σύνδεσής τους με τις φυσικοχημικές ιδιότητες των εισπνεόμενων PM, έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη πολλών κυτταρικών (*in vivo*) και ακυτταρικών (*in vitro*) μεθόδων προσδιορισμού του οξειδωτικού δυναμικού των PM. Οι κυτταρικές μέθοδοι, αν και άμεσα σχετιζόμενοι με ζωντανούς οργανισμούς, χαρακτηρίζονται από μεγάλη πολυπλοκότητα και μεγάλο χρόνο και κόστος για κάθε μέτρηση. Επίσης, χρειάζεται σημαντική υποδομή για να εφαρμοστούν σωστά. Αντίθετα, οι ακυτταρικές μέθοδοι είναι χημικές μέθοδοι που απαιτούν λιγότερο ελεγχόμενα περιβάλλοντα, παρέχοντας ταχύτερες μετρήσεις της οξειδωτικής ικανότητας των PM. Η βασική αρχή των περισσότερων ακυτταρικών μεθόδων είναι η μέτρηση της κατανάλωσης των αντιοξειδωτικών. Επιπλέον, απαιτούν μόνο επώαση των δειγμάτων και των αντιδραστηρίων πριν από τη μέτρηση του OP, γεγονός που τις καθιστά λιγότερο χρονοβόρες και οικονομικά αποδοτικές για την εκτίμηση της οξειδωτικής ικανότητας των PM που περιέχονται σε πολυάριθμα δείγματα αεροζόλ.

Δεδομένου ότι οι ακυτταρικές μέθοδοι δεν πραγματοποιούνται σε βιολογικά συστήματα, οι εκτιμώμενες τιμές OP δεν είναι πάντα αντιπροσωπευτικές για τον πλήρη χαρακτηρισμό των ενδογενών κυτταρικών μηχανισμών άμυνας ή/και τις ανοσολογικές αποκρίσεις, παρέχουν ωστόσο σημαντικές ενδείξεις των επιπτώσεων των ατμοσφαιρικών σωματιδίων στην υγεία. Οι πιο συνήθεις ακυτταρικές μέθοδοι μέτρησης του OP είναι η δοκιμή διθειοθρεϊτόλης (DTT-Dithiothreitol assay), φθορισμού διχλωροφλουορεσκεΐνης (DCFH – Dichlorofluorescein fluorescence assay), ασκορβικού οξέος (AA – Ascorbic acid assay), γλουταθειόνης (GSH – Glutathione assay), και η τεχνική συντονισμού σπιν ηλεκτρονίων (ESR/EPR - Electron paramagnetic/spin response) (Øvreivik, 2019). Οι προαναφερόμενες μέθοδοι διαφέρουν κυρίως στην ευαισθησία που εμφανίζουν ως προς τα ενεργά συστατικά των αιωρούμενων σωματιδίων που παράγουν ROS.

Στο δεύτερο μέρος του παρόντος παραδοτέου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μετρήσεων του οξειδωτικού δυναμικού (OP) τριαντατριών (33) δειγμάτων αεροζόλ τα οποία συλλέχθηκαν σε μια αστική περιοχή (Κουκούλι) της Πάτρας κατά την διάρκεια του χειμώνα του 2020 (χειμερινή καμπάνια). Η δειγματοληψία διενεργήθηκε από τις 10/01/2020 έως και τις 13/02/2020, και η συγκεκριμένη περίοδος χαρακτηρίστηκε από υψηλά επίπεδα αεροζόλ λόγω των αυξημένων εκπομπών καύσης ξύλου, κυρίως για οικιακή θέρμανση. Για τον ποσοτικό προσδιορισμό της οξειδωτικής δραστηριότητας (OP) των σωματιδίων των ατμοσφαιρικών δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ένα ημιαυτόματο σύστημα, η λειτουργία του οποίου στηρίζεται στην χημική δοκιμή της διθειοθρεϊτόλης (DTT assay).

2.1. Μέθοδος διθειοθρεϊτόλης (DTT assay)

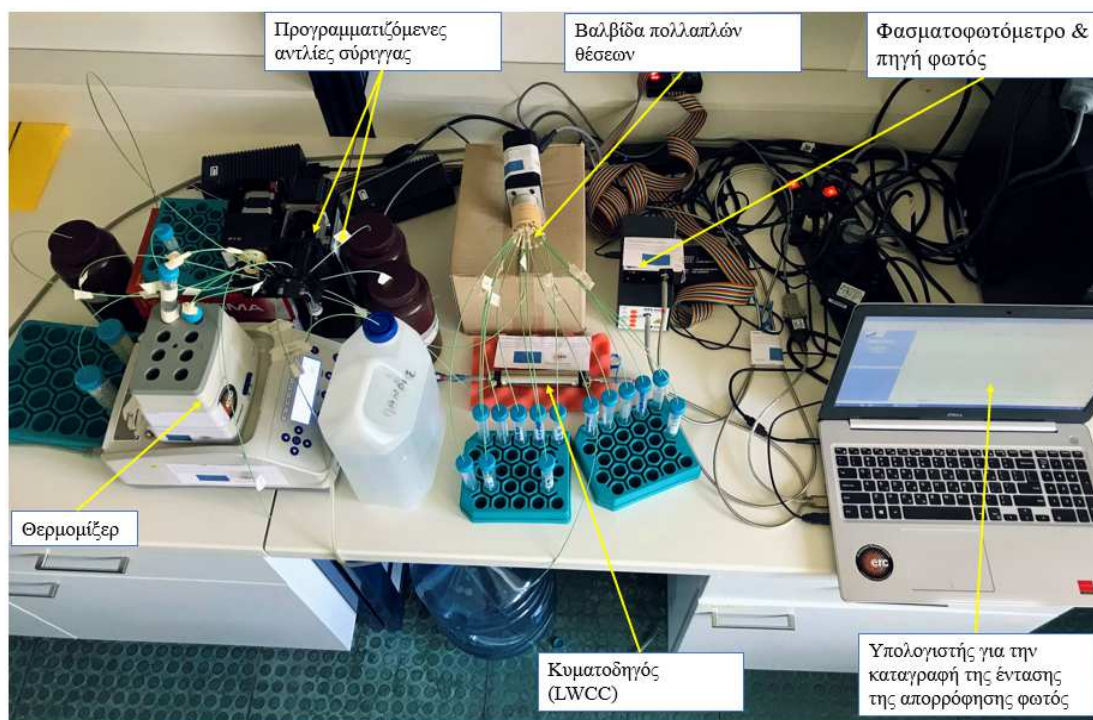
Η δοκιμή DTT είναι μια από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες ακυτταρικές τεχνικές για την ποσοτικοποίηση του OP (OP^{DTT}). Προσομοιώνει τον μηχανισμό μεταφοράς ηλεκτρονίων που λαμβάνει χώρα στα μιτοχόνδρια με βάση την ικανότητα των ενεργών συστατικών των PM να μεταφέρουν ηλεκτρόνια από το DTT στο οξυγόνο, με αποτέλεσμα την παραγωγή ROS (Lin & Yu, 2019). Το DTT λειτουργεί σαν «αντικαταστάτης» των NADH και NADPH, δηλαδή των ενζύμων που είναι υπεύθυνα για τη σταδιακή μεταφορά ενός ηλεκτρονίου στο μοριακό οξυγόνο, με αποτέλεσμα το οξυγόνο να μην ανάγεται πλήρως, αλλά σε κάθε στάδιο μεταφοράς ηλεκτρονίου να παράγεται ένα ενδιάμεσο προϊόν. Παρακάτω παρουσιάζονται συνοπτικά οι αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων που εκτελούνται στα μιτοχόνδρια, με τελικό στάδιο την παραγωγή νερού.



Η εν λόγω μέθοδος στηρίζεται στην επώαση του αντιοξειδωτικού (DTT) σε υδατικό εκχύλισμα PM υπό ελεγχόμενες συνθήκες ($T = 37 \text{ }^\circ\text{C}$ και $pH = 7,4$). Ο ρυθμός της αντίδρασης, που συνήθως ονομάζεται δραστηριότητα DTT (DTT activity), προσδιορίζεται μέσω μέτρησης της κατανάλωσης του DTT με την πάροδο του χρόνου, η οποία είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ROS στα υδατικά εκχυλίσματα που περιέχουν PM. Οι παραπάνω αντιδράσεις οξειδοαναγωγής επιταχύνονται με τη χρήση καταλυτικών συστατικών. Η εναπομένουσα ποσότητα DTT στα δείγματα μπορεί να προσδιοριστεί κατά την προσθήκη αντιδραστήριου DTNB (5,5-Διθειόβης (2-νιτροβενζοϊκό οξύ) το οποίο σχηματίζει το έγχρωμο παράγωγο 2-νιτροβενζοϊκό οξύ (TNB), το οποίο μπορεί να ανιχνευθεί με φασματοφωτόμετρο (Jiang et al., 2019). Βασικό μειονέκτημα της δοκιμής DTT είναι το χρονοβόρο και αναλυτικό πρωτόκολλο της το οποίο απαιτεί την προετοιμασία αρκετών αντιδραστηρίων και ακριβείς πρακτικές χειρισμού σε κάθε βήμα της αντίδρασης για τον προσδιορισμό του ρυθμού της, με αποτέλεσμα να καθίσταται αποτρεπτική η ανάλυση δειγμάτων μεγάλης κλίμακας.

2.2. Αρχή λειτουργίας ημιαυτόματου οργάνου μέτρησης OP

Με σκοπό τη βελτιστοποίηση της μεθόδου, αναπτύχθηκε για πρώτη φορά η ημιαυτοματοποιημένη έκδοση της μεθόδου της διθειοθρεϊτόλης (DTT assay), από την ερευνητική ομάδα του Rodney J. Weber (Fang et al., 2015) στο Georgia Institute of Technology, η οποία απλοποιεί το αρχικό πρωτόκολλο της χημικής δοκιμής διθειοθρεϊτόλης που προτάθηκε από τους Cho et al. (2005).



Εικόνα 11: Πειραματική διάταξη ημι-αυτοματοποιημένου συστήματος μέτρησης OP στο ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ στην Πάτρα.

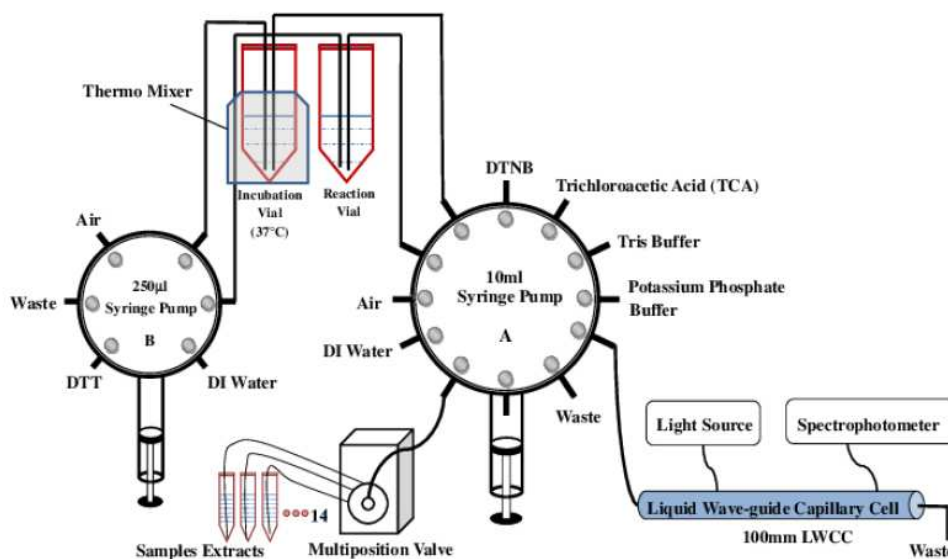
Πιο συγκεκριμένα, αναπτύχθηκε ένα ημι-αυτοματοποιημένο σύστημα που χρησιμοποιεί δύο προγραμματιζόμενες αντλίες σύριγγας με βαλβίδες επιλογής, μια μεγάλη (Α) 12 θυρών και χωρητικότητας 10 mL και μια μικρή (Β) έξι θέσεων και χωρητικότητας 250 μ L, σε συνδυασμό με δειγματολήπτη πολλαπλών θέσεων. Το σύστημα διαθέτει επίσης κυματοδηγό υγρής κυψελίδας (Liquid Waveguide Capillary Cell-LWCC), ο οποίος είναι συνδεδεμένος με ένα online φασματομέτρο που περιλαμβάνει πηγή φωτός υπεριώδους-ορατού (UV Vis) και ανιχνευτή φωτός πολλαπλών μηκών κύματος. Το συγκεκριμένο σύστημα επιτρέπει την ανάλυση εκτεταμένου αριθμού δειγμάτων (έως 14 δείγματα τη φορά) σε μικρότερο χρονικό διάστημα συγκριτικά με την αρχική μέθοδο (Cho et al., 2005), διατηρώντας ωστόσο την υψηλή αναλυτική της ακρίβεια. Επιπλέον, έχει τη δυνατότητα εικοσιτετράωρης λειτουργίας άνευ επιτήρησης.

Από το 2019, το Εργαστήριο Μελέτης Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης του Ινστιτούτου Επιστημών Χημικής Μηχανικής (ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ) της Πάτρας, και στα πλαίσια του προγράμματος του Ευρωπαϊκού Συμβουλίου Έρευνας (ERC) «Pyrogenic TRansformations Affecting Climate and Health (PyroTRACH) ανέπτυξε ένα πανομοιότυπο ημιαυτόματο όργανο μέτρησης οξειδωτικού δυναμικού, με την ίδια αρχή λειτουργίας. Τα μέρη από τα οποία απαρτίζεται παρουσιάζονται στην Εικόνα 11. Μια πανομοιότυπη πειραματική διάταξη υπάρχει επίσης και στο Ινστιτούτο Περιβαλλοντικής Έρευνας και Βιώσιμης Ανάπτυξης του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών (ΙΕΠΒΑ/ΕΕΑ)

(Paraskevoudoulou et al., 2019) που αναπτύχθηκε στα πλαίσια συνεργασίας του Georgia Tech και με τις ομάδες των R.Weber και A.Nenes.

2.3. Πρωτόκολλο μέτρησης OP – Προσδιορισμός ρυθμού κατανάλωσης DTT_v

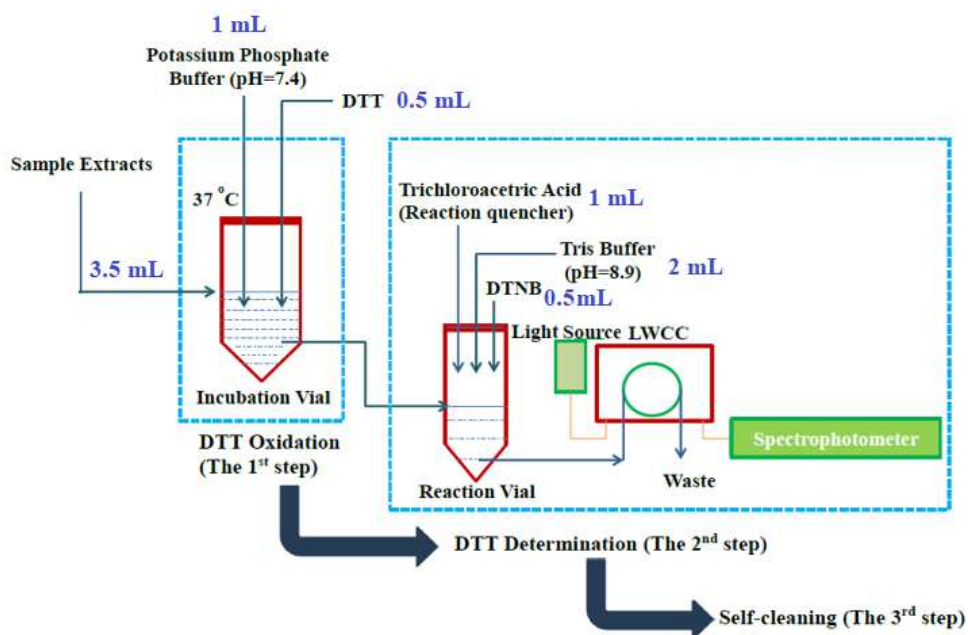
Η μέθοδος λειτουργίας του ημιαυτόματου συστήματος χωρίζεται σε τρία βήματα. Στο πρώτο βήμα, η μεγαλύτερη αντλία σύριγγας (A) μεταφέρει μέρος του δείγματος από το εκχύλισμα του αερολύματος στο φιαλίδιο επώασης (incubation vial) ενώ ταυτόχρονα στο ίδιο φιαλίδιο προστίθεται ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικού καλίου (K-buffer). Έπειτα, η μικρότερη αντλία (B) αντλεί συγκεκριμένη ποσότητα DTT και την εναποθέτει στο φιαλίδιο επώασης.



Εικόνα 12: Απλουστευμένη απεικόνιση πειραματικής διάταξης (Fang et al., 2015).

Για να επιτευχθεί η προσομοίωση συνθηκών ανθρώπινου σώματος το φιαλίδιο επώασης διατηρείται σε θερμοκρασία 37°C εντός του θερμομίξερ. Το συγκεκριμένο βήμα εναλλακτικά ονομάζεται «οξείδωση του DTT», λόγω της καταλυτικής αντίδρασης που πραγματοποιείται μεταξύ του DTT και των δραστικών συστατικών (ROS) του εκχυλίσματος του αερολύματος, η οποία με την πάροδο του χρόνου οδηγεί σε κατανάλωση της αρχικής ποσότητας του DTT στο φιαλίδιο επώασης.

Στη συνέχεια, ακολουθεί το δεύτερο βήμα (προσδιορισμού του DTT), όπου η αντλία σύριγγας B αποσύρει μια μικρή ποσότητα (100 µL) του μείγματος από το πρώτο βήμα και το μεταφέρει στο «φιαλίδιο αντίδρασης» που περιέχει ήδη ποσότητα τριχλωροξικού οξέως (TCA). Έπειτα, η αντλία σύριγγας A εγχέει ποσότητα ρυθμιστικού διαλύματος τρισαμινο-μεθανίου (Tris buffer) και 5,5'-διθειο-βις-(2-νιτροβενζοϊκού οξέως) (DTNB) στο μείγμα. Σε αυτό το στάδιο, η εναπομένουσα ποσότητα DTT αντιδρά με το DTNB και σχηματίζει το προϊόν 2 νιτρο-5-θειοβενζοϊκό οξύ (TNB) που εμφανίζει μέγιστο συντελεστή απορρόφησης σε μήκος κύματος 412 nm.

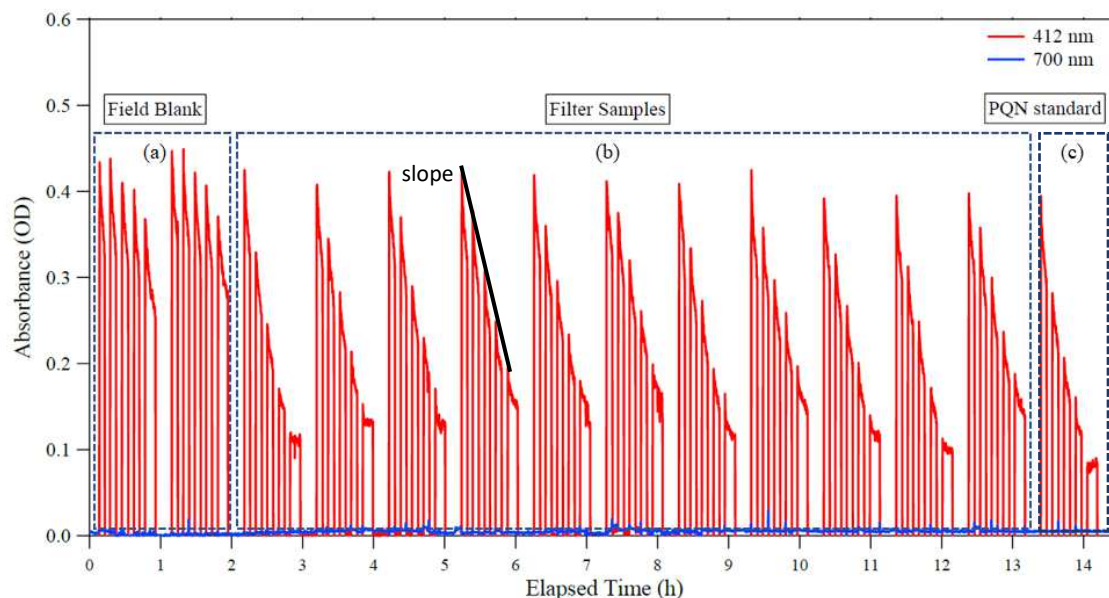


Εικόνα 13: Πρωτόκολλο ανάλυσης ημιαυτόματου συστήματος (Fang et al., 2015).

Ένα μέρος από το προϊόν οδηγείται διαμέσου της αντλίας σύριγγας A, στον κυματοδηγό υγρής κυψελίδας (LWCC) και μήκους 10 cm. Ο ανιχνευτής φωτός πολλαπλών μηκών κύματος είναι ρυθμισμένος να καταγράφει, μέσω του λογισμικού συλλογής δεδομένων SpectraSuite, κάθε 2 δευτερόλεπτα την ένταση απορρόφησης του TNB στα 412 nm. Παράλληλα, για την αφαίρεση του σήματος υποβάθρου του συστήματος (baseline) από τις μετρήσεις, καταγράφεται, με το ίδιο βήμα, η ένταση της απορρόφησης του TNB στα 700 nm, η οποία είναι σχεδόν μηδενική σε αυτό το μήκος κύματος. Το τελευταίο βήμα είναι αυτό του αυτοκαθαρισμού, το οποίο λαμβάνει χώρα στο τέλος της ανάλυσης κάθε δείγματος και πριν την έναρξη της ανάλυσης του επόμενου, προκειμένου να απομακρυνθούν υγρά υπολείμματα από το φιαλίδιο επώασης, το φιαλίδιο αντίδρασης, τις σύριγγες, καθώς και τον LWCC. Το σύστημα είναι προγραμματισμένο να αυτοκαθαρίζεται με υπερκάρθο νερό (Fang et al., 2015).

Στην Εικόνα 14 απεικονίζεται, με χρήση του λογισμικού SpectraSuite, η καταγραφή της έντασης απορρόφησης στα 412 nm (κόκκινη γραμμή) και 700 nm (μαύρη γραμμή) κατά την ανάλυση δεκατεσσάρων (14) δειγμάτων. Τα δύο πρώτα πρόκειται για δείγματα αναφοράς (blanks), που δεν περιέχουν δραστικά ενεργά συστατικά, ακολουθούν έντεκα δείγματα με επαρκή συγκέντρωση ROS (filter samples) και τέλος έχει τοποθετηθεί ένα πρότυπο δείγμα γνωστής συγκέντρωσης PQN (PQN standard), το οποίο χρησιμοποιείται σε κάθε ανάλυση. Η σχεδόν μηδενική ένταση απορρόφησης που παρατηρείται στα 700 nm επιβεβαιώνει ότι το TNB δεν απορροφά σε αυτό το μήκος κύματος. Αντίθετα, στα 412 nm σχηματίζονται πέντε άλματα απορρόφησης σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα (στα 4, 13, 23, 30 και 41 λεπτά). Δεδομένου ότι η ανάλυση κάθε δείγματος διαρκεί συνολικά 50 λεπτά, η μορφή αυτή των διαγραμμάτων υποδεικνύει ότι η διαδικασία μεταφοράς δείγματος από το φιαλίδιο επώασης του DTT στο φιαλίδιο αντίδρασης DTT-DTNB και έπειτα η

έγχυση του προϊόντος της αντίδρασης (TNB) στον κυματοδηγό, προς ανίχνευση της απορρόφησης του, πραγματοποιείται συνολικά πέντε (5) φορές για κάθε δείγμα, δηλαδή σε 5 διαφορετικούς χρόνους επώασης του DTT. Συγκεκριμένα, για κάθε δείγμα η πρώτη έγχυση στον κυματοδηγό αρχίζει στα πρώτα 4 λεπτά της ανάλυσης και επαναλαμβάνεται κάθε 9-10 λεπτά. Πριν από κάθε επανάληψη ο κυματοδηγός ξεπλένεται με υπερκίθαρο νερό.



Εικόνα 14: Απεικόνιση έντασης απορρόφησης (α) δειγμάτων που δεν περιέχουν ενεργά συστατικά ROS για κατανάλωση DTT (β) δειγμάτων αεροζόλ με επαρκή συγκέντρωση ROS και (γ) πρότυπου διαλύματος PQN γνωστής συγκέντρωσης (Baliaka, 2020).

Με βάσει τα παραπάνω, ο ρυθμός κατανάλωσης DTT (σ_{DTT}), σε μονάδες ($\text{nmol} \cdot \text{min}^{-1}$), μπορεί να προσδιοριστεί από την εξίσωση (1), βάσει της κλίσης (slope) και της αποτέμνουσας της γραμμικής εξίσωσης παλινδρόμησης (Εικόνα 14, μαύρη ευθεία) της μετρούμενης απορρόφησης ως προς το χρόνο (Fang et al., 2015):

$$\sigma_{DTT} = -\sigma_{Abs} \frac{N_0}{Abs_0} \quad (1)$$

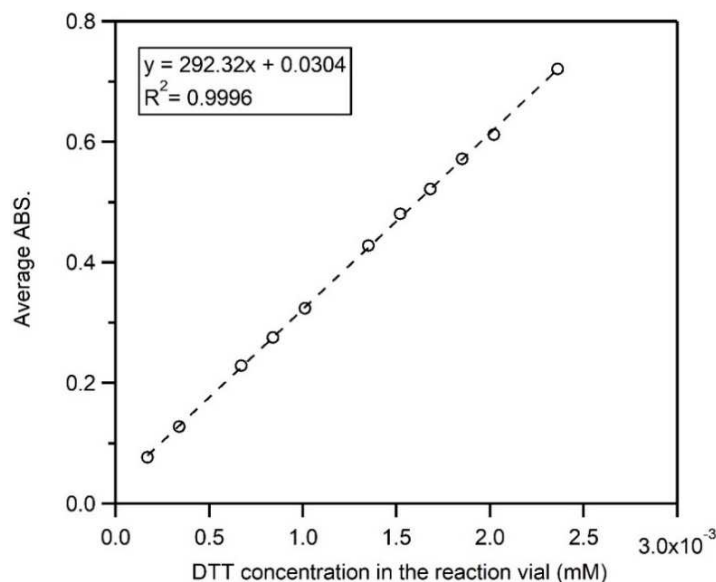
όπου σ_{Abs} ($\text{Abs} \cdot \text{min}^{-1}$) είναι η κλίση της απορρόφησης του TNB ως προς το χρόνο, N_0 (moles) είναι η αρχική ποσότητα DTT που προστίθεται στο φιαλίδιο αντίδρασης και Abs_0 η αρχική απορρόφηση που του TNB, που υπολογίζεται από την τομή της απορρόφησης ως προς το χρόνο (αποτέμνουσα). Πιο απότομες κλίσεις αντιστοιχούν σε υψηλότερους ρυθμούς κατανάλωσης DTT. Η τελική DTT ενεργότητα του εκάστοτε δείγματος εκχυλίσματος PM κανονικοποιημένη ως προς τον όγκο του αέρα που έχει διέλθει από την δειγματοληπτική επιφάνεια του φίλτρου συλλογής PM, συμβολίζεται ως DTT_V activity ($\text{nmol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$) και υπολογίζεται από τη σχέση (2) :

$$DTT_V \text{ activity} = \frac{\sigma_{DTT_{\text{sample}}} - \sigma_{DTT_{\text{blank}}}}{V_{\text{total}}} \quad (2)$$

όπου $\sigma_{DTT_{\text{sample}}}$ σε ($\text{nmol} \cdot \text{min}^{-1}$) είναι ο ρυθμός κατανάλωσης DTT του δείγματος, $\sigma_{DTT_{\text{blank}}}$ σε ($\text{nmol} \cdot \text{min}^{-1}$) είναι ο ρυθμός κατανάλωσης του δείγματος αναφοράς και V_{total} (m^3) είναι ο συνολικός όγκος του αέρα που διέρχεται από την ενεργό επιφάνεια του φίλτρου κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας. Η παράμετρος, DTT_V χαρακτηρίζει την έκθεση στο αερόλυμα και λαμβάνει υπόψη το ρυθμό εκπομπής και αραιώσης του αερολύματος στην ατμόσφαιρα. Συνεπώς, αποτελεί έμμεσο δείκτη ποσοτικοποίησης του οξειδωτικού δυναμικού (OP) των αιρούμενων σωματιδίων (PM) του αερολύματος.

2.4. Βαθμονόμηση και αξιολόγηση της λειτουργίας του ημιαυτόματου συστήματος

Για τη μετατροπή της έντασης απορρόφησης του TNB σε τελική συγκέντρωση DTT απαιτείται βαθμονόμηση του συστήματος. Όλα τα απαραίτητα αντιδραστήρια προστέθηκαν σε δώδεκα φιαλίδια επώασης (incubation vials) τα οποία περιέχουν δώδεκα διαφορετικές γνωστές αρχικές συγκεντρώσεις DTT. Η βαθμονόμηση πραγματοποιήθηκε εφαρμόζοντας το ίδιο πρωτόκολλο της μεθόδου DTT που αναλύθηκε στην Παράγραφο 1.3 με μόνη διαφορά ότι η προσθήκη των αντιδραστηρίων στα φιαλίδια επώασης του DTT και σχηματισμού του TNB εκτελέστηκε χειροκίνητα αντί να χρησιμοποιηθούν οι προγραμματιζόμενες αντλίες σύριγγας. Το εύρος των συγκεντρώσεων του DTT που χρησιμοποιήθηκαν κυμαίνεται από 1.70×10^{-4} mM έως 2.36×10^{-3} mM.

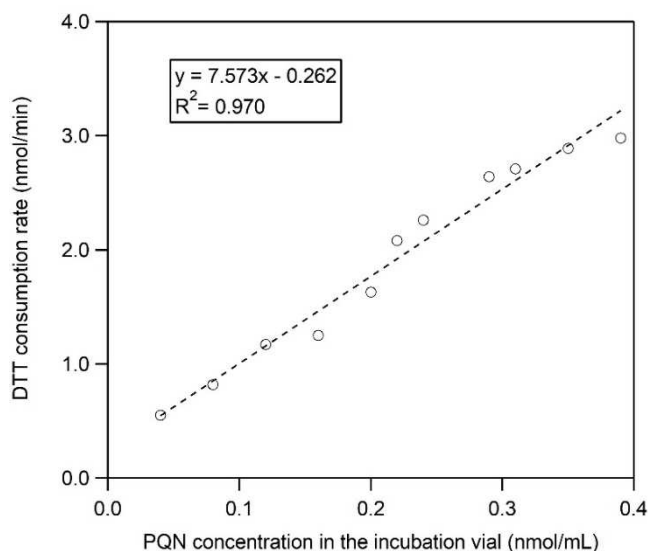


Εικόνα 15: Καμπύλη βαθμονόμησης ημιαυτόματου συστήματος.

Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 15, παρατηρείται πολύ καλή γραμμική συσχέτιση ($R^2 > 0.999$) μεταξύ της μέσης απορρόφησης του προϊόντος (TNB) και της τελικής συγκέντρωσης DTT.

Εκτός από τη διαδικασία βαθμονόμησης, η απόδοση του αυτοματοποιημένου συστήματος πριν από την ανάλυση των ατμοσφαιρικών δειγμάτων αξιολογήθηκε με τη διεξαγωγή μιας «πρότυπης

δοκιμής» (standard test). Ως εσωτερικό πρότυπο εξετάστηκε η ένωση 9,10-φαινανθρακινόνη (PQN). Η εν λόγω ένωση δεν είναι ιδιαίτερα υδατοδιαλυτή, ωστόσο είναι ικανή να καταλύει την οξειδωση του DTT. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε σε πειράματα θετικού ελέγχου για την εξέταση της επαναληψιμότητάς της απόκρισης του ημιαυτόματου συστήματος σε διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης PQN (Charrier & Anastasio, 2012; Fang et al., 2015).



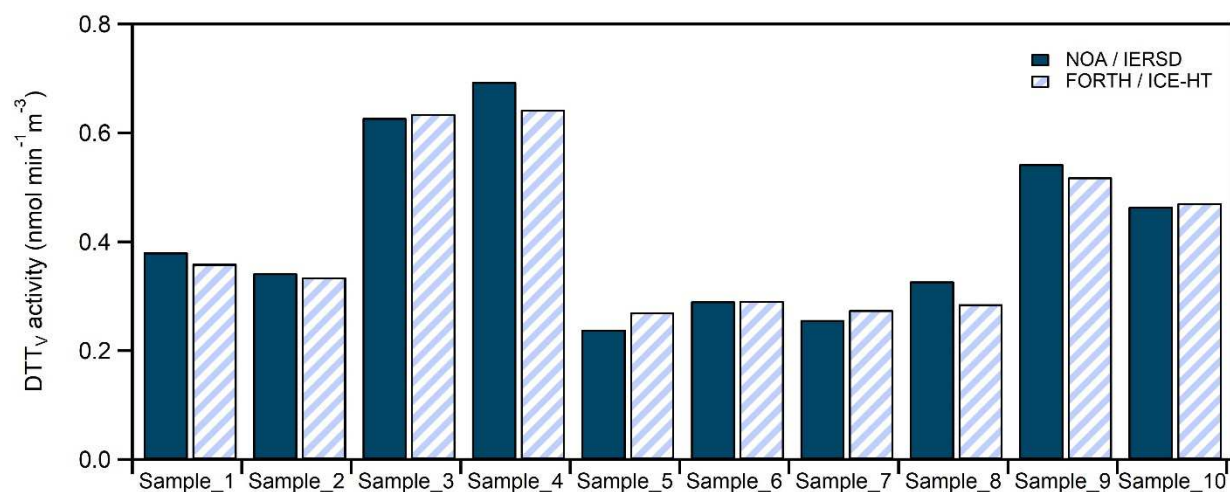
Εικόνα 16: Ρυθμός κατανάλωσης DTT συναρτήσει των διαφορετικών συγκεντρώσεων PQN στα φιαλίδια επώασης. Οι τιμές του ρυθμού κατανάλωσης DTT έχουν διορθωθεί θεωρώντας ως δείγμα υποβάθρου υπερκάθαρο νερό.

Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν έντεκα (11) διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης PQN που κυμαίνονταν από 0.04 έως 0.4 nmol/min. Ο τελικός ρυθμός κατανάλωσης DTT των διαλυμάτων PQN διορθώθηκε βάσει του ρυθμού κατανάλωσης DTT που μετρήθηκε σε δείγματα υπερκάθαρου νερού, ώστε να περιοριστούν οι παρεμβολές λόγω υποβάθρου και εξασφαλιστεί η ακρίβεια των αποτελεσμάτων. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 16, η απόκριση του συστήματος στο PQN είναι γραμμική με συντελεστή συσχέτισης πολύ κοντά στη μονάδα ($R^2=0.97$).

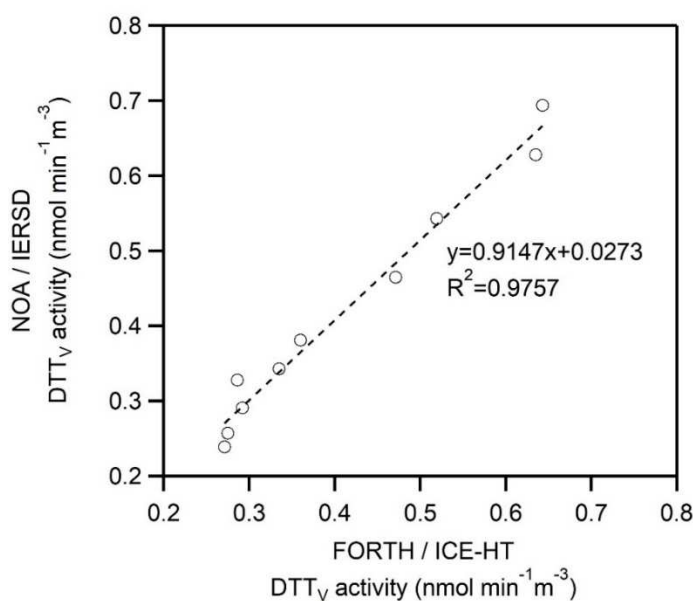
Επιπρόσθετα πραγματοποιήθηκε ταυτόχρονη ανάλυση δέκα (10) ίδιων δειγμάτων ατμοσφαιρικού αεροζόλ, με σκοπό την εκτίμηση του ρυθμού κατανάλωσης DTT, χρησιμοποιώντας (α) το ημιαυτόματο σύστημα μέτρησης που διαθέτει το Εργαστήριο Μελέτης Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης του Ινστιτούτου Επιστημών Χημικής Μηχανικής (ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ) της Πάτρας και (β) το πανομοιότυπο ημιαυτόματο σύστημα μέτρησης που διατίθεται στο Ινστιτούτο Περιβαλλοντικής Έρευνας και Βιώσιμης Ανάπτυξης του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών (ΕΕΑ/ΙΕΠΒΑ).

Η απόδοση του τελευταίου έχει ήδη αξιολογηθεί και συγκριθεί με το πρωτότυπο ημιαυτόματο σύστημα που αναπτύχθηκε στο Georgia Institute of Technology (T.Fang, R.Weber, personal communication). Συνεπώς, η σύγκριση (intercomparison) που πραγματοποιήθηκε ήταν ιδιαίτερα σημαντική, ώστε να ελεγχθεί ότι τα αποτελέσματα των αναλύσεων που πραγματοποιούνται στο

ITE/ΙΕΧΜΗ είναι συγκρίσιμα με αυτά του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών. Τα αποτελέσματα της σύγκρισης των δύο πανομοιότυπων συστημάτων παρουσιάζονται στην Εικόνα 17.



Εικόνα 17: Σύγκριση του ρυθμού κατανάλωσης DTT_v μεταξύ των δύο ημιαυτόματων συστημάτων του ΕΕΑ/ΙΕΠΒΑ (NOA/IERSD) και του ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ (FORTH/ICE-HT) κατά την ανάλυση ιδίων δειγμάτων αερολύματος.



Εικόνα 18: Γραμμική συσχέτιση (εφαρμογή ελαχίστων τετραγώνων) των ρυθμών κατανάλωσης DTT_v των ημιαυτόματων συστημάτων του ΙΕΠΒΑ/ΕΕΑ (NOA) και του ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ (FORTH).

Από την Εικόνα 18 παρατηρείται ότι τα αποτελέσματα ακολουθούν παρόμοια τάση ενώ οι εμφανιζόμενες αποκλίσεις μπορούν να αποδοθούν σε συστηματικά σφάλματα κατά την προετοιμασία των αντιδραστηρίων. Η ικανοποιητική συσχέτιση των αποτελεσμάτων επαληθεύεται και από τον συντελεστή συσχέτισης του Διαγράμματος 4 ($R^2 > 0.97$).

2.5. Χαρακτηριστικά πεδίου και πρωτόκολλο δειγματοληψίας

Η δειγματοληψία του ατμοσφαιρικού αεροζόλ διενεργήθηκε από 10/01/2020 έως 13/02/2020 κατά την χειμερινή καμπάνια της PANACEA στην περιοχή Κουκούλι που βρίσκεται στα νοτιοδυτικά προάστια της Πάτρας και συγκεκριμένα εντός της Πανεπιστημιούπολης του Πανεπιστημίου Πελοποννήσου.

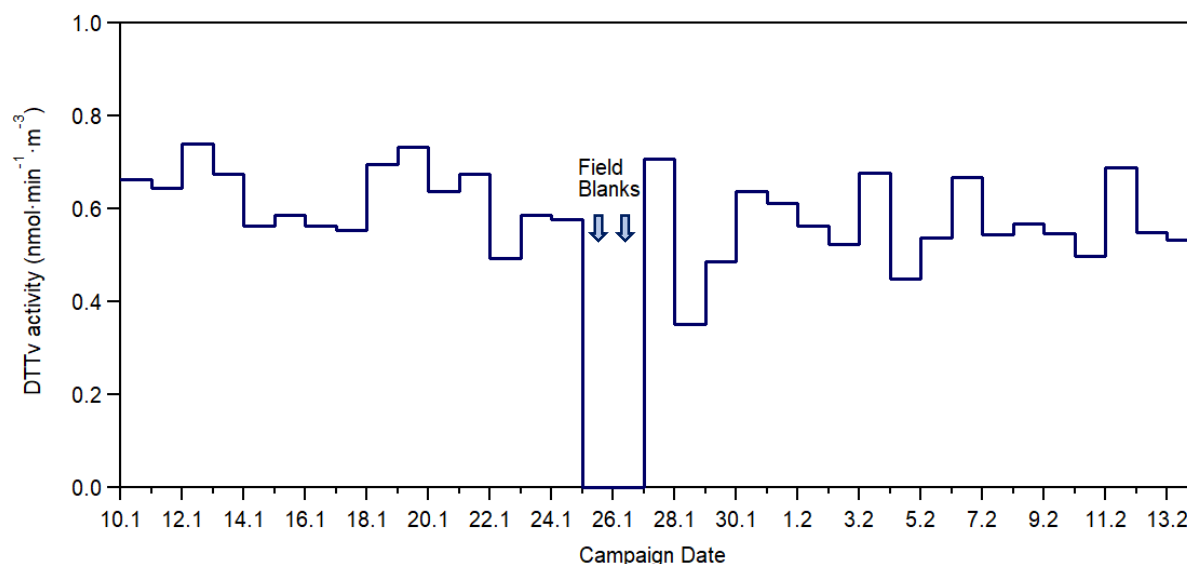
Για της μετρήσεις του οξειδωτικού δυναμικού (OP) των αιωρούμενων σωματιδίων (PM) του αερολύματος χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα συλλογής χαλαζία (Tissuquartz, 8 x 10 in.). Πριν από τη δειγματοληψία, τα φίλτρα χαλαζία και κομμάτια φύλλων αλουμινίου ψήθηκαν στους 500 °C και αφέθηκαν σε φούρνο όλη τη νύχτα, προκειμένου να απομακρυνθούν από την επιφάνεια τους τυχόν προσροφημένες οργανικές προσμίξεις. Κάθε φίλτρο τυλίχτηκε με προψημένο φύλλο αλουμινίου και αποθηκεύτηκε προσεκτικά σε αποστειρωμένο τρυβλίο κατάλληλου μεγέθους πριν την δειγματοληψία. Τα φίλτρα χαλαζία στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε δειγματολήπτη αέρα μεγάλου όγκου (HiVol, TISCH air sampler) που λειτουργεί με ρυθμό ροής περίπου 220 L min⁻¹. Μετά τη δειγματοληψία όλα τα φίλτρα τυλίχθηκαν εκ νέου με προψημένο φύλλο αλουμινίου, τοποθετήθηκαν σε αποστειρωμένα τρυβλία, μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο και αποθηκεύτηκαν σε κατάψυξη στους -18°C περίπου, μέχρι την ανάλυση. Συλλέχθηκαν συνολικά 33 δείγματα και 2 δείγματα αναφοράς. Η περίοδος δειγματοληψίας ήταν 24 ώρες ξεκινώντας στις 18:00 κάθε μέρα. Για τη συλλογή των δειγμάτων αναφοράς εφαρμόστηκε το ίδιο πρωτόκολλο δειγματοληψίας, με μόνη διαφορά ότι κατά την 24ωρη παραμονή του φίλτρου στο δειγματολήπτη, ο δειγματολήπτης δεν λειτουργούσε (μηδενικός ρυθμός ροής). Για την διασφάλιση της ποιότητας των μετρήσεων του οξειδωτικού δυναμικού (OP) των αιωρούμενων σωματιδίων (PM) του αερολύματος, όλα τα δείγματα αναλύθηκαν εντός δύο μηνών από την ολοκλήρωση της καμπάνιας.

Για τη διενέργεια της ανάλυσης λήφθηκε από κάθε φίλτρο χαλαζία ένα κομμάτι (punch) επιφάνειας 1 cm². Τα κομμάτια αυτά τοποθετήθηκαν σε αποστειρωμένους φυγοκεντρικούς σωλήνες πολυπροπυλενίου, και στη συνέχεια το υδατοδιαλυτό μέρος του αεροζόλ εκχυλίστηκε σε 5 mL υπερκάθαρου νερού (>18 MΩ cm⁻¹). Για την διαδικασία εκχύλισης, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε λουτρό υπερήχων για 30 λεπτά. Στη συνέχεια, τα εκχυλίσματα διηθήθηκαν χρησιμοποιώντας φίλτρα σύριγγας πολυτετραφθοροαιθυλενίου (PTFE) με μέγεθος πόρων 0,45 μm για την απομάκρυνση των αδιάλυτων συστατικών. Έπειτα, εφαρμόστηκε το πρωτόκολλο της ημι-αυτοματοποιημένης μεθόδου διθειοθρεϊτόλης (DTT assay) όπως περιγράφεται στην Παράγραφο 2.3.

2.6. Αποτελέσματα – Συμπεράσματα

Η χρονοσειρά του υδατοδιαλυτού οξειδωτικού δυναμικού (OP) των δειγμάτων ατμοσφαιρικού αερολύματος (σωματίδια PM_{2,5}) που συλλέχθηκαν κατά τη περίοδο από 10/01/2020 έως 13/02/2020 (χειμερινή καμπάνια) στην περιοχή Κουκούλι της Πάτρας παρουσιάζονται στην Εικόνα 16. Όπως επεξηγήθηκε και στην Παράγραφο 2.3, ο ρυθμός κατανάλωσης DTT είναι η μέτρηση του

οξειδωτικού δυναμικού (OP), το οποίο συνδέεται με την τοξικότητα των αερολυμάτων και την επίδραση των εισπνεόμενων σωματιδίων στην υγεία. Συνεπώς, όσο υψηλότερος είναι ο ρυθμός DTT τόσο μεγαλύτερη είναι η τοξικότητα του αερολύματος. Για τα εξεταζόμενα δείγματα, ο μέσος ρυθμός κατανάλωσης $DTTv$ ήταν $0.59 \pm 0.09 \text{ nmol min}^{-1} \text{ m}^{-3}$, με εύρος από 0.35 έως $0.74 \text{ nmol min}^{-1} \text{ m}^{-3}$. Κατά τη διάρκεια της 25^{ης} Ιανουαρίου και της 26^{ης} Ιανουαρίου συλλέχθηκαν μόνο δείγματα αναφοράς (blanks), επομένως δεν υπάρχουν μετρήσεις του OP του αερολύματος για τις συγκεκριμένες ημέρες.



Εικόνα 19: Χρονοσειρά των μετρήσεων $DTTv$ για τα δείγματα ατμοσφαιρικού αερολύματος που συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια της χειμερινής καμπάνιας του 2020 στο Κουκούλι της Πάτρας.

Τα αποτελέσματα αυτά είναι συγκρίσιμα με το υδατοδιαλυτό OP που μετρήθηκε κατά τους χειμερινούς μήνες (Δεκέμβριος, Ιανουάριος, Φεβρουάριος) του 2016-2017 στην Αθήνα. Συγκεκριμένα, το OP του ατμοσφαιρικού αερολύματος της Αθήνας προσδιορίστηκε στην τιμή $0.42 \pm 0.24 \text{ nmol min}^{-1} \text{ m}^{-3}$ (Paraskevoulou et al., 2019), δηλαδή κατά 29% χαμηλότερο από το OP που μετρήθηκε στην Πάτρα κατά την χειμερινή καμπάνια του 2020. Το γεγονός ότι, κατά την εξεταζόμενη περίοδο, τα λεπτόκοκκα PM στην Πάτρα εμφάνισαν υψηλότερη οξειδωτικό δυναμικό υποδεικνύει ότι κατά την εισπνοή τους πιθανόν να ενείχαν δυσμενέστερες επιπτώσεις για την δημόσια υγεία σε σχέση με τα εισπνεόμενα PM της Αθήνα.

Αξίζει να σημειωθεί ο ρυθμός κατανάλωσης $DTTv$ του ατμοσφαιρικού αερολύματος στην περιοχή της Πάτρας μετρήθηκε επίσης και κατά τους καλοκαιρινούς μήνες του 2019 (10 Ιουλίου – 10 Αυγούστου) σε πλαίσια παρόμοιας καμπάνιας. Η περιοχή δειγματοληψίας ήταν στις εγκαταστάσεις του ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ στο Πλατάκι της Πάτρας και συνολικά συλλέχθηκαν 40 δείγματα. Η ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με το ημιαυτόματο σύστημα που διαθέτει το ΙΕΠΒΑ του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών και η μέση δραστηριότητα $DTTv$ που μετρήθηκε ήταν αρκετά χαμηλότερη σε σχέση με αυτή της χειμερινής περιόδου και ίση με $0.06 \pm 0.05 \text{ nmol min}^{-1} \text{ m}^{-3}$. Αυτή η εποχιακή

μεταβλητότητα του OP έχει παρατηρηθεί και σε προηγούμενες μελέτες (Bates et al., 2015; Paraskevoudou et al., 2019; Verma et al., 2014). Το υψηλότερο OP το χειμώνα αναμένεται επειδή τα επίπεδα των λεπτόκοκκων σωματιδίων (PM_{2.5}) είναι πολύ υψηλότερα κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου. Αυτό οφείλεται τόσο στη μετεωρολογία που διευκολύνει τη συσσώρευση ρύπων κατά τη διάρκεια του χειμώνα (ασθενής ατμοσφαιρική ανάμειξη) όσο και σε πρόσθετες πηγές, όπως η καύση βιομάζας. Επίσης, η κίνηση των οχημάτων είναι γενικά μεγαλύτερη το χειμώνα σε σύγκριση με τα μέσα του καλοκαιριού.

3. Βιβλιογραφία

- Anderson, J. O., Thundiyil, J. G., & Stolbach, A. (2012). Clearing the air: A review of the effects of particulate matter air pollution on human health. *Journal of Medical Toxicology*, 166–175.
- Baliaka, C. (2020). *Oxidative Potential of Atmospheric Particles*. Diploma Thesis, Chemical Engineering Department, University of Patras.
- Bates, J. T., Weber, R. J., Abrams, J., Verma, V., Fang, T., Klein, M., Strickland, M. J., Sarnat, S. E., Chang, H. H., Mulholland, J. A., Tolbert, P. E., & Russell, A. G. (2015). Reactive oxygen species generation linked to sources of atmospheric particulate matter and cardiorespiratory effects. *Environmental Science and Technology*, 49, 13605–13612.
- Camina, N., Kelly, F. J., & Mudway, I. S. (2017). Redox-active metals impact the highest oxidative potential values in the urban and roadside locations in London. *European Respiratory Journal*, 50, PA2642. <https://doi.org/10.1183/1393003.CONGRESS-2017.PA2642>
- Charrier, J. G., & Anastasio, C. (2012). On dithiothreitol (DTT) as a measure of oxidative potential for ambient particles: evidence for the importance of soluble transition metals. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 9321–9333.
- Cho, A. K., Sioutas, C., Miguel, A. H., Kumagai, Y., Schmitz, D. A., Singh, M., Eiguren-Fernandez, A., & Froines, J. R. (2005). Redox activity of airborne particulate matter at different sites in the Los Angeles Basin. *Environmental Research*, 99, 40–47.
- Crobeddu, B., Aragao-Santiago, L., Bui, L. C., Boland, S., & Baeza Squiban, A. (2017). Oxidative potential of particulate matter 2.5 as predictive indicator of cellular stress. *Environmental Pollution*, 230, 125–133. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2017.06.051>
- DeCarlo, P. F., Kimmel, J. R., Trimborn, A., Northway, M. J., Jayne, J. T., Aiken, A. C., Gonin, M., Fuhrer, K., Horvath, T., Docherty, K. S., Worsnop, D. R., & Jimenez, J. L. (2006). Field-deployable, high-resolution, time-of-flight aerosol mass spectrometer. *Analytical Chemistry*, 78, 8281–8289. <https://doi.org/10.1021/ac061249n>
- Fang, T., Verma, V., Guo, H., King, L. E., Edgerton, E. S., & Weber, R. J. (2015). A semi-automated system for quantifying the oxidative potential of ambient particles in aqueous extracts using the

- dithiothreitol (DTT) assay: Results from the Southeastern Center for Air Pollution and Epidemiology (SCAPE). *Atmospheric Measurement Techniques*, 8, 471–482.
- Feng, S., Gao, D., Liao, F., Zhou, F., & Wang, X. (2016). The health effects of ambient PM_{2.5} and potential mechanisms. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 128, 67–74.
- Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George, C., Goldstein, A. H., Hamilton, J. F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M. E., Jimenez, J. L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., Wildt, J. (2009). The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 5155–5236.
- Holguin, F. (2013). Oxidative stress in airway diseases. *Annals of the American Thoracic Society*, 10(SUPPL), 150–157. https://doi.org/10.1513/ANNALSATS.201305-116AW/SUPPL_FILE/DISCLOSURES.PDF
- Huang, X., Moir, R. D., Tanzi, R. E., Bush, A. I., & Rogers, J. T. (2004). Redox-active metals, oxidative stress, and Alzheimer's disease pathology. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1012, 153–163. <https://doi.org/10.1196/ANNALS.1306.012>
- Jayne, J. T., Leard, D. C., Zhang, X., Davidovits, P., Smith, K. A., Kolb, C. E., & Worsnop, D. R. (2000). Development of an Aerosol Mass Spectrometer for size and composition analysis of submicron particles. *Aerosol Science and Technology*, 33, 49–70.
- Jiang, A., Canchola, C., & Lin. (2019). Use of dithiothreitol assay to evaluate the oxidative potential of atmospheric aerosols. *Atmosphere*, 10, 571. <https://doi.org/10.3390/atmos10100571>
- Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, a., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Wilson, J. (2005). Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 1053–1123. <https://doi.org/10.5194/acp-5-1053-2005>
- Kim, K. H., Kabir, E., & Kabir, S. (2015). A review on the human health impact of airborne particulate matter. In *Environment International*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.005>
- Lanz, V. A., Alfarra, M. R., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C., & Prévôt, A. S. H. (2007). Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 1503–1522. <https://doi.org/10.5194/acp-7-1503-2007>
- Li, J., Lu, S., Liu, G., Zhou, Y., Lv, Y., She, J., & Fan, R. (2015). Co-exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons, benzene and toluene and their dose-effects on oxidative stress damage in kindergarten-aged children in Guangzhou, China. *Science of the Total Environment*, 524–525, 74–80. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.020>

- Lin, M., & Yu, J. Z. (2019). Dithiothreitol (DTT) concentration effect and its implications on the applicability of DTT assay to evaluate the oxidative potential of atmospheric aerosol samples. *Environmental Pollution*, *251*, 938–944. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2019.05.074>
- Liu, Y., & Chan, C. K. (2022). The oxidative potential of fresh and aged elemental carbon-containing airborne particles: a review. *Environmental Science: Processes & Impacts*, *24*, 525–546. <https://doi.org/10.1039/D1EM00497B>
- Mohr, C., Huffman, J. A., Cubison, M. J., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Kimmel, J. R., Ulbrich, I. M., Hannigan, M., & Jimenez, J. L. (2009). Characterization of primary organic aerosol emissions from meat cooking, trash burning, and motor vehicles with high-resolution Aerosol Mass Spectrometry and comparison with ambient and chamber observations. *Environmental Science & Technology*, *43*, 2443–2449. <https://doi.org/10.1021/es8011518>
- Nel, A. (2005). Air pollution-related illness: Effects of particles. *Science*, *308*, 804–806.
- Nel, A. E., Diaz-Sanchez, D., & Li, N. (2001). The role of particulate pollutants in pulmonary inflammation and asthma: evidence for the involvement of organic chemicals and oxidative stress. *Current Opinion in Pulmonary Medicine*, *7*, 20–26.
- Ng, N. L., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., Jimenez, J. L., Tian, J., Ulbrich, I. M., Kroll, J. H., Docherty, K. S., Chhabra, P. S., Bahreini, R., Murphy, S. M., Seinfeld, J. H., Hildebrandt, L., Donahue, N. M., DeCarlo, P. F., Lanz, V. a., Prévôt, a. S. H., Dinar, E., Rudich, Y., & Worsnop, D. R. (2010). Organic aerosol components observed in Northern Hemispheric datasets from Aerosol Mass Spectrometry. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *10*, 4625–4641.
- Øvrevik, J. (2019). Oxidative potential versus biological effects: A review on the relevance of cell-free/abiotic assays as predictors of toxicity from airborne particulate matter. *International Journal of Molecular Sciences*, *20*. <https://doi.org/10.3390/IJMS20194772>
- Paatero, P., & Tapper, U. (1994). Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics*, *5*, 111–126.
- Parajuli, N., & Kosanovic, D. (2022). Editorial: Oxidative stress in cardiovascular diseases and pulmonary hypertension. *Frontiers in Cardiovascular Medicine*, *9*, 868988.
- Paraskevopoulou, D., Bougiatioti, A., Stavroulas, I., Fang, T., Lianou, M., Liakakou, E., Gerasopoulos, E., Weber, R., Nenes, A., & Mihalopoulos, N. (2019). Yearlong variability of oxidative potential of particulate matter in an urban Mediterranean environment. *Atmospheric Environment*, *206*, 183–196.
- Pignatelli, P., Menichelli, D., Pastori, D., & Violi, F. (2018). Oxidative stress and cardiovascular disease: new insights. *Kardiologia Polska*, *76*, 713–722. <https://doi.org/10.5603/KP.A2018.0071>
- Rani, V., Deep, G., Singh, R. K., Palle, K., & Yadav, U. C. S. (2016). Oxidative stress and metabolic disorders: Pathogenesis and therapeutic strategies. *Life Sciences*, *148*, 183–193.
- Saarikoski, S., Carbone, S., Decesari, S., Giulianelli, L., Angelini, F., Canagaratna, M., Ng, N. L., Trimborn, a., Facchini, M. C., Fuzzi, S., Hillamo, R., & Worsnop, D. (2012). Chemical

- characterization of springtime submicrometer aerosol in Po Valley, Italy. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 8401–8421. <https://doi.org/10.5194/acp-12-8401-2012>
- Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. Wiley and Sons, New York.
- Tonne, C., Beevers, S., Wilkinson, P., & Kelly, F. (2009). Oxidative potential: Moving towards a toxicity based measure of PM exposure. *Epidemiology*, 20, S241–S242. <https://doi.org/10.1097/01.EDE.0000362809.43496.3C>.
- Tonne, C., Yanosky, J. D., Beevers, S., Wilkinson, P., & Kelly, F. J. (2012). PM mass concentration and PM oxidative potential in relation to carotid intima-media thickness. *Epidemiology*, 23, 486–494. <https://doi.org/10.1097/EDE.0B013E31824E613E>
- Ulbrich, I. M., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., Worsnop, D. R., & Jimenez, J. L. (2009). Interpretation of organic components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 2891–2918. <https://doi.org/10.5194/ACP-9-2891-2009>
- Verma, V., Fang, T., Guo, H., King, L., Bates, J. T., Peltier, R. E., Edgerton, E., Russell, A. G., & Weber, R. J. (2014). Reactive oxygen species associated with water-soluble PM_{2.5} in the southeastern United States: Spatiotemporal trends and source apportionment. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(23), 12915–12930. <https://doi.org/10.5194/acp-14-12915-2014>
- Verma, V., Wang, Y., El-Afifi, R., Fang, T., Rowland, J., Russell, A. G., & Weber, R. J. (2015). Fractionating ambient humic-like substances (HULIS) for their reactive oxygen species activity - Assessing the importance of quinones and atmospheric aging. *Atmospheric Environment*, 120, 351–359. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOENV.2015.09.010>
- Yadav, S., Jan, R., Roy, R., & Satsangi, P. G. (2016). Role of metals in free radical generation and genotoxicity induced by airborne particulate matter (PM_{2.5}) from Pune (India). *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 23854–23866. <https://doi.org/10.1007/S11356-016-7494-3>
- Yadav, S., & Phuleria, H. C. (2020). Oxidative Potential of Particulate Matter: A Prospective Measure to Assess PM Toxicity. *Energy, Environment, and Sustainability*, 333–356. https://doi.org/10.1007/978-981-15-0540-9_16/TABLES/3
- Yan, C., Ma, S., He, Q., Ding, X., Cheng, Y., Cui, M., Wang, X., & Zheng, M. (2021). Identification of PM_{2.5} sources contributing to both Brown carbon and reactive oxygen species generation in winter in Beijing, China. *Atmospheric Environment*, 246, 118069. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOENV.2020.118069>
- Zhang, Q., Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Allan, J. D., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M. R., Takami, A., Middlebrook, a. M., Sun, Y. L., Dzepina, K., Dunlea, E., Docherty, K., DeCarlo, P. F., Salcedo, D., Onasch, T., Jayne, J. T., Miyoshi, T., Shimojo, A., Worsnop, D. R. (2007). Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-

- influenced Northern Hemisphere midlatitudes. *Geophysical Research Letters*, *34*, 1–6. <https://doi.org/10.1029/2007GL029979>
- Zhang, Q., Jimenez, J. L., Worsnop, D. R., & Canagaratna, M. (2007). A case study of urban particle acidity and its influence on secondary organic aerosol. *Environmental Science & Technology*, *41*, 3213–3219.
- Zhang, S., Khan, W. A., Su, L., Zhang, X., Li, C., Qin, W., & Zhao, Y. (2020). Predicting oxidative stress induced by organic chemicals by using quantitative Structure-Activity relationship methods. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *201*. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2020.110817>
- Zhang, Y. J., Huang, C., Lv, Y. S., Ma, S. X., Guo, Y., & Zeng, E. Y. (2021). Polycyclic aromatic hydrocarbon exposure, oxidative potential in dust, and their relationships to oxidative stress in human body: A case study in the indoor environment of Guangzhou, South China. *Environment International*, *149*. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2021.106405>