

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ
ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PM_{2,5}, ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΑΣΤΙΚΩΝ
ΠΕΡΙΟΧΩΝ ΤΗΣ ΧΙΛΗΣ (Ν.ΑΜΕΡΙΚΗ)**

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΛΑΓΟΥΔΑΚΗ ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ

Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών
ΗΡΑΚΛΕΙΟ, ΙΟΥΝΙΟΣ 2000

Ευχαριστίες

Η παρούσα διατριβή, για την απόκτηση του μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης, πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών διεργασιών του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, υπό την επιστημονική επίβλεψη του καθηγητή κ.Ευριπίδη Στεφάνου, στον οποίο θα ήθελα να εκφράσω τις βαθύτατες ευχαριστίες μου, για την ανάθεση της μελέτης, την καθοδήγηση και την υποστήριξη που μου πρόσφερε και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε κατά την πραγμάτωση αυτής της εργασίας.

Ευχαριστώ επίσης τον Καθηγητή κ Ν. Μιχαλόπουλο και την καθηγήτρια κ. Μ. Κανακίδου του Πανεπιστημίου Κρήτης, για την βοήθειά τους στην προσπάθειά μου και τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Παράλληλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον μεταπτυχιακό φοιτητή Μανώλη Τσαπάκη, για τις χρήσιμες συμβουλές του κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων καθώς και την πολύ σημαντική συνδρομή του στην ανάλυση των αποτελεσμάτων.

Θέλω επίσης να ευχαριστήσω τον καθηγητή Πέτρο Κουτράκη (School of Public Health, Harvard University) για το σχεδιασμό του δειγματολήπτη καθώς και τους καθηγητές Pedro Oyola (Commission Nacional del Medio Ambiente) και Dietrich von Baer University of Concepcion) που μου εμπιστεύτηκαν τα δείγματά τους.

Επίσης ευχαριστώ τον Δρ.Αντώνη Κουβαράκη, τον μεταπτυχιακό Μανώλη Μανδαλάκη και τον Δρ.Ηλία Κάβουρα για την άριστη συνεργασία μας, καθώς και τους υπόλοιπους μεταπτυχιακούς φοιτητές εντός και εκτός του εργαστηρίου για το ευνοϊκό και ευχάριστο κλίμα.

Ευχαριστώ επίσης όλους τους καθηγητές του προγράμματος «Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος» καθώς και το τμήμα Χημείας, που με δέχτηκε ως μεταπτυχιακή φοιτήτρια, δίνοντάς μου την ευκαιρία να διευρύνω τις γνώσεις μου στον τομέα των Περιβαλλοντικών Επιστημών και παρέχοντάς μου υλικοτεχνικά μέσα και οικονομική υποστήριξη.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου, Κώστα και Ασημένια και την αδερφή μου, Μαρία, για την αγάπη, την ενθάρρυνση, την ηθική και οικονομική υποστήριξη που μου προσφέρουν όλα αυτά τα χρόνια.

Μέλη τριμελούς εξεταστικής επιτροπής:

Ε. Στεφάνου, Καθηγητής Τμήματος Χημείας (Επιβλέπων Καθηγητής)

Ν. Μιχαλόπουλος, Αναπλ. Καθηγητής Τμήματος Χημείας

Μ. Κανακίδου, Επίκ. Καθηγήτρια Τμήματος Χημείας

Περίληψη

Οι οργανικές ενώσεις σε σωματιδιακή φάση, στα αερολύματα της ατμόσφαιρας, ασκούν σημαντική επίδραση στην ανθρώπινη υγεία, στις ατμοσφαιρικές χημικές αντιδράσεις και στις κλιματικές αλλαγές. Τα σημαντικά προβλήματα που επιφέρουν στην καρδιο-αναπνευστική λειτουργία των οργανισμών και η σύνδεσή τους με πλήθος άλλες ασθένειες καθιστούν πιο ορατές τις συνέπειες της επιβάρυνσης που δέχεται η ατμόσφαιρα. Παράλληλα η κατανομή των ενώσεων αυτών μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης είναι αυτή που καθορίζει το μετέπειτα "γίνεσθαι" των ενώσεων αυτών στο περιβάλλον, διότι οι ατμοσφαιρικές αντιδράσεις καθώς και οι διαδικασίες μεταφοράς και εναπόθεσης είναι διαφορετικές για τις δύο φάσεις των ημιπτητικών ενώσεων.

Θέμα της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη της οργανικής σύστασης σωματιδίων PM_{2,5} στην ατμόσφαιρα αστικών περιοχών. Η μελέτη αυτή αποσκοπεί στην ορθή και ακριβή εκτίμηση των συγκεντρώσεων των οργανικών ενώσεων στη σωματιδιακή φάση και ταυτόχρονα στην κατανόηση της συνεισφοράς των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων στις εκπομπές των ενώσεων αυτών. Η επιλογή της συγκεκριμένης διαμέτρου σωματιδίων έγινε με δεδομένο ότι από πολλές επιδημιολογικές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί τα τελευταία χρόνια έχει διαπιστωθεί μια καθαρή συσχέτιση των ρυθμών θνησιμότητας (από καρδιαναπνευστικές παθήσεις) και των συγκεντρώσεων των σωματιδίων PM_{2,5}. Επιπλέον στα σωματίδια αυτά βρίσκονται σε μεγάλο ποσοστό, καρκινογόνες και μεταλλαξιογόνες ενώσεις (όπως ΠΑΥ και Ο-ΠΑΥ), δεδομένα που έχουν στρέψει το ενδιαφέρον του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (WHO) και της υπηρεσίας προστασίας περιβάλλοντος (EPA) προς τη μελέτη αυτής της διαμέτρου (< 2,5 μm) σωματιδίων.

Ως περιοχές δειγματοληψίας επιλέχθηκαν οι πόλεις Σαντιάγο και Τεμούκο της Χιλής. Πρόκειται για πόλεις οι οποίες τα τελευταία χρόνια έχουν αποκτήσει τεράστιο πρόβλημα ατμοσφαιρικής ρύπανσης, εξαιτίας του ταχύτατου πολλαπλασιασμού του πληθυσμού, της εντεινόμενης βιομηχανικής δραστηριότητας, του υπέρμετρα αυξανόμενου αριθμού των μηχανοκίνητων οχημάτων και ιδίως του τεράστιου αριθμού των πετρελαιοκίνητων λεωφορείων (12.000 λεωφορεία diesel στο Σαντιάγο), καθώς και των γεωγραφικών τους ιδιαιτεροτήτων.

Προκειμένου να γίνει ακριβής εκτίμηση της σύστασης της οργανικής σωματιδιακής φάσης αλλά και των πηγών προέλευσης, αυτό που προέχει είναι η ελαχιστοποίηση στο βέλτιστο δυνατό των σφαλμάτων κατά τη δειγματοληψία. Μέχρι σήμερα, όλες οι κλασσικές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί, παρουσιάζουν σοβαρά σφάλματα κατά τη δειγματοληψία, τα οποία οδηγούν στην υπερεκτίμηση ή την υποεκτίμηση της σωματιδιακής φάσης των ενώσεων αυτών και συνεπώς και στον λάθος προσδιορισμό των πηγών προέλευσης. Ο δειγματοληπτικός εξοπλισμός που χρησιμοποιείται στην παρούσα μελέτη επιτρέπει την αποφυγή τόσο των προβλημάτων που οδηγούν στην υποεκτίμηση κάποιων ενώσεων σωματιδιακής φάσης (απώλειες λόγω εξάτμισης των ενώσεων κατά τη δειγματοληψία), όσο και των προβλημάτων που οδηγούν στην υπερεκτίμηση άλλων οργανικών ενώσεων σωματιδιακής φάσης. Επιπρόσθετα επιδιώκεται να προσδιοριστεί με ακρίβεια το σφάλμα που υπάρχει στις κλασσικές δειγματοληψίες εξαιτίας των απωλειών λόγω εξάτμισης των ενώσεων, το οποίο επιφέρει αξιοσημειώτες αλλαγές στην ορθότητα των αποτελεσμάτων.

*Στους γονείς μου,
Κώστα και Ασημένια*

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σελ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΑ-ΠΗΓΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ- ΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΟΙ ΛΟΓΟΙ

1.1	Αερολύματα.....	10
1.1.2	Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία.....	15
1.1.3	Επιπτώσεις στο κλίμα.....	18
1.2	Κατανομή οργανικών ενώσεων μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης.....	20
1.3.1	Οργανικές ενώσεις σε σωματιδιακή φάση.....	23
1.3.2	Ολικά αιωρούμενα σωματίδια (TSP)-Σωματίδια με διάμετρο 10 μm (PM ₁₀) και με διάμετρο 2,5 μm (PM _{2,5}).....	25
1.4	Πηγές προέλευσης αερολυμάτων - Μοριακοί οργανικοί δείκτες - Διαγνωστικοί λόγοι.....	27
1.4.1	Αλειφατικοί Υδρογονάνθρακες.....	28
1.4.1.1	κ-Αλκάνια.....	28
1.4.1.2	Μείγμα μη διαχωριζομένων υδρογονανθράκων.....	33
1.4.1.3	Ισοπρενοειδής Υδρογονάνθρακες.....	34
1.4.2	Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες.....	35
1.4.2.1	Πυρολυτικής προέλευσης.....	41
1.4.2.2	Πετρογενούς προέλευσης.....	43
1.4.2.3	Βιογενούς προέλευσης.....	43
1.4.2.4	Αντιδράσεις των ΠΑΥ	44
1.4.2.5	Κατανομή των ΠΑΥ σε σωματιδιακή και αέρια φάση και ο ρόλος που αυτή διαδραματίζει.....	45
1.4.2.6	Περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις σε Β.Αμερική και Ευρώπη.....	47
1.4.2.7	Μοριακοί Διαγνωστικοί Λόγοι.....	52
1.4.3	Αζωτούχα-ΠΑΥ.....	54
1.4.4	Οξυγονούχα- ΠΑΥ.....	58
1.4.5	Αλειφατικά Οξέα.....	58

1.4.5.1	κ-αλκανοϊκά και ακόρεστα οξέα	59
1.4.5.2	Όξο οξέα και α,ω-διακρβοξυλικά οξέα.....	61

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2-

ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

2.1	Δειγματολήπτες και προβλήματα λειτουργίας τους.....	64
2.2	Το φαινόμενο των απωλειών σωματιδιακής φάσης λόγω εξάτμισης (Volatilization Losses).....	71
2.3	Δειγματοληπτικός εξοπλισμός που χρησιμοποιείται για τη συλλογή των δειγμάτων της παρούσας εργασίας.....	76
2.4	Περιοχές δειγματοληψίας.....	78
2.5	Στόχος της παρούσας διατριβής.....	82

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3-

ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΟΛΙΚΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ

3.1	Υλικά	84
3.2	α) Φίλτρα.....	84
3.2	β) Προσροφητικό υλικό από αφρό πολουρεθάνης, PUF.....	84
3.3	Διαχωρισμός του οργανικού υλικού σε συγκεκριμένες ομόλογες σειρές οργανικών ενώσεων.....	85
3.4	Μετατροπή των οξέων σε εστέρες.....	86

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4-

ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΝΤΑΣ ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΜΕ ΑΝΙΧΝΕΥΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ ΜΑΖΑΣ, GC-MS

4.1	Εισαγωγή.....	88
4.2	Ποσοτικός Προσδιορισμός.....	89
4.3	Υπολογισμός των Συντελεστών Ανάκτησης (RF) και των	

	Συντελεστών Σχετικής Απόκρισης (RRF).....	90
4.4	Ανάλυση τυφλών.....	91
4.5	Οργανολογία.....	92

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5-

ΑΠΩΛΕΙΕΣ ΛΟΓΩ ΠΤΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ (VOLATILIZATION LOSSES)

5.1	Αλειφατικοί Υδρογονάνθρακες.....	95
5.2	Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες	108
5.3	Οξυγονομένοι Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες.....	118
5.4	Αλειφατικά Οξέα.....	121

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6-

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΗΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΦΑΣΗΣ ΤΩΝ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΩΝ ΣΤΙΣ ΑΣΤΙΚΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΣΑΝΤΙΑΓΟ ΚΑΙ ΤΕΜΟΥΚΟ ΤΗΣ ΧΙΛΗΣ

6.1	Αλειφατικοί Υδρογονάνθρακες.....	131
6.2	Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες.....	140
6.3	Οξυγονομένοι Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες.....	150
6.4	Αλειφατικά Οξέα.....	153
6.5	Συμπεράσματα.....	159

	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	161
--	--------------------------	------------

1.1 ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΑ

Μια σημαντική κατηγορία ρυπαντών, οι οποίοι παίζουν σπουδαίο ρόλο στην χημεία της ατμόσφαιρας, στις κλιματικές αλλαγές και επιφέρουν δυσμενείς συνέπειες στην ανθρώπινη υγεία είναι τα σωματίδια που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα (Preining, 1991; Penner and Mulholland, 1991; Charlson et al, 1992). Τα προβλήματα που παρουσιάζονται είναι εντονότερα στις αστικές περιοχές, πολλές από τις οποίες τα τελευταία χρόνια έχουν αποκτήσει τεράστιο πρόβλημα ατμοσφαιρικής ρύπανσης, εξαιτίας του ταχύτατου πολλαπλασιασμού του πληθυσμού, της εντεινόμενης βιομηχανικής δραστηριότητας, του υπέρμετρα αυξανόμενου αριθμού των μηχανοκίνητων οχημάτων και του τεράστιου αριθμού των πετρελαιοκίνητων τροχοφόρων. Η επίδραση των ατμοσφαιρικών ρυπαντών στην αναπνευστική λειτουργία του ανθρώπινου οργανισμού και η σύνδεσή τους με αρκετές παθήσεις του καρδιοαναπνευστικού συστήματος αλλά και πλήθος άλλων ασθενειών (ακόμα και καρκινογενέσεις), καθιστούν πιο ορατές τις συνέπειες επιβάρυνσης που δέχεται η ατμόσφαιρα και ταυτόχρονα καθιστούν επιτακτικότερα τη λήψη μέτρων πρόληψης της ρύπανσης καθώς και την εφαρμογή μεθόδων απορρύπανσης. Προκειμένου όμως να εφαρμοστεί μια στρατηγική ελέγχου ρύπανσης αλλά και μια στρατηγική απορρύπανσης, θα πρέπει να είναι απολύτως γνωστά τα επίπεδα ρύπανσης καθώς και οι συγκεκριμένες ενώσεις που την προκαλούν. Παράλληλα για να γίνει σωστή αντιμετώπιση του προβλήματος, είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε αν οι ενώσεις αυτές βρίσκονται σε αέρια ή σωματιδιακή φάση

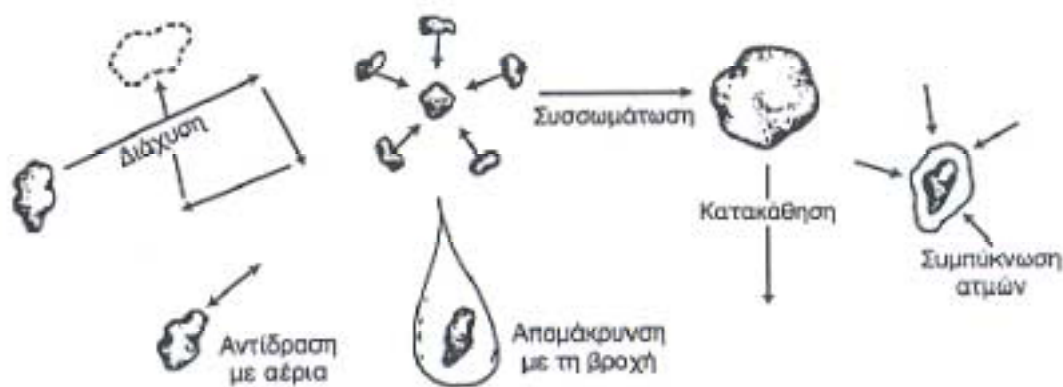
Με τον όρο **αερόλυμα (aerosol)** ορίζεται το αιώρημα στερεών σωματιδίων και υγρών σταγονιδίων, στην περιοχή των μικροσκοπικών ή των ημι-μικροσκοπικών μεγεθών (<100μm), μέσα σε ένα αέριο (Pandis et al, 1992). Η διάμετρος των ατμοσφαιρικών σωματιδίων κυμαίνεται από 0,002μm έως 100μm. Η ατμόσφαιρα και κυρίως το κατώτερο τμήμα της το οποίο ονομάζεται τροπόσφαιρα (ύψους έως 10 χιλιομέτρων) αποτελεί την κύρια οδό μεταφοράς και εναπόθεσης αερολυμάτων.

Ο αριθμός των σωματιδίων, το μέγεθος και η σύστασή τους καθορίζουν σε σημαντικό βαθμό το γίνεσθαί τους στην τροπόσφαιρα (Novakov and Penner, 1993). Λόγω του μεγάλου εύρους της διαμέτρου των σωματιδίων (της τάξης 10^{-5}), διαχωρίζονται σε δυο μεγάλες κατηγορίες: α) **τα λεπτά (fine)** σωματίδια, που το

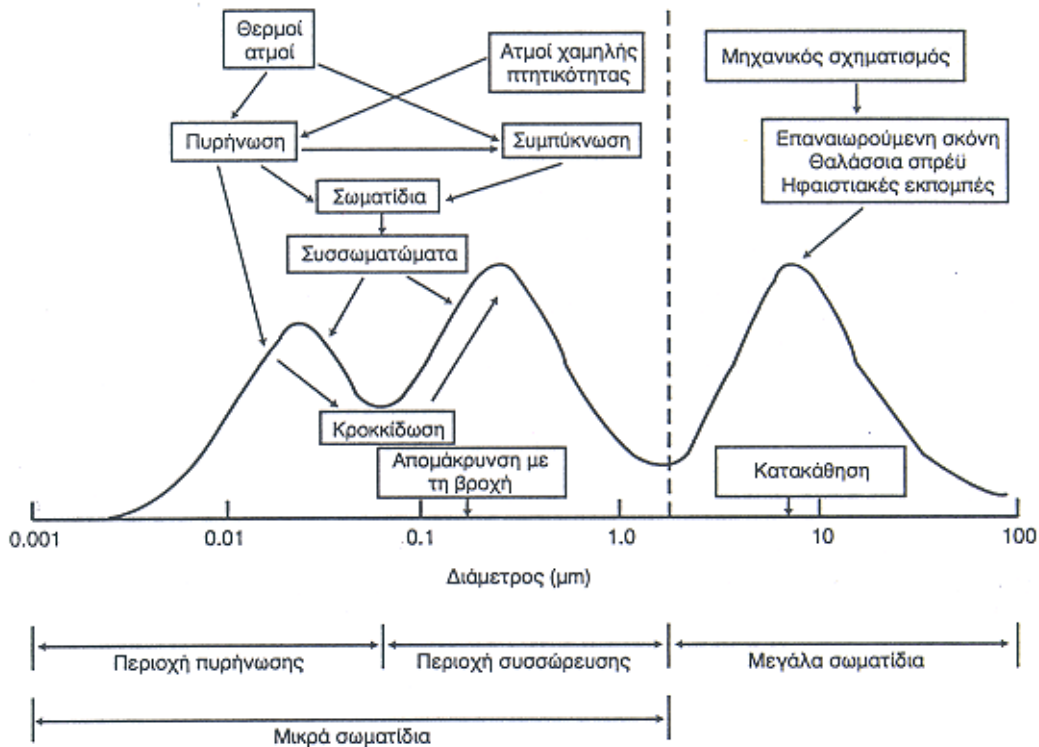
μέγεθός τους κυμαίνεται από 0,002 μm ως 2 μm , και β) **τα χονδρά (coarse)** σωματίδια από 2 μm έως 100 μm .

Παράλληλα τα λεπτά (fine) σωματίδια χωρίζονται: α) στους **μετασταθερούς πυρήνες (Aitken)** με διάμετρο 0,002 μm έως ~0,1 μm που αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος στον συνολικό αριθμό των αιωρούμενων σωματιδίων, αλλά μικρό μέρος της μάζας αυτών και β) στα σωματίδια της **περιοχής συσσώρευσης (accumulation mode)** τα οποία κυμαίνονται από 0,1 μm έως 2 μm και αποτελούν το 50% της ολικής μάζας των σωματιδίων (Whitby et al, 1980).

Το μέγεθος των σωματιδίων δίνει σημαντικές πληροφορίες για τις διαδικασίες παραγωγής τους. Έτσι τα "χονδρά" σωματίδια αποτελούνται από στοιχεία του εδάφους και της θάλασσας (Si, Al, Ca, Fe, Ti, K, Mn, Sr, Na, Cl, S) στην κρυσταλλική και ιοντική μορφή, καθώς προέρχονται από εκπομπές των ανωτέρων φυτικών οργανισμών, από ηφαίστεια, από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, και από τη θάλασσα λόγω της "έκρηξης" των φυσαλίδων αέρα στην επιφάνειά της. Παρατηρούνται κυρίως πάνω από ηπειρωτικές περιοχές. Αντίθετα τα λεπτά σωματίδια προέρχονται είτε από διεργασίες καύσης, οπότε και παρατηρούνται κοντά στις περιοχές προέλευσης, είτε από συμπύκνωση πυρήνων οι οποίοι προκύπτουν από τις χημικές διεργασίες στην ατμόσφαιρα. (σχήμα 1.1.α, 1.1β) Τα λεπτά σωματίδια αποτελούνται από ιόντα όπως SO_4^{-2} , NO_3^- , NH_4^+ , μεταβατικά στοιχεία (Cu, Mn, Zn, As, Ni, Pb) σε διάφορες χημικές μορφές, από στοιχειακό άνθρακα, αιθάλη και από ενώσεις του οργανικού άνθρακα (Hatakeyama et al, 1989; Seinfeld and Pandis, 1997)



σχήμα 1.1α: Διεργασίες στις οποίες υπόκεινται τα ατμοσφαιρικά σωματίδια



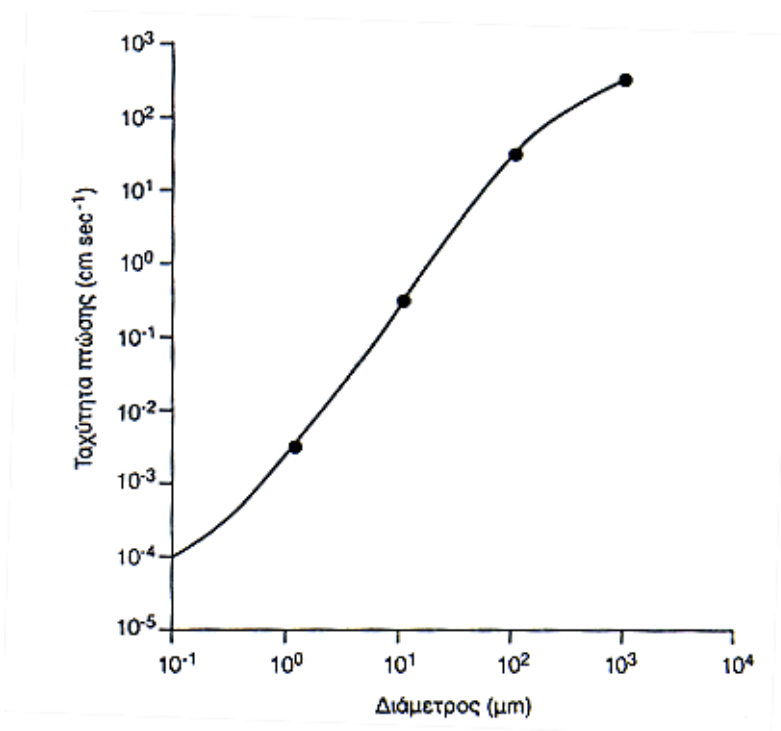
Σχήμα 1.1.β: Κατανομή της επιφάνειας των σωματιδίων, ανάλογα με το μέγεθός τους (Whitby και Cantrell, 1978)

Το μέγεθος των σωματιδίων είναι επίσης ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που επηρεάζουν το **χρόνο παραμονής (residence time)** των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Οι πυρήνες Aitken, λόγω του πολύ μικρού τους μεγέθους, κινούνται και συμπεριφέρονται περισσότερο ως αέρια, αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ταχύτερη διάχυσή τους στην ατμόσφαιρα, η οποία οδηγεί σε περαιτέρω συμπύκνωση των πυρήνων προς παραγωγή μεγαλύτερων σωματιδίων (Hinds et al, 1982; Seinfeld and Pandis, 1997). Τα "χονδρά" σωματίδια απομακρύνονται πιο γρήγορα από την ατμόσφαιρα λόγω καθίζησης, εξαιτίας της βαρυτικής έλξης που δέχονται (Fucks et al, 1964; Hinds et al, 1982; Seinfeld and Pandis, 1997). Συνεπώς τον μεγαλύτερο χρόνο παραμονής έχουν τα σωματίδια της περιοχής συσώρευσης (0,1 μm έως 2 μm).

Παρατηρούμε ότι οι περισσότερες από τις φυσικές ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων (όγκος, επιφάνεια, ταχύτητα πτώσης, διάχυση Brown κ.α.) αποτελούν συνάρτηση του μεγέθους τους. Συγκεκριμένα:

Ταχύτητα πτώσης. Η ταχύτητα πτώσης των αιωρούμενων σωματιδίων περιγράφεται από το νόμο του Stokes, σύμφωνα με τον οποίο, η οριακή ταχύτητα

πτώσης των σωματιδίων στον αέρα είναι ανάλογη του τετραγώνου της ακτίνας τους. Στο σχήμα 1.1γ δίνεται η ταχύτητα πτώσης των σωματιδίων διαφόρων διαμέτρων σε σταθερές ατμοσφαιρικές συνθήκες. Παρατηρούμε ότι τα αιωρούμενα σωματίδια με διάμετρο $\geq 10 \mu\text{m}$ έχουν σημαντική ταχύτητα πτώσης σε σταθερές ατμοσφαιρικές συνθήκες. Τα σωματίδια αυτά αποτελούν την ξηρή εναπόθεση.



Σχήμα 1.1γ: Ταχύτητα πτώσης αιωρούμενων σωματιδίων σε σχέση με τη διάμετρό τους (σωματίδια σφαιρικά πυκνότητας 1 gr/cm^3 , ατμόσφαιρα ήρεμη, θερμοκρασία 0°C , πίεση 760 mmHg .(Pitts N. J. και Finlayson-Pitts J.B., 2000)

Προσρόφηση. Η σωματιδιακή ύλη που αιωρείται στην ατμόσφαιρα έχει πολύ μεγάλη ενεργό επιφάνεια ανά μονάδα μάζας εξαιτίας του μικρού μεγέθους της πλειονότητας των σωματιδίων. Η επιφάνεια αυτή υπολογίζεται σε $10^6 \text{ m}^2/\text{g}$ σε σύγκριση με $500\text{-}2000 \text{ m}^2/\text{g}$ που έχει ο ενεργός άνθρακας. Τόσο μεγάλη επιφάνεια ευνοεί την προσρόφηση μορίων από την αέρια φάση, ιδιαίτερα για συστατικά με χαμηλή πτητικότητα. Γενικά, μια ουσία με τάση ατμών $<0,1\text{mmHg}$ στους 25°C προσροφάται ισχυρά στα ατμοσφαιρικά σωματίδια. Αυτό σημαίνει ότι, και τα μέταλλα που εξατμίζονται από ηφαιστειακές ή βιολογικές διεργασίες καταλήγουν στα αερολύματα.

Επίσης, ημιπτητικές οργανικές ενώσεις (πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, οργανοχλωριομένες ενώσεις κ.α.) προσροφώνται σε μεγάλο βαθμό στα αιωρούμενα σωματίδια. Η προσρόφησή αυτών των τοξικών ουσιών στα αιωρούμενα σωματίδια αυξάνει την επικινδυνότητά τους.

Οπτική συμπεριφορά. Τα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας αποτελούν την κύρια αιτία μείωσης της ορατότητας σε πολλές περιοχές. Όταν το φως προσπίπτει στα σωματίδια, συμβαίνει: **σκέδαση**, δηλαδή επανεκπομπή του φωτός προς όλες τις κατευθύνσεις και **απορρόφηση** με μετατροπή της απορροφούμενης ενέργειας σε θερμότητα ή χημική ενέργεια. Η σκέδαση και η απορρόφηση ακτινοβολίας από ένα μέσο εξαρτάται από το δείκτη διάθλασής του. Τόσο η σκέδαση όσο και η απορρόφηση του φωτός είναι συνάρτηση της σύστασης, της συγκέντρωσης και του μεγέθους των σωματιδίων. Στον παρακάτω πίνακα 1.1.1, δίνεται η ορατότητα σε σχέση με τη συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα διάφορων περιοχών.

Πίνακας 1.1.1: Ορατότητα σε σχέση με τη συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα διάφορων περιοχών

Περιοχή	Αιωρούμενα σωματίδια ($\mu\text{gr}/\text{m}^3$)	Ορατότητα (km)
Ύψαιθρος	30	40
Προάστια	100	16
Κέντρο πόλης	200	6
Βιομηχανική περιοχή	700	1,6

Επίσης τα σωματίδια χωρίζονται σε δυο κύριες κατηγορίες ανάλογα με το πως εισέρχονται στην ατμόσφαιρα. Όταν εισέρχονται απευθείας σε σωματιδιακή μορφή ονομάζονται **πρωτογενή (primary)**, ενώ όταν προκύπτουν ως αποτέλεσμα συμπύκνωσης ατμών ενώσεων που παράγονται από φωτοξειδωτικές αντιδράσεις ονομάζονται **δευτερογενή (secondary)** (Seinfeld and Pandis, 1997)

Οι **οργανικές ενώσεις** αποτελούν μια σημαντική κατηγορία, (στις αστικές κυρίως περιοχές), ενώσεων που βρίσκονται σε **σωματιδιακή μορφή**. Συνεισφέρουν 10-40% στην μάζα σωματιδίων με διάμετρο κάτω από $2.5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$) και κάτω από $10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) στις ρυπασμένες αστικές περιοχές, ενώ αποτελούν το 30-50% της PM_{10} (μάζα σωματιδίων με διάμετρο κάτω από $10 \mu\text{m}$) στις αγροτικές περιοχές (Chow et al,

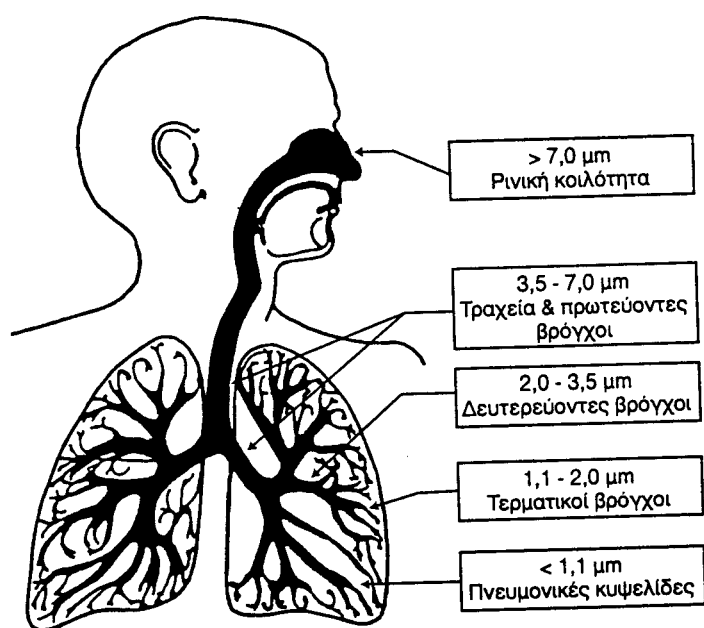
1993). Ο μεγάλος αριθμός των οργανικών ενώσεων και η ποικιλομορφία των διαδικασιών παραγωγής τους, έχει ως αποτέλεσμα τη δυσκολία της μελέτης τους καθώς και της μελέτης του ρόλου που διαδραματίζουν σε πολλά ατμοσφαιρικά φαινόμενα όπως αυτό της φωτοχημικής ρύπανσης σε αστικές περιοχές (Pandis et al, 1992)

1.1.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ

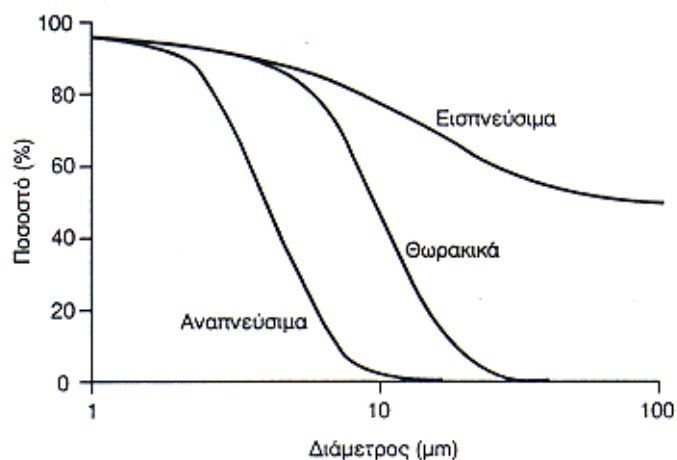
Ο άνθρωπος εισπνέει καθημερινά περίπου 15 m^3 αέρα. Η **αναπνοή** αποτελεί τον **κυριότερο** τρόπο έκθεσής του σε επικίνδυνες ουσίες. Η φύση της έκθεσης σε ατμοσφαιρικούς ρύπους και το μέγεθος του πληθυσμού που εκτίθεται δημιουργεί ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την κατανόηση των διεργασιών που προκαλούν ρύπανση της ατμόσφαιρας.

Τα τελευταία χρόνια έχει επιβεβαιωθεί επανειλημμένα η επίδραση των ατμοσφαιρικών ρυπαντών στην αναπνευστική λειτουργία των οργανισμών και η σύνδεσή τους με παθήσεις του καρδιο-αναπνευστικού συστήματος (Pope and Dockery, 1996 ; Utell and Samet, 1996). Οι επιπτώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στην υγεία του ανθρώπου καθορίζονται τόσο από το μέγεθος, όσο και από τη χημική τους σύσταση. Τα αιωρούμενα σωματίδια προσβάλλουν το αναπνευστικό σύστημα στο οποίο εισέρχονται με την αναπνοή. Στο αναπνευστικό σύστημα εισέρχονται σωματίδια με $d \leq 10 \mu\text{m}$, που αποτελούν το **εισπνεύσιμο κλάσμα** των σωματιδίων (inspirable particles). Τα μεγαλύτερα από αυτά αποτίθενται στη ρινική κοιλότητα, ενώ όσο μικραίνει η διάμετρος τους εισχωρούν βαθύτερα στους αεραγωγούς και τις κυψελίδες (Seaton et al, 1995). Τα σωματίδια που διαπερνούν το ανώτερο τμήμα της αναπνευστικής οδού (ρινοφάρυγγας) ονομάζονται και **θωρακικά** σωματίδια ($d \leq 7,0 \mu\text{m}$). Τέλος, τα σωματίδια με διάμετρο $\leq 2,5 \mu\text{m}$ αποτελούν το **αναπνεύσιμο κλάσμα**, το οποίο είναι και το σημαντικότερο από πλευράς επιπτώσεων στην υγεία. (σχήμα 1.1.2α)

Στο σχήμα 1.1.2β δίνεται μια τυπική κατανομή των αιωρούμενων σωματιδίων σε εισπνεύσιμα, θωρακικά και αναπνεύσιμα, ανάλογα με τη διάμετρό τους. Όπως φαίνεται, για σωματίδια με διάμετρο $10 \mu\text{m}$, περίπου 80% της μάζας τους είναι εισπνεύσιμο, το 50% θωρακικό, ενώ ελάχιστο ποσοστό είναι αναπνεύσιμο. Αντίθετα, σχεδόν το 90% της μάζας των σωματιδίων με $d \leq 2,5 \mu\text{m}$ είναι αναπνεύσιμο.



Σχήμα 1.1.2 α: Διείσδυση σωματιδίων στο αναπνευστικό σύστημα.



Σχήμα 1.1.2 β: Κατανομή των αιωρούμενων σωματιδίων σε εισπνεύσιμα, θωρακικά και αναπνεύσιμα ανάλογα με το μέγεθός τους.

Η τύχη των εισπνεόμενων σωματιδίων δεν είναι πλήρως γνωστή. Τα υδατοδιαλυτά συστατικά των σωματιδίων διαλύονται στην υγρή φάση των βρόγχων και

εισέρχονται στην λέμφο ή την κυκλοφορία σε κάποιο επίπεδο του αναπνευστικού συστήματος. Τα σωματίδια που είναι αδιάλυτα σε υδατική φάση, έχει αποδειχθεί ότι φαγοκυτταρώνονται μέσα σε λίγες ώρες από τα κυψελιδικά μακροφάγα. Δεν έχει, όμως υπολογιστεί σε ποια έκταση μεταφέρονται εκτός του αναπνευστικού με τα λεμφαγγεία. Η βιολογική ημίσεια ζωή τους κυμαίνεται από μέρες μέχρι χρόνια, ανάλογα με τη χημική τους σύσταση.

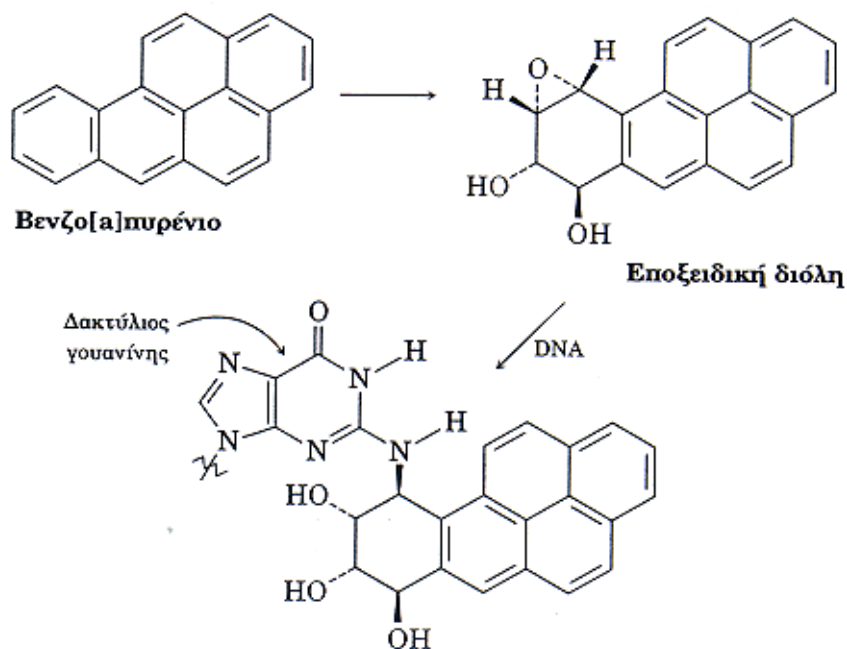
Μακροχρόνια εισπνοή σωματιδίων προκαλεί διάφορες μορφές **πνευμονοκονιάσεων**, **άσθμα** ή, και σε ορισμένες περιπτώσεις **καρκινογένεση**. Οι οργανικές ενώσεις προκαλούν πολλές φορές και αλλεργικές αντιδράσεις.

Όσο αφορά τις ημιπητικές οργανικές ενώσεις που βρίσκονται στα αερολύματα, το **βενζο[α]πυρενίο** είναι ένας καλά μελετημένος πολυκυκλικός αρωματικός υδρογονάνθρακας (ΠΑΥ), επειδή αποτελεί μια από τις καρκινογόνες ενώσεις που απαντούν στην καπνιά (αιθάλη) των καπνοδόχων, και στον καπνό του τσιγάρου (John McMurry, 1998). Έκθεση σε ελάχιστες ποσότητες είναι δυνατόν να προκαλέσει καρκίνο του δέρματος σε ποντίκια (John McMurry, 1998).

Πρόσφατες μελέτες προσδιόρισαν με ακρίβεια το γεγονός ότι οι ΠΑΥ προκαλούν όγκους. Οι ΠΑΥ (οι οποίοι εισέρχονται στον οργανισμό είτε με την αναπνοή είτε με το φαγητό) μεταβολίζονται στον ανθρώπινο οργανισμό προς μεταβολίτες με κυτταροτοξικές, μεταλλαξιογόνες και καρκινογόνες ιδιότητες. Ο μεταβολισμός γίνεται με τη βοήθεια ενός ενζύμου που εδρεύει στο ήπαρ (Mixed Function Oxygenase-MFO). Οι μεταβολίτες που θεωρούνται υπεύθυνοι για τις αντιδράσεις με τα κυτταρικά μακρομόρια και το σχηματισμό νεοπλασμάτων είναι τα διολ-εποξειδία του βενζολικού δακτυλίου. Τα εποξειδία αυτά ευνοούν τις αντιδράσεις με πυρηνόφιλες ομάδες των κυττάρων (RNA, DNA) με αποτέλεσμα να προκαλούν μεταλλάξεις ή καρκίνο. Τα εποξειδία αυτά στη συνέχεια υδρολύονται προς υδροξυπαράγωγα, τα οποία αποβάλλονται μέσω του γαστρεντερικού μας συστήματος με τη μορφή θεικών και γλυκουρονικών εστέρων.

Στην περίπτωση του βενζο[α]πυρενίου, η οξειδωσή του στο ήπαρ το μετατρέπει σε μια οξυγονωμένη ένωση - εποξειδική διόλη- (σχήμα 1.1.2γ). Ο μεταβολίτης αυτός, δηλαδή η εποξειδική διόλη, αντιδρά με το κυτταρικό DNA και το δεσμεύει, έτσι ώστε το DNA να αλλοιώνεται, με αποτέλεσμα την εμφάνιση μεταλλάξεων ή καρκίνου. (Ο δακτύλιος της γουανίνης στο DNA συμπεριφέρεται ως πυρηνόφιλο και προσβάλλει τον τριμελή οξυγονούχο δακτύλιο της εποξειδικής διόλης και σχηματίζεται ένας δεσμός C-

N.).



Σχήμα 1.1.2γ: Προσβολή του DNA από το μεταβολίτη του Βένζο[α]πυρενίου

Παράλληλα και άλλα είδη ενώσεων όπως οι **Οξογονομένοι-ΠΑΥ**, οι **Αζωτούχοι-ΠΑΥ** και τα **PCB's** (πολυχλωριομένα διφενύλια ενώσεις), οι **διοξίνες** (πολυχλωριωμένες διβενζο-π-διοξίνες, **PCDD**) είναι τοξικά και μεταλλαξιγόνα. Τα PCB's με περισσότερα από 5 άτομα Cl στο μόριό τους, λόγω της λιποφιλίας τους συσσωρεύονται στους ανθρώπινους ιστούς με αποτέλεσμα να είναι πολύ σταθερά στη βιοαποικοδόμηση. Χαρακτηριστική είναι η ανθρώπινη ασθένεια Yusho, της οποίας τα συμπτώματα είναι δερματικές παθήσεις, μελανή χρώση του δέρματος, βλάβες στα νεφρά και το ήπαρ και σχηματισμός καρκίνων.

1.1.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΚΛΙΜΑ

Η γη εκπέμπει **Υπέρυθρη (IR)** ακτινοβολία, προς το διάστημα. Μέρος αυτής της ακτινοβολίας απορροφάται από αέρια (των οποίων τα μόρια εμφανίζουν αλλαγή στη διπολική τους ροπή), όπως οι υδρατμοί, το CO₂, το O₃ κ.α., με αποτέλεσμα αυτή η ακτινοβολία να δεσμεύεται στα κατώτερα μέρη της ατμόσφαιρας και να μην διαφεύγει

προς το διάστημα. Το φαινόμενο αυτό είναι **θεμιτό** (ως ένα βαθμό) διότι έτσι η μέση θερμοκρασία πάνω στη γη είναι **15 °C**, ενώ αν δεν συνέβαινε αυτή η "παγίδευση" της ακτινοβολίας, η γη θα είχε μέση θερμοκρασία **-18°C**. Τα τελευταία όμως χρόνια στη γη παρουσιάζεται υπέρμετρη αύξηση των εκπομπών αερίων όπως τα CO₂, CH₄, N₂O, CFC's, τα οποία επειδή είναι μόρια με μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό δίπολο, απορροφούν την εκπεμπόμενη από τη γη IR ακτινοβολία, αυξάνοντας επιπλέον την θερμοκρασία της. Στην περιοχή **IR 8-12μm** υπάρχουν τα λεγόμενα "παράθυρα IR" απ'τα οποία η ακτινοβολία της γης (παλιότερα) θα μπορούσε να διαφύγει προς το διάστημα. Τα μόρια, όμως, που μόλις προαναφέρθηκαν απορροφούν στην περιοχή **IR 8-12μm** (με αποτέλεσμα να εμποδίζουν την ακτινοβολία να διαφύγει προς το διάστημα) και αυτό καθιστά την παρουσία αυτών των μορίων πολύ σημαντική ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις.

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει παρατηρηθεί αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη κατά 0.5 °C, απειλώντας, σε περίπτωση συνεχούς αύξησης, την ομαλή λειτουργία του οικοσυστήματος στο άμεσο μέλλον. Όμως, το ενεργειακό ισοζύγιο της γης δεν εξαρτάται μονάχα από τα αέρια που προαναφέρθηκαν, αλλά και από τα **αιωρούμενα σωματίδια**, τα οποία εξαιτίας της αντανάκλασης που προκαλούν στο ηλιακό φως, εμποδίζουν ένα μέρος του να φτάσει στην επιφάνεια της γης, συντελώντας έτσι στη μείωση της θερμοκρασίας του πλανήτη, δρουν δηλαδή **ανταγωνιστικά** με το φαινόμενο του θερμοκηπίου. (Charlson et al, 1992)

Συγκεκριμένα, η επίδραση των aerosols στο κλίμα είναι διπλή: τα αιωρούμενα **σωματίδια** των αερολυμάτων αντανάκλουν την ηλιακή ακτινοβολία, εμποδίζοντάς την να φτάσει στην επιφάνεια της γης (**άμεση επίδραση**). Εξάιρεση από τον κανόνα αποτελεί ο στοιχειακός άνθρακας (black carbon), ο οποίος λόγω του μαύρου χρώματός του, απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία. Η δεύτερη επίδραση των αιωρούμενων **σωματιδίων** των αερολυμάτων στο κλίμα είναι ο ρόλος τους στη δημιουργία συννέφων (Cloud Condensation Nuclei), αυξάνοντας έτσι την ποσότητα των συννέφων, και επομένως, εμποδίζοντας ακόμα περισσότερο την ηλιακή ακτινοβολία να φτάσει στην επιφάνεια της γης (**έμμεση επίδραση**). Συνεπώς λοιπόν η σωματιδιακή φάση των αερολυμάτων δρα ανταγωνιστικά με το φαινόμενο του θερμοκηπίου, χωρίς βέβαια η αντιμετώπισή του να μπορεί να είναι η αύξηση των αιωρούμενων σωματιδίων, λόγω των δυσμενών συνεπειών τους στην ανθρώπινη υγεία.

1.2 ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΜΕΤΑΞΥ ΑΕΡΙΑΣ ΚΑΙ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΦΑΣΗΣ

Οι οργανικές ενώσεις αποτελούν μια σημαντική κατηγορία των ενώσεων που βρίσκονται στη σωματιδιακή φάση. Η ατμόσφαιρα, ειδικά αυτή των αστικών περιοχών, περιέχει ένα μεγάλο αριθμό υδρογονανθράκων και άλλων οργανικών ενώσεων: αλκάνια, ΠΑΥ, αλδεύδες, κετόνες, οξέα, οργανοχλωριωμένες ενώσεις κ.α. Πολλές από τις ενώσεις αυτές βρίσκονται στην αέρια φάση, ενώ άλλες κατανέμονται ανάμεσα στην αέρια και στη σωματιδιακή φάση. Γενικά στην αέρια φάση βρίσκονται οι οργανικές ενώσεις με τάση ατμών μεγαλύτερη από 0,01 mmHg στους 25 °C, οι οποίες χαρακτηρίζονται ως **πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds)**.

Οι οργανικές ενώσεις με τάση ατμών 10^{-8} - 10^{-2} mmHg στους 25 °C, (ή 10^{-4} atm έως 10^{-11} atm σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, Bidleman, 1988) ονομάζονται **ημιπτητικές οργανικές ενώσεις (Semivolatile Organic Compounds)**. Η κατανομή των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων ανάμεσα στην αέρια και στη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας εξαρτάται από δυο διεργασίες: α) φυσική προσρόφηση στην επιφάνεια των ατμοσφαιρικών σωματιδίων, κυρίως όταν πρόκειται για σωματίδια ορυκτών εδαφικής προέλευσης (Pankow 1987) και β) απορρόφηση των οργανικών ενώσεων από την οργανική ύλη των σωματιδίων (Pankow 1994), π.χ. άμορφος οργανικός άνθρακας από πρωτογενείς εκπομπές, δευτερογενή οργανικά αερολύματα, κηρώδης επιφάνεια φυτών κ.α.

Η κατανομή περιγράφεται από την εξίσωση:

$$K_p = \frac{F / TSP}{A} \quad (1.2.1)$$

όπου K_p = ο συντελεστής κατανομής

A = η συγκέντρωση της οργανικής ένωσης στην αέρια φάση (ng/m^3)

F = η συγκέντρωση της οργανικής ένωσης στην σωματιδιακή φάση (ng/m^3)

TSP = η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Καθώς ο K_p , αυξάνει, η κατανομή οδηγείται προς την σωματιδιακή φάση. Δεδομένου ότι ο K_p αντιπροσωπεύει ένα συντελεστή κατανομής **ισορροπίας**, η σχέση 1.2.1 ισχύει υπό την προϋπόθεση οι συγκεντρώσεις A και F αντιπροσωπεύουν τις

αληθινές ακριβής συγκεντρώσεις ισορροπίας, δηλαδή ότι δεν υπάρχουν σφάλματα κατά τον προσδιορισμό τους, τα οποία μπορεί να οφείλονται στην δειγματοληψία και να οδηγήσουν στην υπερεκτίμηση ή στην υποεκτίμηση μιας από τις δύο φάσεις (κεφάλαια 2.1, 2.2).

Για τη φυσική προσρόφηση η σχέση που ισχύει είναι (Pankow, 1987):

$$K_p = \frac{(F / TSP)}{A} = \frac{N_s a_{TSP} T e^{(Q_d - Q_v) / RT}}{2133 p_L^0} \quad 1.2.2$$

Όπου:

- K_p ($m^3/\mu g$) είναι ο συντελεστής κατανομής,
- N_s είναι τα γραμμομόρια ελεύθερων θέσεων για προσρόφηση ανά μονάδα επιφάνειας των σωματιδίων (mol/cm^2),
- a_{TSP} είναι η επιφάνεια του σωματιδιακού υλικού TSP ($cm^2/\mu g$),
- T η θερμοκρασία σε βαθμούς K,
- R η παγκόσμια σταθερά των αερίων ($8.314 * 10^{-3} KJ K^{-1} mol^{-1}$),
- Q_d είναι η ενθαλπία εκρόφησης από την επιφάνεια του σωματιδίου (KJ/mol),
- Q_v είναι η ενέργεια εξάτμισης από την καθαρή μορφή (KJ/mol),
- p_L^0 είναι η τάση ατμών της ένωσης (Pa) σε υπόκρυα κατάσταση σε θερμοκρασία T (subcooled liquid vapor pressure).

Η εξίσωση 1.2.2 διαφέρει από την εξίσωση 44 (Pankow 1987) γιατί χρησιμοποιεί Pascal αντί torr ως μονάδα μέτρησης της p_L^0 .

Η εξίσωση που περιγράφει τον συντελεστή K_p για κατανομή απορρόφησης έχει περιγραφεί από τον Pankow (1994):

$$K_p = \frac{(F / TSP)}{A} = \frac{f_{om} 760 RT}{MW_{om} \zeta p_L^0 10^6} \quad 1,2,3$$

όπου f_{om} είναι το οργανικό ποσοστό στο TSP, MW_{om} είναι το μοριακό βάρος της οργανικής ένωσης, ζ είναι ο συντελεστής ενεργότητας της ένωσης στο οργανικό υλικό.

Όταν οι τιμές $\log(F/TSP)/A$ μετρώνται για ένα εύρος οργανικών ενώσεων, κατά τη διάρκεια μιας δειγματοληψίας, το διάγραμμα αυτών του $\log(F/TSP)/A$ με το $\log p_L^0$ παρουσιάζει γραμμική συσχέτιση της μορφής:

$$\log K_p = m_r \log p_L^0 + b_r \quad 1.2.4$$

Στην ισορροπία, υπό κάποιες συνθήκες, η κλίση θα πρέπει να είναι κοντά στο -1 . Οι συνθήκες που πρέπει να ικανοποιούνται είναι:

α) για την προσρόφηση, η διαφορά μεταξύ της ενθαλπίας εκρόφησης και της ενθαλπίας εξάτμισης και ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων για προσρόφηση πρέπει να παραμένει σταθερός για όλη την κλάση ενώσεων (Pankow 1987) β) για την απορρόφηση, ο συντελεστής ενεργότητας πρέπει να παραμένει σταθερός (Pankow 1994). Η διαφορά μεταξύ της ενθαλπίας εκρόφησης και της ενθαλπίας εξάτμισης αναμένεται να παραμένει σταθερή για ισομερές ενώσεις (Pankow, 1991), αλλά πολλές φορές αυτό δεν είναι αληθές για όλους τους τύπους ατμοσφαιρικών σωματιδίων ακόμα και κάτω από τις ίδιες περιβαλλοντικές συνθήκες (Pankow and Bidleman, 1992).

Παρά το θεωρητικό υπόβαθρο και τα αποτελέσματα από μελέτες πεδίου (Pankow, 1987; Foreman and Bidleman 1987; Ligochi and Pankow, 1989; Yamasaki et al., 1982) πολλές μελέτες έχουν υπολογίσει τιμές διαφορετικές από το -1 (Gustafson and Dickhut 1997; Simcik et al., 1998; Baker et al., 1990; Foreman and Bidleman, 1990). Πολλοί παράγοντες μπορούν να συμμετέχουν στην απόκλιση από το -1 (Goss and Schwarzenbach, 1998), όπως:

- i) Σφάλματα δειγματοληψίας (ρόφηση, εκρόφηση από το φίλτρο GFF ή οξείδωση των ΠΑΥ κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας πάνω στα φίλτρα, εκρόφηση από το PUF κτλ)
- ii) Η αέρια και η σωματιδιακή φάση να μην βρίσκονται σε ισορροπία
- iii) Η ποσότητα των οργανικών ενώσεων στα σωματίδια να μην είναι ανταλλάξιμη
- iv) Επίσης απόκλιση μπορεί να συμβεί αν οι υποθέσεις των διαδικασιών απορρόφησης και προσρόφησης δεν ισχύουν.

Η εξήγηση της τεταγμένης επί της αρχής b_r της εξίσωσης (3) εξαρτάται από τον μηχανισμό αέριας σωματιδιακής αλληλεπίδρασης. Εάν οι ενώσεις είναι προσροφημένες στις ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του σωματιδίου τότε η σταθερά b_r σχετίζεται με την

ενεργή επιφάνεια των σωματιδίων και την περίσσεια ενέργειας εκρόφησης (Pankow 1991, 1992). Στην περίπτωση που η απορρόφηση είναι η διαδικασία που ελέγχει την αέρια/σωματιδιακή κατανομή τότε η σταθερά b_T εξαρτάται από το ποσοστό του οργανικού υλικού στα σωματίδια και από τον συντελεστή ενεργότητας (Pankow, 1994). Ενδεικτικές τιμές κυμαίνονται μεταξύ -5.0 έως -10.0 (Pankow and Bidleman, 1992).

1.3.1 ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΣΕ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΦΑΣΗ

Ο Σωματιδιακός Οργανικός Άνθρακας παράγεται είτε από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, συμπεριλαμβανομένου των καταλοίπων πετρελαίου και των εκπομπών από διάφορα οχήματα (Rogge et al, 1993a,b), είτε από βιογενείς πηγές όπως από τους κηρούς της εφημερίδας των φύλλων των ανώτερων φυτών και κατάλοιπα ρητίνης. (Rogge et al, 1993c). Παράλληλα οργανικές ενώσεις με μόνο και πολυ-λειτουργικές ομάδες, έχουν ανιχνευτεί σε σωματιδιακή φάση. 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 Πολυκυκλικούς Αρωματικούς Υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) και στα Οξυγονωμένα και Αζωτούχα παράγωγά τους εξαιτίας των καρκινογόνων και μεταλλαξιογόνων ιδιοτήτων τους. (Finlayson-Pitts, 1997). Οι ΠΑΥ παράγονται κυρίως κατά τη διαδικασία καύσης, όμως σε αυτή τη διαδικασία γίνεται ταυτόχρονη παραγωγή πολλών σωματιδίων τα οποία εγκλωβίζουν τις Πολυκυκλικές Αρωματικές Ενώσεις, με αποτέλεσμα αυτές να βρίσκονται κυρίως στην **σωματιδιακή φάση**. Μάλιστα, κοντά στις πηγές παραγωγής ΠΑΥ, δεν υφίσταται ισορροπία μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης, αλλά οι ΠΑΥ είναι εγκλωβισμένοι κατεξοχήν στην σωματιδιακή φάση (αυτός είναι και ένας τρόπος ανίχνευσης του πόσο κοντά βρίσκεται η πηγή)

Επίσης χαρακτηριστικό γνώρισμα πετρελαϊκής ρύπανσης αποτελεί η ύπαρξη, στη **σωματιδιακή φάση**, του μίγματος των μη διαχωριζομένων (από την αέρια χρωματογραφία), κυκλικών, διακλαδισμένων, κορεσμένων και ακόρεστων υδρογονανθράκων (Unresolved Complex Mixture). (Simoneit and Mazurek, 1982).

Εκτός από τις **ανθρωπογενείς** οργανικές ενώσεις - οι οποίες σχετίζονται κυρίως με τα πετρελαιοειδή και τα προϊόντα καύσης τους, την καύση της βιομάζας (πυρκαγίδες δασών) και την καύση φυσικού αερίου- στη σωματιδιακή φάση των αερολυμάτων

συνεισφέρουν και **βιογενείς** εκπομπές. Οι τελευταίες προέρχονται από τους κηρούς της εφυμενίδας των φύλλων των ανώτερων φυτών. Η επίδραση της ταχύτητας του ανέμου πάνω στα φύλλα έχει ως αποτέλεσμα να παρασύρει ορισμένες ενώσεις στην τροπόσφαιρα σε σωματιδιακή μορφή. (Beauford et al, 1977). Παράλληλα και η βιοαποικοδόμηση των φύλλων συνεισφέρει στην παρουσία των οργανικών ενώσεων στη σωματιδιακή φάση (Sehnell and Vali, 1973).

Οι οργανικές ενώσεις δεν παρουσιάζουν ομοιόμορφη κατανομή σε χωρική και χρονική κλίμακα. Σε κάθε περιοχή όπου γίνεται δειγματοληψία ο βαθμός συνεισφοράς κάθε πηγής ποικίλει. Έτσι στις αστικές περιοχές κυριαρχούν ενώσεις οι οποίες συνδέονται με ανθρωπογενείς δραστηριότητες, ενώ η σύσταση και οι συγκεντρώσεις διαφοροποιούνται σε αγροτικές, παραθαλάσσιες, δασικές και απομακρυσμένες περιοχές. Στον **Πίνακα 1.2.1** παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις των οργανικών ενώσεων σε σωματιδιακή φάση στις αστικές περιοχές είναι συγκριτικά μεγαλύτερες και σχετίζονται με ανθρωπογενή προέλευση, σε αντίθεση με τις οργανικές ενώσεις που ανιχνεύονται σε απομακρυσμένες και αγροτικές περιοχές (Simoneit 1982, Gogou et al, 1996) υποδεικνύει συνεισφορά βιογενών πηγών.

Πίνακας 1.3.1: Συγκεντρώσεις των οργανικών ενώσεων σε σωματιδιακή μορφή ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) σε διαφορετικές περιοχές (1: Eichmann et al, 1979,1980; 2:Gogou et al, 1996; 3: Simoneit, 1982)

	Αλειφατικοί Υδρογ/κες ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Αρωματικοί Υδρογ/κες ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Πολικές ενώσεις ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Οργανικά Οξέα ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Mainz (Γερμανία) ¹	6,80	3,06	4,90	10,0
Ηράκλειο (Ελλάδα) ²	0,20	0,06	0,03	0,05
Adrogole (Ιρλανδία) ¹	0,30	0,12	0,24	0,45
Cape Verde (Αφρική) ¹	0,35	0,20	0,17	0,50
Los Angeles (ΗΠΑ) ³	0,40	-	2,02	0,31
Barren Isl. (Αλάσκα) ³	0,02	-	-	0,09
Φινοκαλιά (Ελλάδα) ²	0,0071	0,0002	0,0027	0,0011
Cape Grim (Ωκεανία) ¹	-	0,25	-	0,18

Γενικά, ο **ακριβής προσδιορισμός των συγκεντρώσεων** των ενώσεων στη

σωματιδιακή φάση, σε μια περιοχή μας ενδιαφέρει διότι:

- Επιτρέπει το σωστό υπολογισμό της κατανομής των ενώσεων μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης. Η κατανομή αυτή καθορίζει το μετέπειτα "γίγνεσθαι" (την τύχη) των ενώσεων αυτών στην ατμόσφαιρα, διότι οι ατμοσφαιρικές αντιδράσεις καθώς και οι διαδικασίες μεταφοράς και εναπόθεσης είναι διαφορετικές για την αέρια και τη σωματιδιακή φάση των ημιπτητικών ενώσεων (Bidleman, 1988)
- Η σωματιδιακή φάση ευθύνεται για παθήσεις του καρδιοαναπνευστικού συστήματος. Αποτελεί το εισπνεύσιμο κλάσμα που εναποτίθεται σε διάφορα σημεία του αναπνευστικού συστήματος προκαλώντας σοβαρές ασθένειες.
- Τέλος οι στρατηγικές **ελέγχου της ρύπανσης** του περιβάλλοντος εξαρτώνται επίσης από τον αναφερόμαστε σε αέρια ή σωματιδιακή φάση (Flagan and Seinfeld, 1998)

Στα κεφάλαια 1.4.1-1.4.5.2, θα περιγραφούν οι ομάδες οργανικών ενώσεων που βρίσκονται στην σωματιδιακή φάση και οι οποίες και μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, καθώς επίσης και οι μοριακοί δείκτες (molecular markers) και οι διαγνωστικοί λόγοι (molecular diagnostic ratios), για κάθε κατηγορία ενώσεων, οι οποίοι μας δίνουν πληροφορίες για την πηγή προέλευσης.

1.3.2 ΟΛΙΚΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ (TSP) - ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΦΑΣΗ ΜΕ ΔΙΑΜΕΤΡΟ 10 μm (PM_{10}) ΚΑΙ ΜΕ ΔΙΑΜΕΤΡΟ 2,5 μm ($\text{PM}_{2,5}$).

Τα standards ποιότητας αέρα στις ΗΠΑ εκφράζονταν μέχρι πριν λίγα χρόνια σε όρους μάζας της ολικά αιωρούμενης σωματιδιακής φάσης (TSP). Εν συνεχεία τα standards άλλαξαν και εκφράζονταν σε αιωρούμενη σωματιδιακή φάση με σωματίδια διαμέτρου μικρότερης των 10 μm (PM_{10}) και πρόσφατα τροποποιήθηκαν ξανά ώστε να περιλαμβάνουν μόνο τα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από τα 2,5 μm ($\text{PM}_{2,5}$) (Pitts N. J., Jr and Pitts J.B., 2000, a).

Η αλλαγή αυτή προς μικρότερα σωματίδια, οφείλεται στον λόγο που έχει ήδη αναφερθεί στο κεφάλαιο 1.1.2. Όπως φαίνεται και από το σχήμα 1.1.2α τα μεγαλύτερα σωματίδια που εισπνέονται (>2,5 μm) απομακρύνονται προς το κεφάλι και το ανώτερο αναπνευστικό σύστημα. Το αναπνευστικό σύστημα από την περιοχή της μύτης μέχρι την τραχειοβρογχική περιοχή καλύπτεται από ένα βλεννογόνο στρώμα, το οποίο

συνεχώς μετακινείται προς τα πάνω. Τα μεγάλα σωματίδια που εναποτίθενται στη βλεννογόνο, μετακινούνται προς τα πάνω και αυτόματα καταπίνονται. Από την άλλη πλευρά, τα σωματίδια που προέρχονται από καυσεις ορυκτών καυσίμων και από συμπύκνωση ατμών, είναι γενικά πολύ μικρότερα (<2,5 μm) και υποπίπτουν στο αναπνευστικό κλάσμα, εισέρχονται πιο βαθιά, στους αεραγωγούς και τις κυψελίδες. Αυτή η περιοχή δεν καλύπτεται από βλεννογόνο στρώμα, και ο χρόνος καθαρισμού των εναποτιθέμενων σωματιδίων είναι πολύ μεγαλύτερος.

Από επιδημιολογικές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί φαίνεται μια καθαρή συσχέτιση των ρυθμών θνησιμότητας (από καρδιοαναπνευστικές παθήσεις) και των συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων με διάμετρο μικρότερη από 2,5 μm. (Pitts N. J., Jr and Pitts J.B., 2000, a). Το στοιχείο που ενισχύει τα παραπάνω αποτελέσματα είναι ότι οι πόλεις που συμμετείχαν στις επιδημιολογικές μελέτες διέφεραν πολύ μεταξύ τους ως προς τη γεωγραφική τους θέση αλλά και ως προς τους τύπους των ατμοσφαιρικών ρυπαντών και παρόλλα αυτά η συσχέτιση με το μέγεθος των σωματιδίων ήταν η ίδια.

Επιπλέον στα σωματίδια PM_{2,5} βρίσκονται, σε μεγαλύτερο ποσοστό, καρκινογόνες και μεταλλαξιογόνες ενώσεις όπως οι ΠΑΥ και οι Ο-ΠΑΥ. Τις τελευταίες τρεις δεκαετίες έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες που συνδέουν της κατανομή των ΠΑΥ σύμφωνα με το μέγεθός τους, με τις καρκινογόνες και μεταλλαξιογόνες ιδιότητες που έχουν (Pitts N. J., Jr and Pitts J.B., 2000, b). Έτσι για παράδειγμα σε μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε αερολύματα πέντε περιοχών στον Καναδά (1975), όπου μετρήθηκε η μάζα συναρτήσει της αεροδυναμικής διαμέτρου των σωματιδίων για το Βένζο[α]πυρένιο και άλλα ΠΑΥ καθώς και δύο Ο-ΠΑΥ, βρέθηκε η πλειονότητα της μάζας να βρίσκεται στα σωματίδια με διάμετρο κάτω των 3μm (Pitts N. J., Jr and Pitts J.B., 2000, b). Ενώ σε άλλη μελέτη που πραγματοποιήθηκε στην Καλιφόρνια (1978) προκειμένου να προσδιοριστεί η κατανομή της μάζας σε σχέση με τη διάμετρο για το Β[α]Ρ και το Κορωνένιο, βρέθηκε περίπου το 75% του Βένζο[α]πυρενίου και το 85% του κορωνένιου σε σωματίδια με διάμετρο <2,6 μm. Ενώ παρόμοιες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί σε πολλά μέρη του κόσμου (Βέλγιο, Ελβετία, Ην.Βασίλειο, Λος Άντζελες, Βοστώνη).

Σε μια πιο πρόσφατη μελέτη (1996) καθορίστηκε η κατανομή μεγέθους για 15 ΠΑΥ με MB από 178 (πχ. φενανθρένιο) μέχρι 300 (κορωνένιο), αστικών αερολυμάτων στην Βοστώνη (Pitts N. J., Jr and Pitts J.B., 2000, b). Εδώ οι ΠΑΥ με MB > 228

βρισκόταν κυρίως στα σωματίδια διαμέτρου $2 \mu\text{m}$. Ενώ η μελέτη στην ίδια περιοχή για εξαμελής δακτυλίους ΠΑΥ (MB=302) έδειξε το μεγαλύτερο ποσοστό της μάζας τους να βρίσκεται στην περιοχή διαμέτρου 0,3 - 1,0 μm .

Επιπλέον, ένας μεγάλος αριθμός μελετών έχουν δείξει ότι η απευθείας μεταλλαξιογόνος δράση των σωματιδίων σχετίζεται προτογενώς με τα σωματίδια διαμέτρου <math><2,5 \mu\text{m}</math>. Για παράδειγμα, ο Βίρας και οι συνεργάτες του το 1990 πραγματοποίησαν μελέτη σε δυο περιοχές της Αθήνας στην Ελλάδα, όπου βρέθηκε ότι το 81% και το 92% των ολικών άμεσων δράσεων (TA98-S9) των ΠΑΥ σε σωματίδια αερολυμάτων, σχετίζεται με σωματίδια διαμέτρου μικρότερης από 3,3 μm (Pitts N. J., Jr and Pitts J.B., 2000, b). Επιπλέον το ~60% και 80% (αντίστοιχα) ήταν σωματίδια με διάμετρο <math><1.0 \mu\text{m}</math>.

Παρόμοια αποτελέσματα δημοσιεύτηκαν για την κατανομή μεγέθους σωματιδίων και τη συσχέτισή της με την προμεταλλαξιογόνο δράση (TA98-S9) των ενώσεων ΠΑΥ, σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε στην Ιταλία το 1996 (Pitts N. J., Jr and Pitts J.B., 2000, b).

Με δεδομένο, λοιπόν, ότι η EPA (Environmental Protection Agency) αλλά και ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας στρέφουν το ενδιαφέρον τους στα αιωρούμενα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 2,5 μm . διότι αυτά είναι που συνδέονται άμεσα με αναπνευστικά προβλήματα, αλλά και το γεγονός ότι οι περισσότεροι καρκινογόνες ενώσεις όπως οι ΠΑΥ βρίσκονται σε μεγαλύτερα ποσοστά σε αυτά τα σωματίδια, στην παρούσα μελέτη θα μελετηθεί η οργανική σύσταση της σωματιδιακής φάσης αυτών των σωματιδίων.

1.4 ΠΗΓΕΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΩΝ- ΜΟΡΙΑΚΟΙ ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ- ΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΟΙ ΛΟΓΟΙ

1.4.1 ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

Σε αυτή την κατηγορία των αλειφατικών ενώσεων περιλαμβάνονται τα κ-αλκάνια, οι μη κυκλικοί ισοπρενοειδείς υδρογονάνθρακες και το μίγμα των μη διαχωριζομένων (από την αέρια χρωματογραφία), κυκλικών, διακλαδισμένων, κορεσμένων και ακόρεστων υδρογονανθράκων (Unresolved Complex Mixture).

1.4.1.1 κ-ΑΛΚΑΝΙΑ

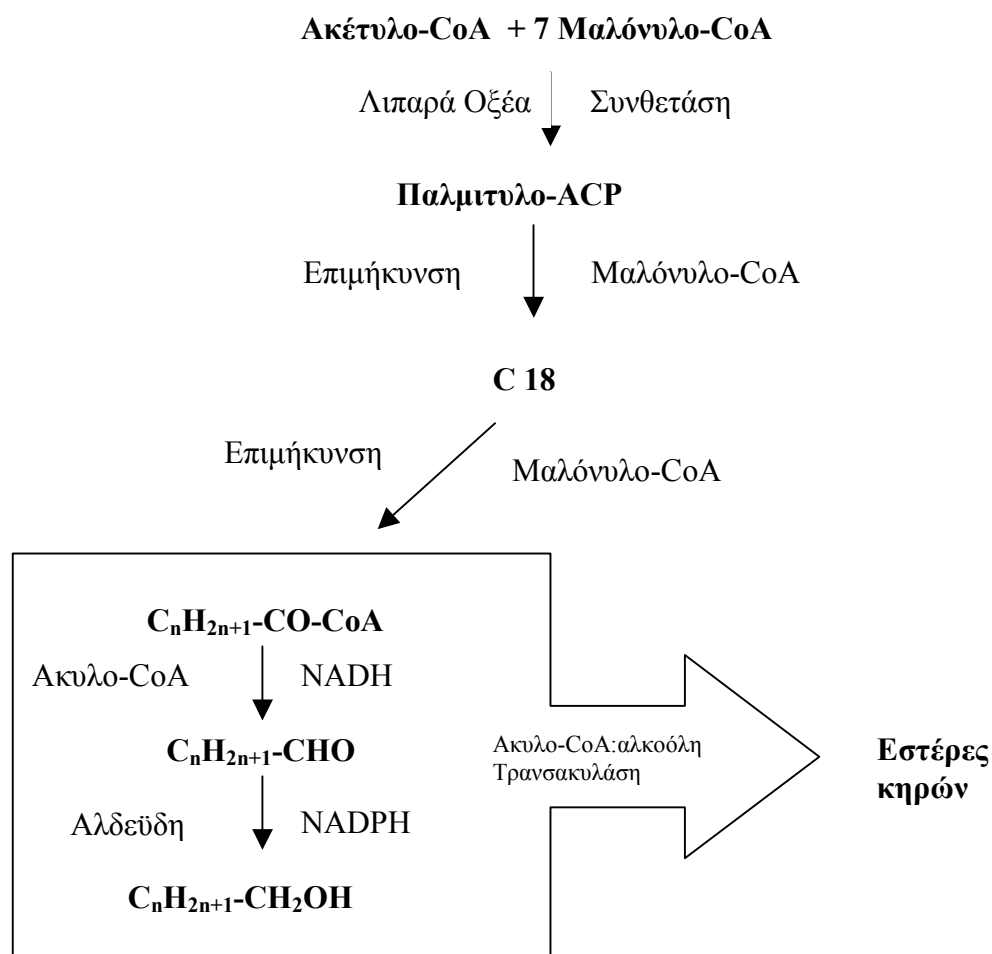
Ανάλογα με την πηγή προέλευσης, διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

ι) τα κ-αλκάνια **βιογενούς προέλευσης**, τα οποία διακρίνονται περαιτέρω σε εκείνα που έχουν χερσαία προέλευση, και αποτελούν συστατικά του κηρού της εφυμενίδας ανωτέρων χερσαίων φυτών, και σε εκείνα θαλάσσιας προέλευσης, τα οποία προέρχονται από φυτοπλαγκτονικούς και ζωοπλαγκτονικούς οργανισμούς, θαλάσσια φύκη και βακτήρια, και

ιι) τα κ-αλκάνια **ανθρωπογενούς προέλευσης**, τα οποία αποτελούν συστατικά του πετρελαίου, καθώς και προϊόντα που προκύπτουν από την καύση των φυσικών απολιθωμάτων (πετρέλαιο, γαιάνθρακες).

Έχει αποδειχθεί, από προηγούμενες μελέτες τα κ-αλκάνια, των οποίων η ανθρακική αλυσίδα αποτελείται από 23-35 άτομα άνθρακα (κ-C₂₃-C₃₅), με ιδιαίτερη αφθονία των ομολόγων κ-C₂₇, κ-C₂₉ και κ-C₃₁, υποδεικνύουν συνεισφορά κυρίως από **χερσαίες πηγές** και συγκεκριμένα από τους προστατευτικούς κηρούς των χερσαίων φυτών (Eglinton and Hamilton, 1967; Kolattukudy et al., 1976). Ενώ, οι **θαλάσσιοι πλαγκτονικοί οργανισμοί** βιοσυνθέτουν κυρίως κ-αλκάνια που ο ανθρακικός τους σκελετός αποτελείται από λιγότερα από 20 άτομα άνθρακα (<κ-C₂₀), με αφθονία στα ομόλογα κ-C₁₅, κ-C₁₇ και κ-C₁₉ (Sargent and Gatten, 1976).

Οι κατανομές των κ-αλκανίων που προέρχονται από χερσαίες και από θαλάσσιες πηγές, παρουσιάζουν σημαντικά μεγαλύτερη αφθονία ομολόγων που η ανθρακική τους αλυσίδα αποτελείται από μονό αριθμό ατόμων άνθρακα έναντι εκείνων ζυγού αριθμού άνθρακα. (odd-over-even predominance). Αυτό σχετίζεται άμεσα με τον μηχανισμό βιοσύνθεσης λιπιδίων στους προστατευτικούς κηρούς των χερσαίων φυτών. Όπως φαίνεται στο σχήμα 1.4.1.1, η βιοσυνθετική παραγωγή των οργανικών ενώσεων έχει ως προπομπό το ακετυλο-συνένζυμο Α. Παρατηρούμε ότι τα λιπαρά οξέα που παράγονται έχουν έντονη προτίμηση στα ομόλογα με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα. Αναγωγή των οξέων σε αλκανάλες και αλκανόλες δεν μειώνει τον αριθμό των ατόμων C, διατηρώντας την ίδια κατανομή. Αντίθετα, από την αποκαρβοξυλίωση των οξέων -απώλεια CO₂- η κατανομή των παραγόμενων αλκανίων αλλάζει, διότι τα ομόλογα με μονό αριθμό ατόμων C συντίθενται σε μεγαλύτερη αφθονία έναντι εκείνων ζυγού αριθμού



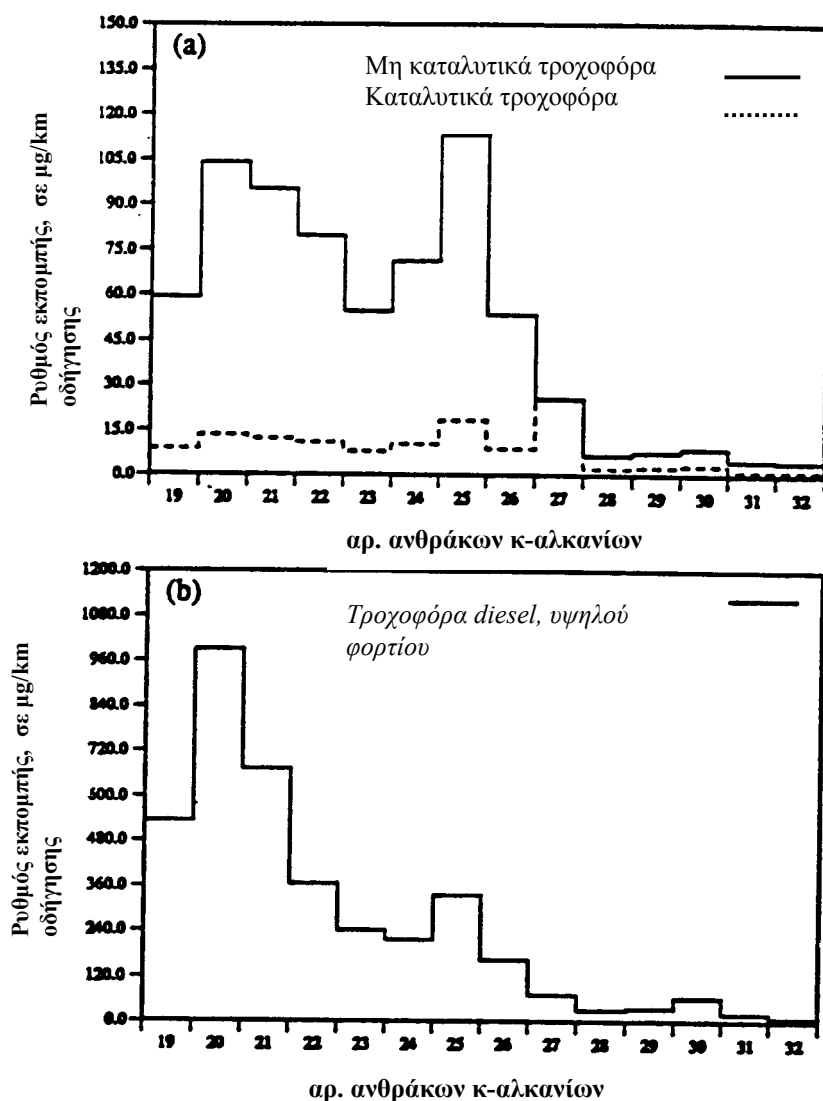
Σχήμα 1.4.1.1 : Βιοσύνθεση λιπιδίων στους προστατευτικούς κηρούς των χερσαίων φυτών (Kolattukudy, 1976)

Τα κ-αλκάνια **βακτηριακής-μικροβιακής προέλευσης** παρουσιάζουν διαφορετική κατανομή, συνήθως από κ-C₁₂ έως κ-C₂₂, και δεν δείχνουν προτίμηση στη βιοσύνθεση των μονών έναντι των ζυγών ομολόγων. (Grimalt and Albaiges, 1987)

Τα κ-αλκάνια **ανθρωπογενούς προέλευσης**, παρουσιάζουν μια κατανομή που κυμαίνεται από κ-C₁₀ έως κ-C₄₀, με μέγιστο συνήθως για τα ομόλογα κ-C₁₆ και κ-C₁₈, χωρίς προτίμηση των μονών έναντι των ζυγών ομολόγων. Προκύπτουν κυρίως από την καύση ορυκτών απολιθωμάτων (γαιάνθρακα, πετρέλαιο κ.λ.π.). Σύμφωνα με μελέτες που έχουν γίνει (Rogge et al, 1993) σχετικά με τις εκπομπές οργανικών ενώσεων που βρίσκονται στα αερολύματα εξατμίσεων σε σωματιδιακή φάση και οφείλονται στην καύση βενζίνης (καταλυτικών και μη-καταλυτικών τροχοφόρων) και diesel έχουν προκύψει τα αποτελέσματα που φαίνονται στο παρακάτω σχήμα 1.4.1.2.

Το αργό πετρέλαιο, η πρωτογενής πηγή της βενζίνης, η diesel, και τα λιπαντικά, περιέχουν κ-αλκάνια μέχρι το n-C₃₅, χωρίς προτίμηση μονών προς ζυγών ομολόγων (Zinbo M., 1989; Simoneit B.R.T, 1986). Επειδή η βενζίνη συνήθως περιέχει μόνο το αργό πετρέλαιο με χαμηλό σημείο ζέσεως, αποστάζει κ-αλκάνια $\leq C_{10}$, επειδή όμως τα αλκάνια που βρίσκονται **σε σωματιδιακή φάση** είναι κυρίως $\geq C_{19}$, γι'αυτό δεν έχουμε συνεισφορά από την άκαυστη βενζίνη. Η diesel περιέχει κ-άλκάνια μέχρι το C₃₀, με το μεγαλύτερο από το 95% της μάζας των κ-αλκανίων να είναι στην περιοχή $\leq C_{19}$. Τα επεξεργασμένα προσφάτως λιπαντικά, συνεισφέρουν ελάχιστα (ίχνη) στα κ-αλκάνια. Επειδή η ικανότητα της άντλησης του λιπαντικού διαμέσου της μηχανής παρεμποδίζεται ισχυρά από το περιεχόμενο σε κηρούς (κ-αλκάνια), αφαιρείται το 92-98% κ-αλκανίων κατά την κλασματοποίηση του αργού πετρελαίου για την παραγωγή λιπαντικού (Kissin, 1990).

Στο σχήμα 1.4.1.2 παρατηρούμε μεγαλύτερες εκπομπές σε C₂₀₋₂₂ και C₂₄₋₂₇. Προφανώς όλα από τα κ-αλκάνια σε σωματιδιακή φάση προέρχονται από μηχανές βενζίνης και οφείλονται σε άκαυστο λάδι μηχανής.. Η μεγάλη σχετική αύξηση των χαμηλότερων αλκανίων ($\leq C_{22}$) στις εξαμίσεις diesel αντικατοπτρίζει τη σχετικά υψηλή κατανάλωση σε λιπαντικό στις μηχανές diesel και ταυτόχρονα είναι αποτέλεσμα και της ίδιας της άκαυστης diesel. Επιπλέον, στο σχήμα παρατηρούμε ότι ο ρυθμός εκπομπής για τα μη καταλυτικά αυτοκίνητα είναι ~4 φορές υψηλότερος από αυτά με καταλύτη. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε κάποιον (ή και τους δύο) επόμενους παράγοντες. Πρώτον, τα μη καταλυτικά αυτοκίνητα που εξετάστηκαν έχουν μηχανές παλιότερες (πιο πολλά χιλιόμετρα), απ' ότι τα καταλυτικά, έτσι υπάρχει η πιθανότητα τα μεταχειρισμένα τμήματα της μηχανής να περνούν περισσότερο λιπαντικό διαμέσου της μηχανής. Δεύτερον, αυτό μπορεί να οφείλεται σε αλλαγές, που έχουν τα καινούρια καταλυτικά αυτοκίνητα, στο σχεδιασμό της μηχανής και της μετά-την καύση οξειδωσης στον καταλυτικό μετατροπέα.



Σχήμα 1.4.1.2 : Εκπομπές κ-αλκανίων σε σωματιδιακή φάση από εξαμίσεις (α) αυτοκινήτων με ή χωρίς καταλύτη (β) φορτηγών μεγάλου φορτίου (Rogge et al, 1993).

Προκειμένου να έχουμε μια σαφέστερη διαφοροποίηση ανάμεσα στις πηγές εκπομπής των οργανικών ενώσεων, δημιουργήθηκαν κάποιοι **μοριακοί διαγνωστικοί λόγοι** (διαγνωστικά κριτήρια), οι οποίοι δίνουν πληροφορίες για την ταυτοποίηση της προέλευσης των ενώσεων αυτών. Συγκεκριμένα:

1. **Ο Δείκτης Προτίμησης Άνθρακα** (Carbon Preference Index, CPI), ορίζεται για τα **αλκάνια** ως ο λόγος των συγκεντρώσεων των μονών έναντι των ζυγών ομολόγων

(ενώ το αντίστροφο ισχύει για τις αλκανόλες, αλκανάλες και τα οξέα). (Bray and Evans, 1961)

$$CPI = \frac{1}{2} \left[\frac{\sum_{i=1}^z n_0}{\sum_{i-1}^{z-1} n_e} + \frac{\sum_{i=1}^z n_0}{\sum_{i+1}^{z+1} n_e} \right]$$

όπου:

n_0 : η συγκέντρωση των αλκανίων με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα

n_e : η συγκέντρωση των αλκανίων με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα.

επίσης για τα αλκάνια :

(i) για όλο το εύρος των κ- αλκανίων: $CPI_1 = \Sigma(C_{13}-C_{35}) / \Sigma(C_{12}-C_{34})$

(ii) πετρογενή κ-αλκάνια : $CPI_2 = \Sigma(C_{13}-C_{25}) / \Sigma(C_{12}-C_{24})$

(iii) βιογενή κ-αλκάνια $CPI_3 = \Sigma(C_{25}-C_{35}) / \Sigma(C_{24}-C_{34})$

Τα κ- αλκάνια χερσαίας βιογενούς και φυσικής προέλευσης παρουσιάζουν υψηλές τιμές του δείκτη CPI, οι οποίες κυμαίνονται από 3-6 (Colombo et al., 1989, Gogou et al.,1996). Ενώ τα κ-αλκάνια πετρελαϊκής και ανθρωπογενούς προέλευσης έχουν λόγο $CPI \leq 1$. (Simoneit and Mazurek, 1982, Simoneit, 1989).

Παράλληλα η τιμή του CPI_1 έχει παρατηρηθεί ότι μειώνεται όσο μειώνεται και η διάμετρος των σωματιδίων, ένδειξη ότι οι ανθρωπογενείς εκπομπές συνεισφέρουν σωματίδια μικρής διαμέτρου. (Καβουρας Η.,1998). Ενώ η τιμή του CPI_3 αυξάνεται στα σωματίδια με $d > 3,0 \mu m$, υποδηλώνοντας την έντονη συμπεριφορά των βιογενών αερολυμάτων στα μεγαλύτερα σωματίδια.

2. Προτίμηση των μονών ως προς τα ζυγά ομόλογα (Odd-to-Even Predominance).(Scalan and Smith, 1970, Kavouras et al 1998). Οι πληροφορίες που λαμβάνονται από τις OEP κατανομές, είναι ιδιαίτερα λεπτομερείς, αφού παρέχουν στοιχεία για κάθε ένα ομόλογο ξεχωριστά και επιπλέον υποδεικνύουν το

μέγιστο/μέγιστα της κατανομής των ομολόγων. Για το σχεδιασμό των OEP κατανομών, υπολογίζεται για κάθε ομόλογο το πηλίκο

$$OEP = [(C_{n-2} + 6C_n + C_{n+2}) / (4C_{n-1} + 4C_{n+1})]^{(-1)^{(n-1)}}$$

όπου C_i η συγκέντρωση του ομολόγου που αποτελείται από (i) άτομα άνθρακα.

Το διάγραμμα μιας OEP κατανομής σχεδιάζεται με βάση τις OEP τιμές vs το μήκος της αλυσίδας τους αντίστοιχου αλκανίου.

3. Το βιογενές "wax" περιεχόμενο κάθε αλκανίου (Simoneit et al, 1990):

$$waxC_n = C_n - [C_{n-1} + C_{n+1}]$$

Αρνητικές τιμές του $waxC_n$, λαμβάνονται ίσες με μηδέν. Βασισμένοι στην προηγούμενη εξίσωση υπολογίζεται για κάθε αλκάνιο το βιογενές περιεχόμενο και εν συνεχεία εκτιμάται η συνεισφορά των βιογενών πηγών, σύμφωνα με το **% βιογενές περιεχόμενο**:

$$\% \text{ βιογενές περιεχόμενο (wax)} = (\Sigma waxC_n) / (\Sigma C_n)$$

1.4.1.2 ΜΕΙΓΜΑ ΜΗ ΔΙΑΧΩΡΙΖΟΜΕΝΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ

Πρόκειται για ένα μείγμα κυκλικών και διακλαδισμένων, κορεσμένων και ακόρεστων υδρογονανθράκων, οι οποίοι δεν διαχωρίζονται με την αέρια χρωματογραφία. (Unresolved Complex Mixture- UCM). Το UCM εμφανίζεται στο χρωματογράφημα του κλάσματος των αλειφατικών υδρογονανθράκων, ως ανύψωση της γραμμής της βάσης. Τεχνική προσομοίωσης της αποικοδόμησης πετρελαίου, υπέδειξε ότι αποτελείται κυρίως από μόνο- ή πολύ- υποκατεστημένα αλειφατικά μόρια (T-shaped molecules).

Η παρουσία του UCM σε περιβαλλοντικά δείγματα αποδίδεται:

ι) σε προϊόντα πετρελαϊκής προέλευσης (άκαυστα πετρελαιοειδή, Simoneit and Mazurek, 1982; Simoneit, 1989, Sicre et al, 1987; 1990).

ii) ή/και σε υπολείμματα πετρελαίου, τα οποία έχουν υποστεί εκτενή αποικοδόμηση

(Venkatesan et al., 1980; Readman et al., 1987).

Το μέγιστο της κατανομής του UCM μπορεί να συνήθως εμφανιστεί :

α) Στην περιοχή που εκλούεται το κ-αλκάνιο **κ-C₂₂**, οπότε και δηλώνει προέλευση από ελαφρά προϊόντα πετρελαίου (πχ. βενζίνη), ή/και

β) Στην περιοχή που εκλούεται το κ-αλκάνιο **κ-C₃₀**, οπότε και δηλώνει προέλευση βαρέων προϊόντων απόσταξης (πχ. diesel, λιπαντικά λάδια) ή/και υπολείμματα αποικοδόμησης πετρελαίου (Voudrias and Smith, 1986)

Οι υδρογονάνθρακες που απαρτίζουν το UCM είναι περισσότερο ανθεκτικοί ως προς τις διεργασίες αποικοδόμησης και χημικών μετατροπών των οργανικών ενώσεων στο περιβάλλον, σε σχέση με τα κ-αλκάνια, και ο λόγος **UCM/κ-αλκάνια** χρησιμοποιείται ως **διαγνωστικό κριτήριο** προκειμένου να εκτιμήσουμε το μέγεθος της πετρελαϊκής ρύπανσης.

1.4.1.3 ΙΣΟΠΡΕΝΟΕΙΔΕΙΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

Στα περιβαλλοντικά δείγματα απαντώνται κυρίως δυο ισοπρενοειδείς υδρογονάνθρακες: το πριστάνιο (2,6,10,14 τετραμέθυλο πενταδεκάνιο) και το φυτάνιο (2,6,10,14 τετραμέθυλο εξαδεκάνιο). Ορισμένοι οργανισμοί παράγουν τις ενώσεις αυτές σε μικρές ποσότητες στο θαλάσσιο περιβάλλον. Πιο συγκεκριμένα το πριστάνιο βιοσυντίθεται: από ορισμένα είδη διατόμων, από ορισμένα βακτήρια και από μερικά είδη ζωοπλαγκτού (Volkman et al, 1980; 1992), ενώ το φυτάνιο: από ορισμένα είδη διατόμων, και από ορισμένα είδη μεθανογενών βακτηρίων υπό αναερόβιες συνθήκες (Volkman et al, 1986; 1980)

Παράλληλα, όμως οι δύο αυτοί υδρογονάνθρακες έχουν προσδιοριστεί ως συστατικά του ορυκτού άνθρακα (carbon bitumens) και του **πετρελαίου** (Powell, 1988). Πιο συγκεκριμένα για το άκαυστο πετρέλαιο και τα παράγωγά του, η ποσότητα των δύο ισοπρενοειδών υδρογονανθράκων έχει βρεθεί περίπου ίση (Simoneit and Mazurek, 1982). Συνεπώς όταν ο λόγος Pr/Ph προσεγγίζει την τιμή 1 σε περιβαλλοντικά δείγματα, θεωρείται ενδεικτικός πετρελαϊκής ρύπανσης, εφόσον παράλληλα συνοδεύεται και από άλλους μοριακούς δείκτες πετρελαϊκής ρύπανσης, ενώ όταν ο λόγος αυτός είναι μεγαλύτερος της μονάδας θεωρείται ενδεικτικός της συνεισφοράς από θαλάσσιες πηγές και ειδικότερα πλαγκτονικούς οργανισμούς.

Ταυτόχρονα οι ισοπρενοειδείς υδρογονάνθρακες θεωρούνται πιο σταθεροί ως

προς τις διεργασίες μικροβιακής αποικοδόμησης, συγκριτικά με τα αλκάνια. Έτσι οι λόγοι του κ-αλκανίου κ-C₁₇ προς το Πριστάνιο (κ-C₁₇/Pr) και του κ-C₁₈ προς το Φυτάνιο (κ-C₁₈/Ph) έχουν χρησιμοποιηθεί ως δείκτες για την εκτίμηση της βιοαποικοδόμησης της οργανικής ύλης σε περιβαλλοντικά δείγματα.

1.4.2 ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

Οι ΠΑΥ, κατά κανόνα, είναι προϊόντα της **ατελούς καύσης ενώσεων** που περιέχουν άνθρακα και υδρογόνο. Οι σημαντικότεροι ΠΑΥ και οι φυσικοχημικές ιδιότητές τους εικονίζονται στον πίνακα 1.4.2α

Από τις σημαντικότερες βιομηχανικές πηγές των ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα, είναι η **βιομηχανία πετρελαίου**. Ο σχηματισμός ΠΑΥ λαμβάνει χώρα κατά την αναγέννηση του καταλύτη, στη διαδικασία καταλυτικής διάσπασης προϊόντων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή καυσίμων (για αυτοκίνητα, οικιακή θέρμανση, αεροπλάνα κ.α.) ή για την παραγωγή της ασφάλτου.

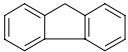

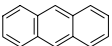


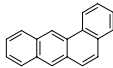






Η **βιομηχανία άνθρακα**, επίσης, προκαλεί σημαντικές εκπομπές ΠΑΥ, κυρίως κατά τη διαδικασία καύσης του φυσικού αερίου και της πυρόλυσης υγρών αρωματικών υδρογονανθράκων σε υψηλή θερμοκρασία.

Παράλληλα, άλλες ανθρωπογενείς πηγές είναι οι **βιομηχανίες λιπασμάτων**, ενώ υψηλές συγκεντρώσεις ΠΑΥ παρατηρούνται στο εσωτερικό των **χυτηρίων** ή στα γκαράζ αυτοκινήτων.

Σημαντικές εκπομπές ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα προκαλούνται και από την **καύση στερεών απορριμμάτων**. Το είδος των ενώσεων που εκπέμπονται εξαρτάται από τη φύση των απορριμμάτων.

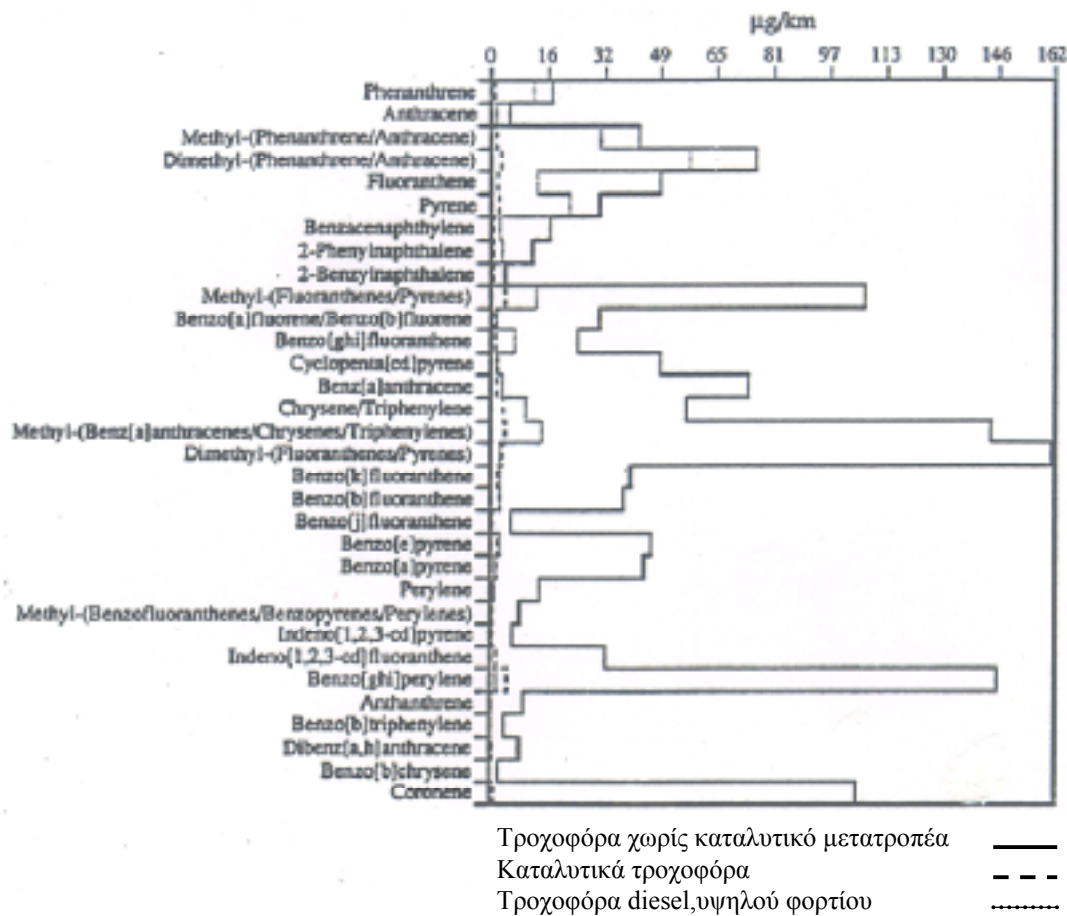
Η **οικιακή θέρμανση** αποτελεί σημαντική πηγή ρύπανσης με ΠΑΥ, κυρίως όταν χρησιμοποιείται το ξύλο ως καύσιμο υλικό. Αντίθετα το κάρβουνο, τα υγρά καύσιμα και το υγραέριο, φαίνεται πως παράγουν μικρότερες ποσότητες ΠΑΥ.

Πίνακας 1.4.2.α. Φυσικοχημικές ιδιότητες μερικών πολυαρωματικών υδρογονανθράκων. Rankow και Bidleman (1992).

Ένωση	Συντακτικός τύπος	Μοριακό Βάρος	Διαλυτότητα στο νερό (μgL^{-1})	$\text{Log}p^0(\text{torr})$ στους $20\text{ }^\circ\text{C}$
Φλουορένιο (Fluo)		128.06	31700	-2,72
Φαιναθρένιο (PHEN)		178.08	1290	-3,5
Ανθρακένιο (ANTHR)		178.08	73	-3,53
Πυρένιο (PYR)		202.08	135	-4,73
Φλουορανθένιο (FLUR)		202.08	260	-4,73
Βενζο[a]ανθρακένιο (BaA)		228.09	14	-6,02
Τριφαινυλένιο (TRI)		228.09	43	-6,06
Χρυσένιο (CHRY)		228.09	2	-6,06
Βενζο[a]πυρένιο (BaP)		252.09	0.05	-7,33
Βένζο[e]πυρένιο (BeP)		252.09	3.8	-7,37
Βενζο[ghi]περυλένιο (BghiP)		276.09	0.3	-9,35
Κορωνένιο (COR)		300.09	0.1	-12,43

Τα αυτοκίνητα, τέλος, αποτελούν μια εξίσου σημαντική ανθρωπογενής πηγή ρύπανσης της ατμόσφαιρας με ΠΑΥ. Τα σωματίδια που εκπέμπονται από τα αυτοκίνητα περιέχουν: ΠΑΥ, καθώς και οξυγονωμένα- και αζωτούχα- παράγωγα αυτών. Ο βαθμός εκπομπής των ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα από τις **εξατμίσεις των αυτοκινήτων** εξαρτάται από τον τύπο του αυτοκινήτου. Οι εκπομπές υδρογονανθράκων από μηχανές diesel είναι μεγαλύτερες ανά χιλιόμετρο σε σύγκριση με τις μηχανές βενζίνης (Daisey J. M. et al., 1986). Ενώ επικρατεί διαφορετικό

καθεστώς στις εκπομπές ΠΑΥ σε σωματιδιακή φάση των μηχανών diesel και των μηχανών βενζίνης, καταλυτικών και μη καταλυτικών αυτοκινήτων (Rogge et al., 1993). Προς το παρόν ο ακριβής, λεπτομερής μηχανισμός σχηματισμού των ΠΑΥ κατά τη διαδικασία της καύσης δεν είναι γνωστός. Τρεις διαφορετικοί μηχανισμοί πυρόλυσης είναι πιθανοί: -αργές Diels Alder συμπυκνώσεις, -γρήγορες αντιδράσεις ριζών,- και ιοντικές αντιδράσεις (Haynes B.S., 1991). Δεδομένου ότι οι διαδικασίες καύσης μέσα στην μηχανή εσωτερικής καύσης πρέπει να γίνονται πολύ γρήγορα, ο μηχανισμός ριζών είναι ο πιο προτιμητέος. Οι ρίζες H/C σε αέρια μορφή είναι λογικό ότι αναδιατάσσονται γρήγορα, παρέχοντας τον μηχανισμό σχηματισμού και ανάπτυξης ΠΑΥ. Σύμφωνα με την μελέτη των Rogge et al., 1993, οι ρυθμοί εκπομπών για περισσότερα από 30 ξεχωριστά ΠΑΥ και αλκυλ-ΠΑΥ που ανιχνεύθηκαν στις εκπομπές (σωματιδιακή φάση) των τροχοφόρων, φαίνονται στο σχήμα 4. **Παρατηρούμε ότι τα μη καταλυτικά αυτοκίνητα έχουν μεγαλύτερο ρυθμό εκπομπών ΠΑΥ απ' ότι τα καταλυτικά. (25 φορές μεγαλύτερος ρυθμός εκπομπής συνολικών ΠΑΥ).** Ενώ τα σχετικά καινούρια diesel φορτηγά που μελετήθηκαν παρουσίασαν μέσο ρυθμό εκπομπής σωματιδιακών fine ΠΑΥ μόλις το 1/7 των μη-καταλυτικών αυτοκινήτων. Τα φορτηγά υψηλού φορτίου που χρησιμοποιούν καύσιμο diesel δείχνουν μια προτίμηση σε χαμηλού μοριακού βάρους ΠΑΥ (μεθυλ και διμέθυλ-φενανθρένια, ανθρακένια), ενώ τα μη-καταλυτικά αυτοκίνητα εκπέμπουν ΠΑΥ σε όλη την κλίμακα των MB με μεγαλύτερες εκπομπές για τα υψηλότερου MB ΠΑΥ όπως το βενζο[ghi]περυλένιο και το κορονένιο. Οι Schuetzle και Frazier δημοσίευσαν ότι η αναλογία πυρένιο/βενζο[α]πυρένιο στις εκπομπές των εξατμίσεων είναι ~10 φορές μεγαλύτερη για μηχανές diesel σε σχέση με τις μηχανές βενζίνης, το οποίο συμφωνεί απόλυτα και με την προηγούμενη μελέτη (αναλογία ~13).



Σχήμα 1.4.2 : Εκπομπές σε fine ΠΑΥ που βρίσκονται σε σωματιδιακή φάση, των εξατμίσεων καταλυτικών, μη-καταλυτικών και diesel τροχοφόρων (Rogge et al, 1993).

Παράλληλα στην προηγούμενη μελέτη (Rogge και οι συνεργάτες του) βρέθηκε ότι οι εκπομπές των αλκυλο-υποκατεστημένων ΠΑΥ είναι αρκετά υψηλές σε σχέση με τους μη-υποκατεστημένους. Αυτό είναι σύμφωνο και με άλλες μελέτες (Hilbert, 1987). Τα αλκυλο- ομόλογα μερικών ΠΑΥ παρουσιάζουν ίδιες ή ακόμα μεγαλύτερες μεταλλαξιογόνες ιδιότητες από το βενζο[α]πυρένιο (La Voie et al., 1981). Οι Jensen and Hites δημοσίευσαν ότι μειώνοντας τη θερμοκρασία του αερίου της εξατμίσης (μειώνοντας το φορτίο της εξατμίσης) αυξάνουν οι εκπομπές αλκυλο-υποκατεστημένων ΠΑΥ. Επιπροσθέτως, βρήκαν ότι **μειώνοντας τη θερμοκρασία καύσης, αυξάνεται ο αριθμός των αλκυλο-ομάδων πάνω στον ΠΑΥ**. Εφαρμόζοντας το αποτέλεσμα αυτό στις αστικές συνθήκες κυκλοφορίας κατά τις ώρες αιχμής (μεγαλύτερες χρονικές περιόδους με μειωμένο φορτίο μηχανής), συμπεραίνουμε ότι είναι

αναμενόμενο να έχουμε αυξημένες εκπομπές αλκυλο-υποκατεστημένων ΠΑΥ σε σχέση με τους μη-υποκατεστημένους, από εξατμίσεις αυτοκινήτων που δεν διαθέτουν καταλυτικό σύστημα ελέγχου στην εξάτμιση.

Παράλληλα το περιεχόμενο των καυσαερίων Diesel, θεωρείται πιο καρκινογόνο και μεταλλαξιογόνο (σε σύγκριση με τα καυσαέρια της βενζίνης). Αυτό αποδίδεται στην αντίδραση των ΠΑΥ με τα NO_x, τα οποία υπάρχουν σε υψηλές συγκεντρώσεις στις εξατμίσεις των πετρελαιοκίνητων μηχανών (ιδίως σε περιπτώσεις υψηλής ταχύτητας και μεγάλου φορτίου), προς σχηματισμό αζωτούχων πολυκυκλικών αρωματικών παραγώγων. Τα παράγωγα αυτά είναι ισχυρότερα μεταλλαξιογόνα από τους μη υποκατεστημένους ΠΑΥ. Άλλες παράμετροι που επηρεάζουν τις εκπομπές, στην ατμόσφαιρα, ΠΑΥ από αυτοκίνητα είναι:

- το αρωματικό περιεχόμενο του καυσίμου (πχ. ο Candelι και οι συνεργάτες του, έδειξαν ότι τα παράγωγα βενζίνης, όπως το αίθυλ-βενζόλιο και το ξυλόλιο ότι είναι καλύτεροι πρόδρομοι για το σχηματισμό των ΠΑΥ απ' ότι το βενζόλιο.).

Επίσης μελέτες έδειξαν ότι ο μέσος όρος σε περιεχόμενο αρωματικών ενώσεων στην βενζίνη των ΗΠΑ είναι χαμηλότερος από αυτόν της βενζίνης που χρησιμοποιείται στην Ευρώπη (Baek S. O. et al., 1991).

Παράλληλα τα "οξυγονούχα". όπως οι αλκοόλες, καύσιμα, των οποίων η χρήση ξεκίνησε από τη Βραζιλία, πλεονεκτούν διότι κατά την καύση τους παράγουν εκπομπές ΠΑΥ μικρότερες από αυτές της βενζίνης. Η ονομαζόμενη ως "**πράσινη βενζίνη**" (ή βενζίνη της Βραζιλίας) αποτελείται είτε από καθαρή αιθανόλη, είτε για μείγματα μεθανόλης και βενζίνης ή αιθανόλης και βενζίνης- όπως π.χ. **gasohol** Βραζιλίας (20% αιθανόλη και 80% βενζίνη). (Homewood B. et al., 1993)

- ο τύπος της μηχανής καύσης (συμπεριλαμβανομένου της θερμοκρασίας στο θάλαμο καύσης και την αναλογία αέρα/καυσίμου)
- Το περιεχόμενο των λιπαντικών σε ΠΑΥ
- Η καύση των λιπαντικών

- Οι συνθήκες οδήγησης του αυτοκινήτου. Οι εκπομπές ΠΑΥ αυξάνονται με το χρόνο χρήσης του αυτοκινήτου, με την αύξηση της ταχύτητας και κατά τη διάρκεια εκκίνησης με κρύα μηχανή.

Πίνακας 1.4.2β: ΠΑΥ τους οποίους συναντούμε συχνά σε αερογεννή σωματίδια (Harrison R. M. and Grieken R. E., 1988)

PAH EPA No.	Ένωση	Καρκινο- γόνος δράση	Τύπος	Αρ. δακτυλίων	M.B.
55	Naphthalene	0	C ₁₀ H ₈	2	128
77	Acenaphthylene	0	C ₁₂ H ₈	3	152
80	Fluorene	0	C ₁₃ H ₁₀	3	166
1	Acenaphthene	0	C ₁₂ H ₁₀	3	154
81	Phenanthrene	0	C ₁₄ H ₁₀	3	178
78	Anthracene	0	C ₁₄ H ₁₀	3	178
39	Flouranthene	+	C ₁₆ H ₁₀	4	202
84	Pyrene	0	C ₁₆ H ₁₀	4	202
72	Benz(a)anthracene	+	C ₁₈ H ₁₂	4	228
76	Chrysene	+	C ₁₈ H ₁₂	4	228
-	Benzo(b)naphtho[2,1-d] thiophene	0	C ₁₆ H ₁₀ S	4	234
74	Benzo(b)flouranthene	++	C ₂₀ H ₁₂	5	252
75	Benzo(k)flouranthene	++	C ₂₀ H ₁₂	5	252
73	Benzo(a)pyrene	+++	C ₂₀ H ₁₂	5	252
82	Dibenz(a,h)anthracene	+	C ₂₂ H ₁₄	5	278
79	Benzo(gghi)perylene	+	C ₂₂ H ₁₂	6	276
83	Indeno[1,23,-cd]pyrene	+	C ₂₂ H ₁₂	6	276
-	Coronene	+	C ₂₄ H ₁₂	7	300

Σημείωση: Σχετικά με την καρκινογόνο δράση, το 0 σημαίνει ανενεργό. Η καρκινογενής δράση σχετίζεται με το ποσοστό των ζώων που αναπτύσσουν όγκους (Lee et al. 1981).

κάτω από 33% (ασθενής καρκινογόνος δράση) (+)

πάνω από 33% (ισχυρή καρκινογόνος δράση) (++)

Στον **πίνακα 4** βλέπουμε τις εκπομπές σε ολικές ποσότητες ΠΑΥ, ανά πηγή, σε διάφορες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σε Αμερική και Ευρώπη (Wild et al, 1995; Ramdahl T. et al, 1983; Peters J. A. et al, 1981; Suess M. J. et al, 1976; Harkov R.

et al, 1985). Εδώ πρέπει να αναφερθεί, ότι υπάρχουν διαρκείς διαξιφισμοί σχετικά με τη ακρίβεια αυτών των μετρήσεων, ειδικά όσο αφορά τον τρόπο δειγματοληψίας και τις μεθόδους ανάλυσης

Βιογενείς πηγές ΠΑΥ αποτελούν : οι πυρκαγιές δασών, κάποια βακτήρια και φυτά, κ..α.

Έτσι, ανάλογα με την πηγή προέλευσης οι ΠΑΥ διακρίνονται σε τρεις κύριες κατηγορίες: πυρολυτικής, πετρογενούς και βιογενούς προέλευσης.

Πίνακας 1.4.2.γ: Εκτιμήσεις ατμοσφαιρικών εκπομπών Ολικών ΠΑΥ, ανάλογα με το τύπο της πηγής (t/yr)

Πηγή	USA Peters 1981	USA Ramdahl 1983	Sweden Ramdahl 1983	Norway Ramdahl 1983	UK Wild 1995
Οικιακή θέρμανση (κάρβουνο, ξύλο, πετρέλαιο, αέριο)	3956 (36%)	1380 (16%)	132 (26%)	63 (21%)	604 (84.8%)
Παραγωγή Ενέργειας	88 (<1%)	401 (5%)	7 (1%)	1 (<1%)	5,8 (<0.8%)
Βιομηχανικές Διαδικασίες (κοκ, άσφαλτος, μαύρος άνθρακας, ΑΙ, κ.λ.π.)	640 (6%)	3497 (41%)	312 (62%)	203 (69%)	19,1 (2,7%)
Αποτέφρωση	56 (<1%)	50 (<1%)	2 (<1%)	1 (<1%)	0,056 (<0,1%)
Φωτιές (δασών, καλλιεργείων, υπολειμμάτων γαιάνθρακα)	4025 (36%)	1100 (13%)	2 (1%)	7 (2%)	6,3 (<0.8%)
Μηχανοκίνητα (βενζίνη και diesel)	2266 (21%)	2170 (25%)	47 (9%)	20 (7%)	80,2 (11.3%)

1.4.2.1 ΠΥΡΟΛΥΤΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ

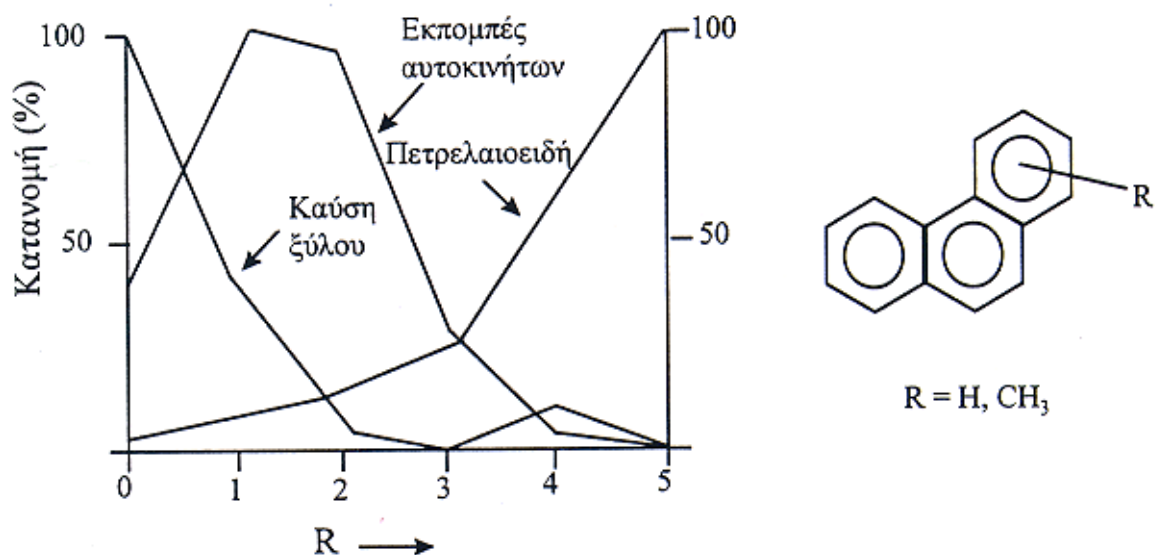
Οι πυρολυτικές διαδικασίες διακρίνονται σε **φυσικές**: πυρκαγιές δασών, εκρήξεις ηφαιστειών κ.α. και σε **ανθρωπογενείς**: καύση υπό υψηλές θερμοκρασίες των ορυκτών απολιθωμάτων (γαιάνθρακα, φυσικού αερίου, πετρελαίου και παραγώγων

του), εκπομπές μηχανών εσωτερικής καύσης, "cracking" πετρελαίου, αποτέφρωση απορριμμάτων κ.α. (Mc Veety and Hites, 1988). Στην κατηγορία αυτή, λοιπόν, ανήκουν οι ΠΑΥ, οι οποίοι σχηματίζονται κατά την **ατελή ή πλήρη καύση** (πυρόλυση) οργανικού υλικού που αποτελείται από άτομα άνθρακα και υδρογόνου.

Οι πυρολυτικές διεργασίες χαρακτηρίζονται, κυρίως:

- από την παραγωγή Π.Α.Υ. που αποτελούνται από **4-6 δακτύλιους** και
- την μεγαλύτερη αφθονία των **μη υποκατεστημένων** έναντι των αλκυλο-υποκατεστημένων ομολόγων.

Η σχετική αφθονία των δύο παραπάνω κατηγοριών εξαρτάται από τη θερμοκρασία καύσης. Έτσι, για διεργασίες που λαμβάνουν χώρα υπό υψηλές θερμοκρασίες (2200⁰C, χαρακτηριστική της τέλει καύσης των πετρελαιοειδών), τα μη-υποκατεστημένα ομόλογα αποτελούν σχεδόν το 100% του συνόλου των παραγόμενων ΠΑΥ, ενώ σε θερμοκρασίες μεταξύ των 2200⁰C και 1100⁰C, όπως στην περίπτωση καύσης του φυσικού αερίου, και χαμηλότερες (έως 1100⁰C, χαρακτηριστική της καύσης ξύλου και γαιανθράκων), παρατηρείται η παραγωγή αλκυλο-υποκατεστημένων ΠΑΥ, που δεν ξεπερνούν όμως σε αφθονία τα μη-υποκατεστημένα ομόλογα (Lee et al, 1977; Sportstol et al, 1983) .



Σχήμα 1.4.2.1 : Χαρακτηριστικές κατανομές του φαινανθρενίου και των αλκυλο-υποκατεστημένων ομολόγων του.

1.4.2.2 ΠΕΤΡΟΓΕΝΟΥΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ

Εδώ ανήκουν οι ΠΑΥ που αποτελούν συστατικά του άκαυστου πετρελαίου και των παραγώγων του. Οι ενώσεις αυτές εκλύονται στην ατμόσφαιρα μετά από διεργασίες **ατελούς καύσης πετρελαιοειδών** (π.χ. εκπομπές αυτοκινήτων), ενώ στο θαλάσσιο περιβάλλον ένα σημαντικό ποσοστό των ΠΑΥ πετρογενούς προέλευσης προέρχεται από ατυχήματα πλοίων (Simoneit,1984, Teal et al,1978).

Οι ΠΑΥ πετρογενούς προέλευσης, είναι κυρίως **μόνο-, δι- και τρι-αρωματικά** συστήματα με μεγαλύτερη αφθονία των ΠΑΥ που ανήκουν στις σειρές του ναφθαλενίου, του διβενζοθιοφενίου και του φαινανθρενίου, ενώ χαρακτηρίζονται από σημαντική αφθονία των **αλκυλο-υποκατεστημένων ομολόγων**, έναντι των μη υποκατεστημένων ΠΑΥ (Simoneit,1984). Ακόμα τα άκαυστα πετρελαιοειδή περιέχουν, σε μικρότερες ποσότητες, φλουορανθένιο, πυρένιο και χρυσένιο.

Στο σχήμα 1.4.2.1, παρουσιάζονται οι κατανομές της ομόλογης σειράς των φαινανθρενίων από τρεις διαφορετικές πηγές προέλευσης (Simoneit,1985). Παρατηρούμε ότι για τις εκπομπές μηχανών εσωτερικής καύσης diesel, έχουμε αφθονία των μόνο και δι-μέθυλο-ομολόγων. Ενώ τα άκαυστα πετρελαιοειδή παρουσιάζουν αφθονία για τα πολυ-υποκατεστημένα ομόλογα.

1.4.2.3 ΒΙΟΓΕΝΟΥΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ

Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν οι ΠΑΥ, που βρίσκονται σε ιζήματα λιμνών και θαλασσών, και παράγονται από διεργασίες διαγένεσης, πρόδρομων ενώσεων φυσικής προέλευσης. Οι διαγενετικές αυτές διεργασίες, περιλαμβάνουν την σταδιακή "in situ" αρωματοποίηση στεροειδών και τερπενοειδών ενώσεων τόσο από αερόβιες όσο και από αναερόβιες συνθήκες. Πολυαρωματικές ενώσεις που ανήκουν στην κατηγορία αυτή είναι το ρετένιο, το πιμανθρένιο και το περυλένιο.

Το ρετένιο (1-μεθυλο-7-ισοπρόπυλο-φενενθρένιο) και το πιμανθρένιο (1,7-διμέθυλο-φενανθρένιο) παράγονται μετά από αποκαρβοξυλίωση και αφυδρογόνωση δυο τερπενεοειδών οξέων, του αβιετικού και του πιμαρικού αντίστοιχα. Η ακριβής πορεία σχηματισμού του ρετενίου και του πιμανθρενίου in situ στα θαλάσσια ιζήματα δεν έχει πλήρως αποσαφηνιστεί, αλλά θεωρείται ότι προκύπτουν από διαγενετικές διεργασίες μετατροπής σωματιδίων φυτικής ρητίνης, καθώς και αποσυντιθέμενου φυτικού υλικού χερσαίας προέλευσης που περιέχει τις πρόδρομες τερπενεοειδής

ενώσεις. (Bouloubassi and Saliot, 1993)

Μια άλλη πολυαρωματική ένωση που μπορεί να έχει φυσική προέλευση είναι το περυλένιο, ενώ είναι γνωστή και η ανθρωπογενής προέλευσή της, από πυρολυτικές διεργασίες. Η ακριβής πορεία σχηματισμού της ένωσης αυτής στα θαλάσσια ιζήματα, που λαμβάνει χώρα υπό αναερόβιες συνθήκες, δεν είναι γνωστή, αλλά έχουν προταθεί από ορισμένους ερευνητές πιθανές πρόδρομες ενώσεις, τόσο χερσαίας όσο και θαλάσσιας προέλευσης (Laflamme and Hites 1978,; Venkatesan 1988).

1.4.2.4 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΠΑΥ

Στην ατμόσφαιρα:

Τόσο οι ΠΑΥ που βρίσκονται σε σωματιδιακή φάση, όσο και αυτοί οι οποίοι βρίσκονται στην αέρια παρουσιάζουν μεγάλη χημική δραστηριότητα. Οι αντιδράσεις των ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα είναι μεγάλης σημασίας, επειδή, σε πολλές περιπτώσεις προκύπτουν προϊόντα πολύ πιο επικίνδυνα από τις αρχικές ενώσεις. Οι ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα:

- Υφίστανται **φωτοχημική διάσπαση**. Η φωτοχημική διάσπαση αποτελεί μια σημαντική διαδικασία αποσύνθεσης των ΠΑΥ που βρίσκονται σε **σωματιδιακή φάση**. Οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες εμφανίζονται να είναι σταθερότεροι όταν είναι προσροφημένοι πάνω σε φυσικής προέλευσης σωματίδια παρά όταν είναι σε καθαρή μορφή, σε διάλυμα ή προσροφημένοι πάνω σε επιφάνειες υάλου ή αλουμίνα (Baek et al, 1991). Τα φυσικά χαρακτηριστικά (χρώμα και οργανικό περιεχόμενο) των σωματιδίων ελέγχουν την ταχύτητα φωτόλυσης (Behymer and Hites, 1988). Παράλληλα αύξηση της υγρασίας ή της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος αυξάνει την ταχύτητα φωτοδιάσπασης (Behymer and Hites, 1988).
- Αντιδρούν με τα οξειδία του αζώτου -NO_x- (ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση) και σχηματίζουν νιτροπαράγωγα.
- Αντιδρούν με το όζον και σχηματίζουν εποξειδία, διοξεία και κινόνες κάποια από τα οποία είναι ισχυρά μεταλλαξιογόνα.
- Αντιδρούν με τα οξειδία του Θείου (SO₂, SO₃) και το H₂SO₄, ιδιαίτερα όταν οι ΠΑΥ είναι προσροφημένοι σε αιωρούμενα σωματίδια
- Αντιδρούν με υπεροξειδία, ρίζες κι άλλα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας, σχηματίζοντας κινόνες (καρκινογόνες ενώσεις). Ίσως η κυριότερη διεργασία

αποσύνθεσης των ΠΑΥ στην αέρια μορφή είναι η αντίδρασή τους με ρίζες OH κατά τη διάρκεια της μέρας και με N_2O_5 κατά τις νυχτερινές ώρες (Sasaki et al, 1997)

Στο θαλάσσιο περιβάλλον:

- Η σύσταση των ΠΑΥ υπόκειται σε περαιτέρω μεταβολές από τη στιγμή της εισαγωγής τους στο θαλάσσιο περιβάλλον. Οι κυριότερες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα είναι η φωτοξείδωση, οι διάφορες φυσικοχημικές μεταβολές που περιλαμβάνουν τη διάλυση, διεργασίες προσρόφησης/ εκρόφησης στο σωματιδιακό υλικό του θαλάσσιου νερού και στα θαλάσσια ιζήματα και η βιοαποικοδόμηση από τους θαλάσσιους οργανισμούς. Οι διαλυτότητες των ΠΑΥ στο θαλάσσιο νερό είναι σχετικά χαμηλές, γεγονός που οφείλεται στον μη πολικό, υδρόφοβο χαρακτήρα τους. Η διαλυτότητα των ΠΑΥ τείνει να μειωθεί, αυξανόμενου του αριθμού των αρωματικών δακτυλίων από τους οποίους αποτελούνται και κατ'επέκταση αυξανόμενου του μοριακού τους βάρους, ενώ ταυτόχρονα η διαλυτότητά τους μειώνεται, αυξανόμενου του βαθμού αλκυλίωσης. Είναι γνωστό ότι οι μικροοργανισμοί και ετερότροφοι ζωικοί οργανισμοί είναι υπεύθυνοι για την βιοαποικοδόμηση της οργανικής ύλης στο χερσαίο και θαλάσσιο περιβάλλον. Τόσο οι ευκαρυωτικοί όσο και οι προκαρυωτικοί μικροοργανισμοί έχουν την ικανότητα να οξειδώνουν ενζυματικά τους ΠΑΥ. Η σχετική σταθερότητα ως προς τις διεργασίες βιοαποικοδόμησης των ΠΑΥ στο θαλάσσιο περιβάλλον σχετίζεται άμεσα με τα δομικά χαρακτηριστικά των διαφόρων ομολόγων. Έτσι, οι ΠΑΥ που αποτελούνται από περισσότερους από τρεις αρωματικούς δακτυλιούς θεωρούνται πιο ανθεκτικοί ως προς τις διεργασίες βιοαποικοδόμησης που λαμβάνουν χώρα στο θαλάσσιο περιβάλλον, σε σχέση με τους μόνο-, δι- και τρι-αρωματικούς ΠΑΥ, ενώ η σειρά που έχει προταθεί για την αποικοδόμηση των τελευταίων είναι: μόνο->δι->τρι-αρωματικοί.

1.4.2.5 ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΩΝ ΠΑΥ ΣΕ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΚΑΙ ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ ΚΑΙ Ο ΡΟΛΟΣ ΠΟΥ ΑΥΤΗ ΔΙΑΔΡΑΜΑΤΙΖΕΙ

Η κατανομή των ΠΑΥ μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης στην ατμόσφαιρα, για κάθε ένωση έχει αποδειχθεί -όπως έχει ήδη προαναφερθεί- ότι εξαρτάται από την θερμοκρασία και το TSP (συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων)

(καφάλαιο 1.2). Η κατανομή αυτή, στην πραγματικότητα, εξαρτάται από ένα πλήθος παραγόντων, συμπεριλαμβανομένου της τάσης ατμών του ΠΑΥ (που η ίδια εξαρτάται από την θερμοκρασία), τον αριθμό και το μέγεθος των σωματιδίων (διαθέσιμη ενεργή επιφάνεια για προσρόφηση), την θερμοκρασία του περιβάλλοντος και την χημική συγγένεια των ΠΑΥ με τη φύση του υλικού των σωματιδίων.

Πιο συγκεκριμένα, οι ΠΑΥ μέχρι και το φαινανθρένιο το οποίο έχει μοριακό βάρος 178 Da βρίσκονται κυρίως στην αέρια φάση, ενώ οι ΠΑΥ με μοριακό βάρος ≥ 226 Da (Χρυσένιο), συνδέονται σχεδόν αποκλειστικά με το σωματιδιακό υλικό της ατμόσφαιρας, ενώ οι ΠΑΥ με ενδιάμεσο μοριακό βάρος κατανέμονται μεταξύ της αέριας και της σωματιδιακής φάσης

Παράλληλα μελέτες έδειξαν ότι οι ΠΑΥ αντιδρούν στην ατμόσφαιρα με διαφορετικές ταχύτητες, υπό την παρουσία αερίων O_3 και NO_2 σε συγκεντρώσεις της τάξης μερικών ppb. Η σταθερότητα των ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα, φαίνεται να εξαρτάται σημαντικά από τη φύση των σωματιδίων με τα οποία συνδέονται. Έτσι, οι ΠΑΥ που παράγονται από πυρολυτικές διεργασίες και συνδέονται με σωματίδια αιθάλης (soot particles-διαμέτρου $< 1 \mu m$), χαρακτηριστικά των εκπομπών καύσης, θεωρούνται σύμφωνα με τις παραπάνω μελέτες πιο "προστατευμένοι" ως προς τις διάφορες χημικές/φωτοχημικές μετατροπές. (Behymer and Hites, 1988).

Για τα πολυαρωματικά οι τιμές K_p χαρακτηρίζουν την **ηλικία της αέριας μάζας** (Harner and Bidleman). Οι κυριότερες διεργασίες παραγωγής ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα είναι οι καύσεις οργανικού υλικού και λόγω της ταυτόχρονης δημιουργίας σωματιδίων, οι ΠΑΥ παγιδεύονται μέσα σε αυτά σε ποσοστό μεγαλύτερο από αυτό που προβλέπει η θεωρητική προσέγγιση της αέριας-σωματιδιακής ισορροπίας. Ο Kamens και οι συνεργάτες του το 1995 υπολόγισαν ότι για θερμοκρασίες (1-4 °C) χρειάζονται 10 ώρες για ενώσεις όπως το Φαινανθρένιο και το Πυρένιο για να έλθουν κατά 90% σε ισορροπία όταν αυτά ξεκίνησαν από την σωματιδιακή φάση. Αντίθετα με τα ΠΑΥ, τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια τα (PCBs) εισάγονται κυρίως σε αέρια φάση (εξάτμιση από περιοχές που είχαν χρησιμοποιηθεί ή εναποτεθεί). Οι Harner και Bidleman (1998) μέτρησαν λόγους $K_{p(PAH)} / K_{p(PCBs)}$ της τάξης 2-4 όταν οι αέριες μάζες προερχόταν από «καθαρές» περιοχές ενώ αντίθετα σε περιπτώσεις που οι μάζες αέρα προερχόταν από αστικές και βιομηχανικές περιοχές ο λόγος ήταν σημαντικά μεγαλύτερος 27-100.

Οι ΠΑΥ σε **σωματιδιακή φάση**, όπως έχει προαναφερθεί στην παράγραφο 1.1.2, επιφέρουν τα σημαντικότερα προβλήματα στην αναπνευστική λειτουργία των οργανισμών. Μακροχρόνια εισπνοή σωματιδίων προκαλεί διάφορες μορφές πνευμονοκονιάσεων, άσθμα ή, και σε ορισμένες περιπτώσεις καρκινογένεση.

1.4.2.6 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΣΕ Β.ΑΜΕΡΙΚΗ ΚΑΙ ΕΥΡΩΠΗ

Στους πίνακες 1.4.2.6(α) και 1.4.2.4(β) παραθέτονται συγκριτικά δεδομένα συγκεντρώσεων ΠΑΥ σε ΗΠΑ και Καναδά, (στον πίνακα 1.4.2.6α έχουμε ολικές συγκεντρώσεις ενώ στον β συγκεντρώσεις ΠΑΥ σε σωματιδιακή φάση)

Πίνακας 1.4.6.1(α) : Σύγκριση ολικών συγκεντρώσεων ΠΑΥ, σε αστικές περιοχές ανά τον κόσμο (ng/m³)

Σημείωση: δ.α.= δεν αναλύθηκε, /=καλοκαιρινες/χειμερινές συγκεντρώσεις

PAH EPA No.	Ένωση	Keller and Bidleman, 1984, Ohio, USA	Ligocki and Pankow, 1989, Oregon, USA	Hoff and Chan 1984, Ontario, Canada	Yamasaki et al. 1982 Osaka, Japan
80	Fluorene	δ.α.	11,1	δ.α	δ.α
1	Acenaphthene	δ.α.	δ.α.	δ.α	δ.α
81	Phenanthrene	23/140	26,3	δ.α/13,8	100/129
78	Anthracene	1/4,2	3,44	δ.α/1,04	100/129
39	Fluoranthene	4/23	7,90	5,96/5,10	37/36
84	Pyrene	9/27	7,32	0,37/5,2	25/30
72	Benz(a)anthracene	δ.α.	1,,52	δ.α/2,80	8,6/15
76	Chrycene	δ.α.	1,99	δ.α/3,90	8,6/15
74	Benzo(b)fluoranthene	δ.α.	3,71	δ.α	6,4/14
75	Benzo(k)fluoranthene	0,04/0,3	3,71	δ.α/1,10	δ.α
73	Benzo(a)pyrene	0,3/2,0	δ.α	δ.α/2,30	5,7/12
79	Benzo(ghi)perylene	0,6/5,0	δ.α	δ.α/0,53	3,3/7,6
83	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	δ.α.	δ.α	δ.α/0,39	δ.α
-	Coronene	0,6/0,8	δ.α	δ.α	δ.α

Συγκρίσεις των μετρήσεων θα πρέπει να γίνονται προσεχτικά, διότι έχουν χρησιμοποιηθεί διαφορετικοί τρόποι δειγματοληψίας, επίσης κάθε τοποθεσία δειγματοληψίας έχει τα δικά της χαρακτηριστικά, ενώ ταυτόχρονα έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες μέθοδοι ανάλυσης (Smith et al,1996). Παρόλ' αυτά, είναι προφανές ότι, στις αστικές περιοχές της Β.Αμερικής, τα επίπεδα συγκεντρώσεων για σχεδόν όλους τους ΠΑΥ είναι παραπλήσια. Οι χειμερινές τιμές είναι υψηλότερες των θερινών κατά ένα παράγοντα 2-10. Αυτό οφείλεται προφανώς στην αύξηση, κατά την περίοδο του χειμώνα, των εκπομπών της οικιακής θέρμανσης και της κυκλοφορίας (συσσώρευση πληθυσμού, επιτάχυνση κρύνων μηχανών), και των μετεωρολογικών συνθηκών οι οποίες δεν ευνοούν την διάχυση. Επίσης το καλοκαίρι οι βιομηχανίες κλείνουν για ένα 15/μερο.

Στον πίνακα 10 αναφέρονται τα αποτελέσματα από μελέτες που έγιναν ταυτόχρονα σε αστικές και αγροτικές περιοχές και είναι προφανές ότι τα αστικά επίπεδα είναι μεγαλύτερα κατά ένα παράγοντα 2-10.

Συγκριτικά δεδομένα περιβαλλοντικών ΠΑΥ, εικονίζονται στους πίνακες 1.4.6.2β,γ,δ. Εκτεταμένες μελέτες έχουν γίνει σε διάφορες Ευρ. χώρες όπως στην Γερμανία (Grimmer et al, 1981;1982), στην Αυστρία (Jaklin J. et al., 1985), στην Ελβετία (De Raat W. K et al.,1987), στο Βέλγιο (De Raat W. K et al.,1987) και την Σκανδιναβία (Colmsjo A. L. et al.,1986; Thrane K. E., 1981). Αυτές οι μελέτες έδωσαν μεγαλύτερες τιμές για τον χειμώνα σε σχέση με το καλοκαίρι κατά ένα παράγοντα 2-5, με επίπεδα αστικών περιοχών 2-3 φορές μεγαλύτερα από αυτά των αγροτικών περιοχών. (πίνακες 1.4.6.2 δ,ε).

Πίνακας 1.4.6.2(β): Σύγκριση μέσων όρων συγκεντρώσεων σωματιδιακών ΠΑΥ, σε αστικές περιοχές ανά τον κόσμο (ng/m³)

Σημείωση: δ.α.=δεν αναλύθηκε, /=καλοκαιρινες/χειμερινές συγκεντρώσεις, *χειμερινές συγκεντρώσεις

EPA No.	Ένωση ΠΑΥ	De Raat, 1987, Kralingen Ελβετία	Chakraborti 1988 * Καλκούτα Ινδία	Baek, 1988, Λονδίνο, Ην.Βασ.	Grosjean 1983 Λος Άντζελες, ΗΠΑ	Cretney 1985 Christ-ch. Ν.Ζηλανδία	Smith 1996 Lahore Πακιστάν
80	Fluorene	δ.α	δ.α	δ.α	δ.α	δ.α	0,98
1	Acenaphthene	δ.α	δ.α	δ.α	δ.α	δ.α	2,78
81	Phenanthrene	δ.α	11,2	0,17/0,34	δ.α	δ.α	0,97
78	Anthracene	0,1	2,5	0,22/0,41	<0,1/0,8	5,3	4,99
39	Fluoranthene	2,2	10,6	1,01/1,53	0,8/1,0	δ.α	2,81
84	Pyrene	1,7	24,2	0,71/1,31	1,5/1,7	δ.α	2,93
72	Benz(a)anthracene	1,4	30,2	0,41/1,02	0,2/0,6	15,0	5,39
76	Chrycene	2,7	32,4	0,79/1,72	0,6/1,2	7,1	8,64
-	BNT	δ.α	δ.α	0,37/1,35	δ.α	δ.α	2,02
74	Benzo(b)fluoranthene	2,5	111,7	0,92/1,93	0,4/1,2	23,3	9,80
75	Benzo(k)fluoranthene	1,0	22,4	0,37/0,91	0,2/0,4	δ.α	4,61
73	Benzo(a)pyrene	1,1	43,2	0,74/1,87	0,2/0,6	17,1	9,32
82	Dibenz(a,h)anthracene	δ.α	12,1	0,06/0,18	δ.α	δ.α	3,85
79	Benzo(ghi)perylene	0,2	57,8	2,38/4,04	7,1/10,5	19,7	14,64
83	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	1,4	δ.α	1,02/1,67	δ.α	12,8	12,31
-	Coronene	δ.α	δ.α	1,39/2,65	δ.α	8,7	5,40

Πίνακας 1.4.6.2(γ) : Σύγκριση ολικών συγκεντρώσεων ΠΑΥ, σε αστικές περιοχές ανά τον κόσμο (ng/m^3)

Σημείωση: δ.α.=δεν αναλύθηκε, /=καλοκαιρινες/χειμερινές συγκεντρώσεις

PAH	Ένωση	Baek, 1998 Λονδίνο Hv. Βασ.	Brown 1996 Λονδίνο Hv. Βασ.	Thrane 1987 Νορβηγία	Harrison (1996) Birmingham Hv.Βασ.	Jaklin 1988 Linz Αυστρία
80	Fluorene	δ.α	δ.α	δ.α	7,00/13,7	δ.α
1	Acenaphthene	δ.α	δ.α	δ.α	4,23-13,5	δ.α
81	Phenanthrene	5,12	26,06	376-888/195-1760	3,84-24,1	112/197
78	Anthracene	2,84	2,80	8-60/23-55	0,61-4,49	23/47
39	Fluoranthene	3,46	20,58	145-297/94-812	2,11/12,4	52/94
84	Pyrene	3,79	18,98	71-234/68-491	3,3338,0	55/95
72	Benz(a)anthracene	1,41	3,83	13-44/19-158	0,34/5,59	5,1/16
76	Chrycene	1,26	6,61	33-101/26-265	0,61/6,49	8,7/22
74	Benzo(b)fluoranthene	1,78	2,53	{ 28-125/	0,38/2,15	{ 10/
75	Benzo(k)fluoranthene	0,74	2,27	28-183	0,16/1,20	30
73	Benzo(a)pyrene	1,44	1,83	5-24/6-61	0,25/0,81	3,9//15
79	Benzo(ghi)perylene	3,30	3,64	4-30/9-45	0,76/0,83	8,5/20
83	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	1,57	2,93	4-23/7-38	0,42/1,96	1,0/4,0
-	Coronene	1,67	δ.α	1-8/4-9	0,27/1,03	6,3/15

Πίνακας 1.4.6.2(δ) : Σύγκριση συγκεντρώσεων σωματιδιακής φάσης, κατά τη διάρκεια καλοκαιριού, σε αγροτικές περιοχές ανά τον κόσμο (ng/m³)

Σημείωση: δ.α.=δεν αναλύθηκε, /=καλοκαιρινες/χειμερινές συγκεντρώσεις

PAH	Ένωση	Baek, (1998)	Grimmer (1981)	Smith (1996)
No.		Folkstone Kent,UK	N.Rhinerland, Germany	Wasthills, Birmingham, UK
80	Fluorene	δ.α.	δ.α.	0,06
1	Acenaphthene	δ.α.	δ.α.	0,06
81	Phenanthrene	0,02	δ.α.	0,06
78	Anthracene	0,03	δ.α.	0,03
39	Fluoranthene	0,21	δ.α.	0,07
84	Pyrene	0,21	δ.α.	0,10
72	Benz(a)anthracene	0,28	1,9/2,3	0,04
76	Chrycene	0,16	4,7/7,4	0,07
74	Benzo(b)fluoranthene	0,52	3,4/5,8	0,12
75	Benzo(k)fluoranthene	0,21	2,6/4,5	0,06
73	Benzo(a)pyrene	0,43	1,2/2,3	0,06
79	Benzo(ghi)perylene	1,16	1,8/3,1	0,21
83	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0,54	1,5/2,4	0,11
-	Coronene	0,21	1,6/1,3	0,06

Πίνακας 1.4.6.2(ε): Προσεγγιστικές αναλογίες χειμερινών/καλοκαιρινών επιπέδων ΠΑΥ αστικών περιοχών, και αστικών/αγροτικών επιπέδων ατμοσφαιρικών ΠΑΥ, ανά τον κόσμο

Χώρα	Τοποθεσία	Πηγή	Λόγος Καλοκαίρι/χειμώνα	Αστικές/Αγροτικές συγκεντρώσεις
ΗΠΑ	Νιού Ζέρσεϋ	Harkov 1985	10	2
ΗΠΑ	Νιού Ζέρσεϋ	Greenberg 1985	4-6	3-5
ΗΠΑ	Λος Αντζέλεζ	Grosjean 1983	2-5	
ΗΠΑ	Λος Αντζέλεζ	Gordon 1976	4-10	
Καναδάς	Τορόντο	Katz 1978	2-3	
Ιαπωνία	Οσάκα	Yamasaki 1982	2	
Αυστραλία	Brisbane	Yang 1991	4	5
Νέα Ζηλανδία	Christchurch	Cretney 1985		
Γερμανία	Essen	Grimmer 1981	2-3	2-4
Ελβετία	Rijnmond	De Raat 1987	2-4	
Αυστρία	Βιέννη	Jaklin 1985	2-4	
Βέλγιο	Antwerp	Broddin 1980	10	2-10
Σουηδία	Στοκχόλμη	Colmsjo 1985	2	
Ηνωμ.Βασίλειο	Λονδίνο	Baek 1991	4	4
Ηνωμ.Βασίλειο	Birmingham	Smith 1996	5	4
Πακιστάν	Lahore	Smith 1996	1-2	

1.4.2.7 ΜΟΡΙΑΚΟΙ ΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΟΙ ΛΟΓΟΙ

Προκειμένου να είμαστε σε θέση να αποφανθούμε για τις πηγές προέλευσης των ΠΑΥ στα περιβαλλοντικά δείγματα, μπορούμε να στηριχθούμε μελέτη των διαγνωστικών λόγων των συγκεντρώσεων επιλεγμένων ενώσεων ΠΑΥ, των οποίων οι τιμές είναι ενδεικτικές των πηγών προέλευσής τους. Τέτοιοι διαγνωστικοί λόγοι είναι οι ακόλουθοι:

- Ο λόγος του αθροίσματος των συγκεντρώσεων 9- μη αλκυλιωμένων ΠΑΥ καύσης (fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzofluoranthenes,

benzo(a)pyrene, benzo(e)pyrene, indeno(cd)pyrene and benzo(ghi)perylene, προς την ολική συγκέντρωση των ΠΑΥ (TPAH), δηλαδή (CPAH/TPAH), ο οποίος είναι χαρακτηριστικός των ΠΑΥ που προέρχονται από διαδικασίες καύσης. Σύμφωνα με τους Rogge et al., (1993a) η τιμή αυτού του λόγου είναι: 0,41 για μη καταλυτικά αυτοκίνητα, 0,51 για καταλυτικά και 0,30 για φορτηγά που χρησιμοποιούν diesel.

- Ο λόγος των μεθυλ-φαινανθρενίων προς τα φαινανθρένια (MP/P) (F.G. PrahI et al., 1984; H. Takada et al., 1990). Όταν $MP/P = 1-8$, τότε ενδείκνυται να μεγάλες εκπομπές από μηχανοκίνητα ή συνεισφορά από άκαυστη ορυκτή οργανική ύλη. Ενώ για $MP/P < 1$ πρόκειται για εκπομπές από σταθερές πηγές καύσης όπου τα καύσιμα καίγονται σε μεγάλες θερμοκρασίες (διαδικασίες πυρόλυσης).
- Μη αλκυλιωμένα ΠΑΥ με $MB \geq 202$ είναι χαρακτηριστικά παραγωγής από διαδικασίες καύσης υψηλής θερμοκρασίας-πυρόλυσης.
- Τέλος, χρησιμοποιούνται διαγνωστικοί λόγοι όπως:
 - ◆ benzo(a)anthracene προς (benzo(a)anthracene + chrysene), (BA/BA+CT);
Τιμή του λόγου $0,32 \pm 0,02$ είναι χαρακτηριστική πηγής από αυτοκίνητα και πιθανότατα καταλυτικά (Rogge et al, 1993)
 - ◆ benzo(e)pyrene προς (benzo(e)pyrene+ benzo(a)pyrene), [BeP/(BaP+BeP)].
Το BaP αποσυντίθεται γρηγορότερα από το BeP, συνεπώς χρησιμοποιώντας τον λόγο $BeP/(BaP+BeP)$ είναι εφικτή η εκτίμηση της ηλικίας και επομένως της απόστασης που έχει διανύσει μια αέρια μάζα. Σε απομακρυσμένες περιοχές ο λόγος αυτός παίρνει τιμές $>0,8$, ενδεικτικό της μεταφοράς από άλλες περιοχές, ενώ σε κατοικημένες περιοχές ο λόγος αυτός κυμαίνεται μεταξύ 0,50-0,74;
 - ◆ fluoranthene προς (fluoranthene+ pyrene), [Fl/Fl+Py], χαρακτηρίζει τις εκπομπές αυτοκινήτων;
 - ◆ indeno(1,2,3-cd)pyrene προς (indeno(1,2,3-cd)pyrene + benzo(ghi)perylene), (IP/IP+BgP).
(G. Grimmer, 1975; 1981; 1983)

Πίνακας 1.2 : Χαρακτηριστικοί διαγνωστικοί λόγοι των ΠΑΥ για τις διάφορες πηγές (Sicre et al, 1987)

ΠΗΓΕΣ	Fluo/(Fluo+Pyr)	BaA/(BaA+Chr/T)	BeP/(BeP+BaP)	IndPyr/ (IndPyr+Bper)	MP/P
Μαζούτ	0,18 ± 0,06	0,16 ± 0,12	0,87 ± 0,11		2-6
Λιπαντικά/Λάδια	0,36 ± 0,08	0,5	0,64 ± 0,10	0,25 ± 0,05	
Καύση βενζίνης	0,43 ± 0,08		0,53 ± 0,05	0,18 ± 0,03	0,62- 8,20
Καύση Κηροζίνης	0,58 ± 0,2	0,43 ± 0,04	0,43 ± 0,06	0,52 ± 0,05	
Καύση ξύλου		0,40 ± 0,03	0,38 ± 0,08	0,62 ± 0,07	
Καύση Ορυκτού Άνθρακα	0,52	0,39	0,48	0,55	
Καύση κοκ	0,57 ± 0,06	0,43 ± 0,05	0,23		<1

1.4.3 ΑΖΩΤΟΥΧΟΙ ΚΥΚΛΙΚΟΙ ΠΟΛΥΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝ-ΘΡΑΚΕΣ

Η παρουσία των αζωτούχων-ΠΑΥ έχει ταυτοποιηθεί στις εκπομπές αυτοκινήτων, στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον και σε βιομηχανικές δραστηριότητες (Ramdahl et al, 1986). Από τα τέλη της δεκαετίας του '70 μέχρι τα μέσα αυτής του '80, η βασική πηγή των Νίτρο-ΠΑΥ στο περιβάλλον θεωρούνταν οι εκπομπές καύσης σωματιδιακής οργανικής ύλης (POM). Όμως, τα πειράματα πεδίου καθώς και τα εργαστηριακά πειράματα απέδειξαν μια δεύτερη βασική πηγή των NO₂-ΠΑΥ: την in situ ατμοσφαιρική παραγωγή τους.

α. Πρωτογενείς εκπομπές Νιτροαρενίων από Καύσεις.

Αρχικά η προσοχή των επιστημόνων εστιάστηκε στις εκπομπές από μηχανές diesel χαμηλού και υψηλού φορτίου μηχανοκίνητων, επειδή οι σωματιδιακές εκπομπές περιείχαν μεταλλαξιογόνες ενώσεις που δρουν άμεσα σε βακτήρια και ζώα και πιθανώς και στον άνθρωπο, όπως το 1-NO₂- Πυρένιο (1-NO₂-PY) και τα 1,6 και 1,8 δινιτροπυρένια (DNP), καθώς και το τρίτο ισομερές 1,3 δινιτροπυρένιο. Για παράδειγμα, οι Paruta και Peck (1983) ταυτοποίησαν ~100 Νιτρο-ΠΑΥ σε ένα σωματιδιακό δείγμα εξάτμισης μηχανής deisel χαμηλού φορτίου. Μεταξύ αυτών, όπως

βλέπουμε στον πίνακα 1.3.3.1, το 1-νιτροπυρένιο ήταν το βασικότερο νιτροαρένιο με συγκέντρωση 75μg/g.

Πίνακας 1.4.3.1: Συγκεντρώσεις Επιλεγμένων Νιτροαρενίων από εξάτμιση diesel σωματιδιακού οργανικού υλικού (POM)^a

N-ΠΑΥ	Συγκέντρωση (μg/g)
1- Νιτροναφθαλένιο	0,95
2- Νιτροναφθαλένιο	0,35
2- Νιτροφλουρένιο	1,20
1- Νιτροπυρένιο	75,00
3- Νιτροφλουρανθένιο	3,50
8- Νιτροφλουρανθένιο	1,30
6- Νιτροβενζο[α]πυρένιο	4,20
1,3- Δίνιτροπυρένιο	0,30
1,6- Δίνιτροπυρένιο	0,40
1,6- Δίνιτροπυρένιο	0,53

^aΠάρθηκαν από τους Paputa- Peck et al, 1983, IARC 1989

Γενικά, το 1-νιτροπυρένιο και το 2-νιτροφλουρένιο είναι τα πιο άφθονα N-ΠΑΥ στις εξατμίσεις diesel.

Η κατανομή των ισομερών των νίτρο-ΠΑΥ στις σωματιδιακές εκπομπές των εξατμίσεων diesel είναι σύμφωνη με το μηχανισμό της ηλεκτρονιόφιλης νίτρωσης των πρόδρομων ΠΑΥ. Η κυριαρχία του 1-νιτροπυρενίου και η κατανομή των ισοτόπων των νιτροπυρενίων και των νιτροφλουρανθενίων, που παρατηρούνται στις εκπομπές αυτές, γενικά συμφωνούν με την υψηλή δραστηριότητα του πυρενίου στην ηλεκτρονιόφιλη κλίμακα δραστηριότητας. (Nielsen, 1984).

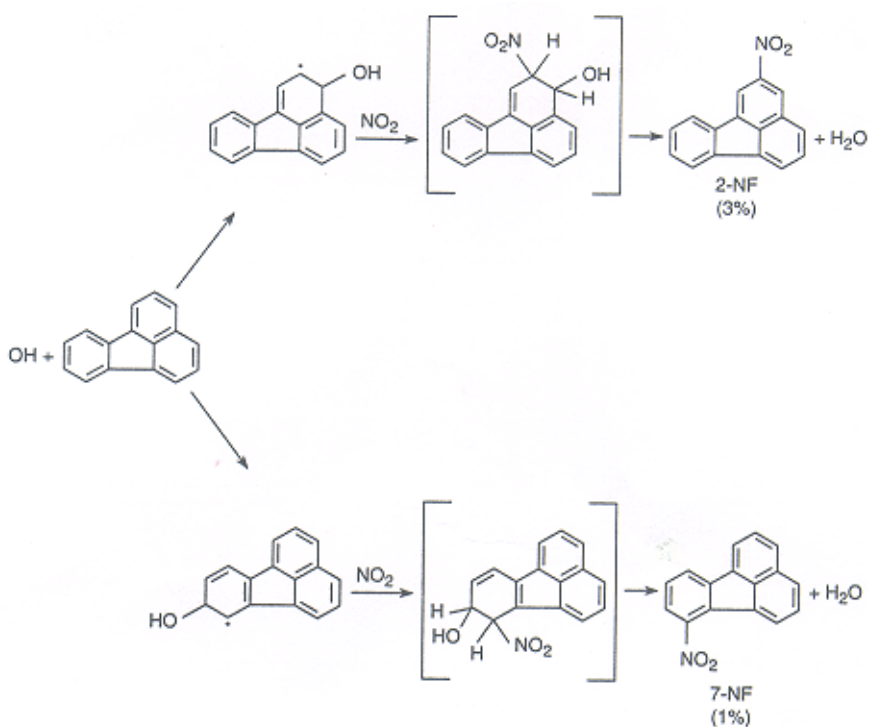
Άλλες πηγές των N-ΠΑΥ από καύσεις περιλαμβάνουν: τις εκπομπές από καύσεις βενζίνης, καύση ξύλου, καύσεις σε εσωτερικούς χώρους (πχ. θερμάστρες κηροζίνης) κ.α.

β. Σχηματισμός των N-ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα.

Στα μέσα της δεκαετίας του '80, η ταυτοποίηση σημαντικών ποσοτήτων 2-νιτροπυρενίου σε περιβαλλοντικά σωματιδιακά δείγματα σε μια αγροτική περιοχή της Δανίας, από τον Nielsen (1984) καθώς και του 2-νιτροφλουρανθενίου στην

Ν.Καλιφόρνια από τον Pitts και τους συνεργάτες του (1985), παρείχε μοναδικές αποδείξεις για πιθανό σχηματισμό των Νιτρο-αρενίων μέσω αντιδράσεων από πρόδρομους ΠΑΥ στο περιβάλλον.. Επίσης, αυτές οι ενώσεις δεν είναι προϊόντα ηλεκτρονιόφιλης νίτρωσης των ΠΑΥ και γενικά δεν παρατηρούνται σε εκπομπές καύσεων.

Ο μηχανισμός που προτάθηκε (και αποδείχθηκε πειραματικά) για το σχηματισμό του 2-νιτροφλουρανθενίου περιλαμβάνει (I) προσβολή της πλευράς του ΠΑΥ με τη μεγαλύτερη ηλεκτρονιακή πυκνότητα (η 3-θέση προτιμάται στο φλουρανθένιο και η 1-θέση στο πυρένιο) από μια ρίζα OH και (II) προσθήκη του NO₂ σε όρθο (2-) θέση της υδροξυκυκλοεξαδιενυλ- ρίζας. (σχήμα 1.4.3.1)

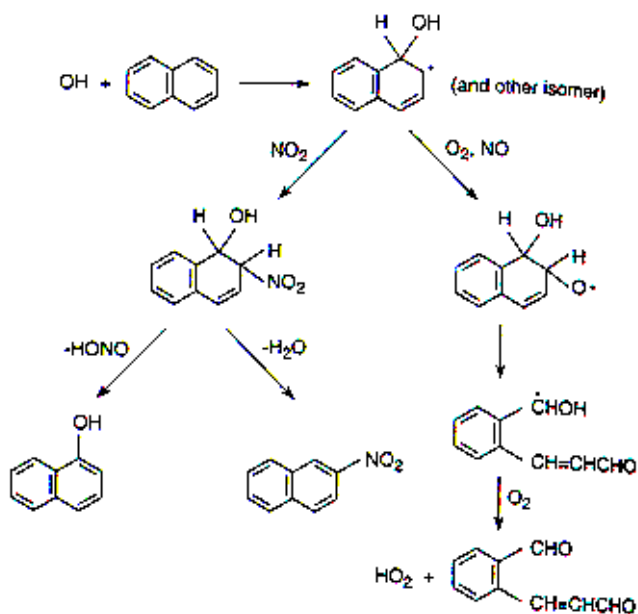


Σχήμα 1.4.3.1: Μηχανισμός οξείδωσης του φλουρανθενίου από ρίζες OH (Arey, 1998a)

Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι ανάλογα με τις αντιδράσεις της OH με απλά ΠΑΥ, το O₂ μπορεί να συναγωνιστεί το NO₂ στο δεύτερο στάδιο, όμως παρουσία επάρκειας NO₂, σχηματίζονται το 2-νιτροφλουρανθενιο και το 2-νιτροπυρένιο.

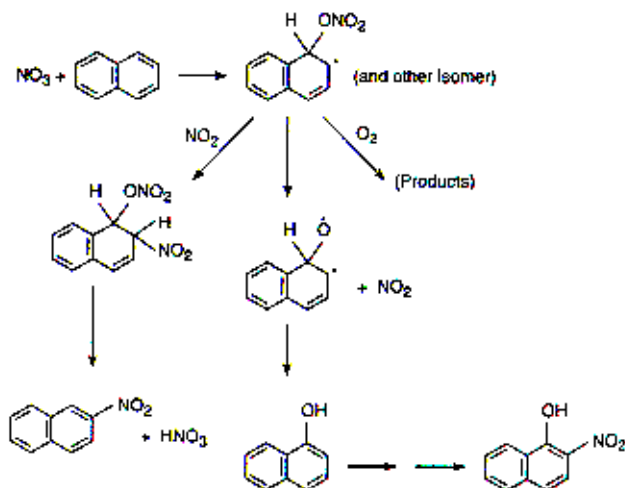
Στο σχήμα 10.38 βλέπουμε τον μηχανισμό που προτείνουν οι Sasaki et al, 1997

για την φωτοξείδωση του ναφθαλενίου κατά τη διάρκεια της **μέρας** (από OH), ενώ στο σχήμα 10.39 τον μηχανισμό προσβολής από ρίζα NO₃ κατά τη διάρκεια της **νύχτας**.



Σχήμα 1.4.3.2: Μηχανισμός οξείδωσης Ναφθαλενίου στον αέρια φάση από ρίζες OH (Sasaki et al, 1997)

Οι ερευνητές υποστηρίζουν ότι τόσο ο ημερήσιος μηχανισμός φωτοξείδωσης με ρίζες OH όσο και ο νυχτερινός μηχανισμός με ρίζες NO₃, για το ναφθαλένιο και τα

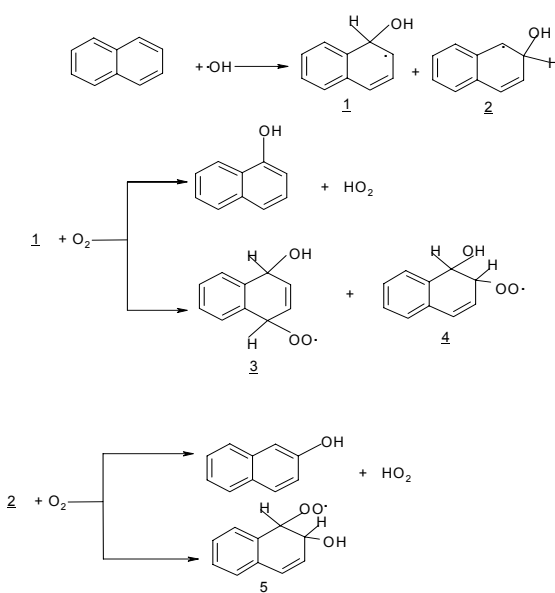


Σχήμα 1.4.3.3: Μηχανισμός αντίδρασης της ρίζας NO₃ με το Ναφθαλένιο στον αέρα (Sasaki et al, 1997)

μεθυλ-ναφθαλένια είναι **εξίσου σημαντικοί** σε μολυσμένες περιβαλλοντικές ατμόσφαιρες.

1.4.4 ΟΞΟ ΠΟΛΥΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Ο-ΠΑΥ παράγονται τόσο από αντιδράσεις των πρόδρομων πολυαρωματικών με όζον (Albeic-Juretic et al., 1990), όσο και από αντιδράσεις με ρίζες OH. Για το ναφθαλένιο ένας πιθανός μηχανισμός παρουσιάζεται στο σχήμα 1.3.4.1 (Bunge et al., 1997).



Σχήμα 1.3.4.1: Αρχικά στάδια αντίδρασης του ναφθαλενίου με ρίζες OH

Τα περισσότερο άφθονα ΠΑΥ που έχουν ταυτοποιηθεί σε ατμοσφαιρικά δείγματα είναι η 1,4 Ναφοκινόνη, ο 1,8 Ναφθαλεϊκός ανυδρίτης, η 1-ακεναφθενόνη, η Φενανθρεκινόνη, η 9-Φλουορενόνη, η Βένζο[α]πυρένιο-6,12-διόνη, η 6H-βένζο[cd]πυρένιο-6-όνη, και η 4H-κυκλοπέντα[dfc]φενανθρέν-4-όνη (Allen et al, 1997)

1.4.5 ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΑ ΟΞΕΑ

Πρόκειται για μια από τις σημαντικότερες κατηγορίες λιπιδίων των χερσαίων και θαλάσσιων οργανισμών, στους οποίους τα συναντάμε είτε ελεύθερα, είτε υπό την μορφή των εστέρων τους. Διακρίνουμε 4 κύριες κατηγορίες: τα κ-αλκανοϊκά οξέα, τα

ακόρεστα οξέα, τα α,ω-δικαρβοξυλικά οξέα και τα αλκυλο-υποκατεστημένα αλκανοϊκά οξέα. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν οι τρεις πρώτες κατηγορίες αλειφατικών οξέων.

1.4.5.1 κ-ΑΛΚΑΝΟΙΚΑ ΚΑΙ ΑΚΟΡΕΣΤΑ ΟΞΕΑ

Τα κ-αλκανοϊκά οξέα κ-C_{10:0} έως κ-C_{20:0}, με αφθονία των ομολόγων άρτιου αριθμού άνθρακα, βιοσυντίθεται από πλήθος ζωϊκών και φυτικών οργανισμών στο χερσαίο περιβάλλον (Albro 1976, Dowling 1976, Tulloch 1976), ενώ στο θαλάσσιο περιβάλλον βιοσυντίθενται από διάφορους πλαγκτονικούς και μικροβιακούς οργανισμούς (Weete 1976). Τα σημαντικότερα ομόλογα της σειράς αυτής είναι τα κ-C_{14:0} κ-C_{16:0} και κ-C_{18:0}.

Τα ομόλογα από κ-C_{21:0} έως κ-C_{30:0}, με σημαντικότερη αφθονία των ομολόγων άρτιου αριθμού ατόμων C, είναι χαρακτηριστική των χερσαίων φυτών (Eglinton and Hamilton 1967, Tulloch 1976).

Τα πιο συνηθισμένα μονοακόρεστα οξέα που έχουν ανιχνευθεί σε περιβαλλοντικά δείγματα είναι τα ομόλογα από κ-C_{12:1} έως κ-C_{24:1}, με σπουδαιότερα σε αφθονία ομόλογα τα κ-C_{16:1} και κ-C_{18:1}. Στο χερσαίο περιβάλλον τα μονοακόρεστα οξέα βιοσυντίθενται τόσο από χερσαία φυτά όσο και από μικροβιακούς οργανισμούς, καθώς και από ανώτερους ζωϊκούς οργανισμούς (Albro 1976, Dowling 1976, Tulloch 1976). Στο θαλάσσιο περιβάλλον τα οξέα αυτά βιοσυντίθενται από πλαγκτονικούς και μικροβιακούς οργανισμούς. (Weete 1976)

Τα πολυακόρεστα οξέα, με σπουδαιότερα τα C₂₀ και C₂₂ (κ-C_{20:4ω3}, κ-C_{20:5ω3}, κ-C_{22:6ω3}) και C₁₈ (κ-C_{18:2ω9,12}, κ-C_{18:3ω9,12,15}, κ-C_{18:4ω3}, κ-C_{18:5ω3}) βιοσυντίθενται στο θαλάσσιο περιβάλλον από πλαγκτονικούς οργανισμούς (Weete, 1976)

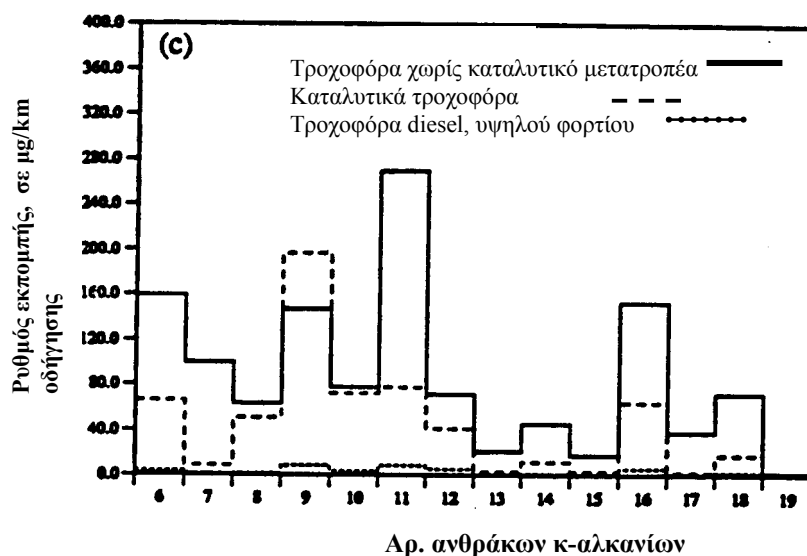
Είναι φανερό ότι οι πηγές των κ-αλκανοϊκών, των μονοακόρεστων και των πολυακόρεστων οξέων αλληλεπικαλύπτονται ως ένα βαθμό. Προκειμένου λοιπόν να είμαστε σε θέση να εκτιμήσουμε τη συνεισφορά των διαφορετικών πηγών προέλευσης (σε περιβαλλοντικά δείγματα) οφείλουμε να μελετήσουμε την κατανομή και την σχετική αφθονία των διαφόρων ομολόγων.

Παράλληλα, όμως, υπάρχουν και **ανθρωπογενείς πηγές** κ-αλκανοϊκών οξέων και κ-αλκενοϊκών οξέων, όπως για παράδειγμα προϊόντα απόσταξης πετρελαίου, όπως η βενζίνη, τα λιπαντικά και η diesel. Στον πίνακα 1.4.1 c φαίνονται η συνεισφορά σε κ-

αλκανοϊκά οξέα σωματιδιακής φάσης των εκπομπών από εξατμίσεις καταλυτικών, μη-καταλυτικών και φορτηγών μεγάλου φορτίου (Rogge et al, 1993). Τα καταλυτικά αυτοκίνητα εκπέμπουν περισσότερα από 600 $\mu\text{g}/\text{km}$ αλκανοϊκά οξέα, ~13 φορές το ποσό που εκπέμπουν τα μη καταλυτικά (αντίθετα με αυτά που συμβαίνουν για τα ΠΑΥ). Επιπλέον, τα φορτηγά υψηλού φορτίου εκπέμπουν περίπου τη διπλάσια ποσότητα ανά χιλιόμετρο κ-αλκανοϊκών οξέων σε σύγκριση με τα καταλυτικά αυτοκίνητα, ή 26 φορές περισσότερο από τα μη-καταλυτικά. Ο Simoneit (1986), δημοσίευσε μια παρόμοια σχέση συγκρίνοντας τις εκπομπές σε κ-αλκανοϊκά οξέα (C_{10} - C_{20}) μεταξύ μη-καταλυτικών και diesel τροχοφόρων. Η ολική σωματιδιακή μάζα που εκπέμπεται, είναι πολύ πλούσια σε κ-αλκανοϊκά οξέα ($34238 \mu\text{g}$ κ-αλκανοϊκά οξέα / g εκπομπής σωματιδιακών fine αερολυμάτων στα καταλυτικά αυτοκίνητα, έναντι $786 \mu\text{g}/\text{g}$ και $3033 \mu\text{g}/\text{g}$ στα φορτηγά που χρησιμοποιούν ως καύσιμη ύλη το diesel).

Αν εστιάσουμε σε ενώσεις τα: κ- C_6 , κ- C_9 , κ- C_{11} , κ- C_{16} , είναι τα πιο άφθονα οργανικά οξέα που εκπέμπονται και από τα τρία είδη μηχανών. Ο Kawamura μελέτησε τις εκπομπές από τις εξατμίσεις αυτοκινήτων, από φρέσκο λάδι μηχανής και από χρησιμοποιημένο λάδι μηχανής σε χαμηλού μοριακού βάρους αλειφατικά οργανικά οξέα, από το C_1 έως C_{10} . Τα πιο άφθονα κ-αλκανοϊκά οξέα που βρέθηκαν στις εξατμίσεις τροχοφόρων ήταν τα κ- C_1 έως κ- C_3 , τα οποία βρισκόταν αποκλειστικά στην **αέρια φάση**. Το χρησιμοποιούμενο λάδι μηχανής, συγκρινόμενο με το νέο λάδι μηχανής, περιείχε αυξημένες συγκεντρώσεις φορμικού(κ- C_1) και οξικού οξέος(κ- C_2). Επειδή στο λάδι μηχανής δεν βρέθηκαν καθόλου κ-αλκανοϊκά οξέα από το C_5 έως C_{10} και δεν υπάρχει κάποια ένδειξη ότι τα οξέα αυτά περιέχονται στα καύσιμα που χρησιμοποιούνται, έχει προταθεί ότι τα υψηλότερα οξέα από το C_6 έως C_{22} τα οποία μετράμε στις εξατμίσεις των τροχοφόρων σχηματίζονται κατά τις διαδικασίες καύσης (Dryer F. L. et al., 1990) και /ή κατά σε διεργασίες καταλυτικής οξειδωσης (Laresgoiti A. et al., 1977). **Με δεδομένο τους σχετικά υψηλούς ρυθμούς εκπομπής οργανικών οξέων από τα καταλυτικά αυτοκίνητα σε σχέση με τα μη-καταλυτικά, είναι πιθανό ότι η παρουσία του καταλυτικού συστήματος ευνοεί το σχηματισμό οργανικών οξέων.**

Παράλληλα ένα ακόρεστο οξύ, το **ολειϊκό (C_{18:1})**, έχει ανιχνευθεί σε όλες τις εκπομπές των τροχοφόρων. Οι ρυθμοί εκπομπής είναι γενικά μικροί και αυξάνονται για τα καταλυτικά αυτοκίνητα ~4 φορές, συγκρινόμενα με τα μη καταλυτικά. Ο ρυθμός εκπομπής για τα τροχοφόρα που διαθέτουν μηχανή diesel είναι ~7 φορές μεγαλύτερος από τα μη καταλυτικά. Δεδομένου ότι τα καύσιμα, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, δεν περιέχουν ενώσεις ίσες ή μεγαλύτερες από το C₁₀, συνεπώς το ολεϊκό οξύ προκύπτει σε κάποιο στάδιο καύσης, συμπεριλαμβανομένου την επεξεργασία των συστατικών των λιπαντικών.



Πίνακας 1.4.5.1c: η συνεισφορά σε κ-αλκανοϊκά οξέα σωματιδιακής φάσης των εκπομπών από εξαμίσεις καταλυτικών, μη-καταλυτικών και φορτηγών μεγάλου φορτίου (Rogge, 1993).

1.4.5.2 ΟΞΟ ΟΞΕΑ ΚΑΙ α,ω- ΔΙΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΑ ΟΞΕΑ

Τα όξο οξέα και διοξέα C₆-C₁₂ έχουν ανιχνευτεί τόσο στην ατμόσφαιρα αστικών, όσο και απομακρυσμένων από ανθρωπογενείς δραστηριότητες περιοχών (Kawamura and Gagosian 1987, Stephanou 1992, Stephanou and Stratigakis 1993, Gogou et all 1994, Gogou et all 1996)

Για την ατμόσφαιρα αστικών περιοχών, ως πιθανός μηχανισμός για την παραγωγή C₅ και C₆ έχει προταθεί η φωτοξείδωση κυκλικών ολεφινών (Hatakeyama et al, 1985)

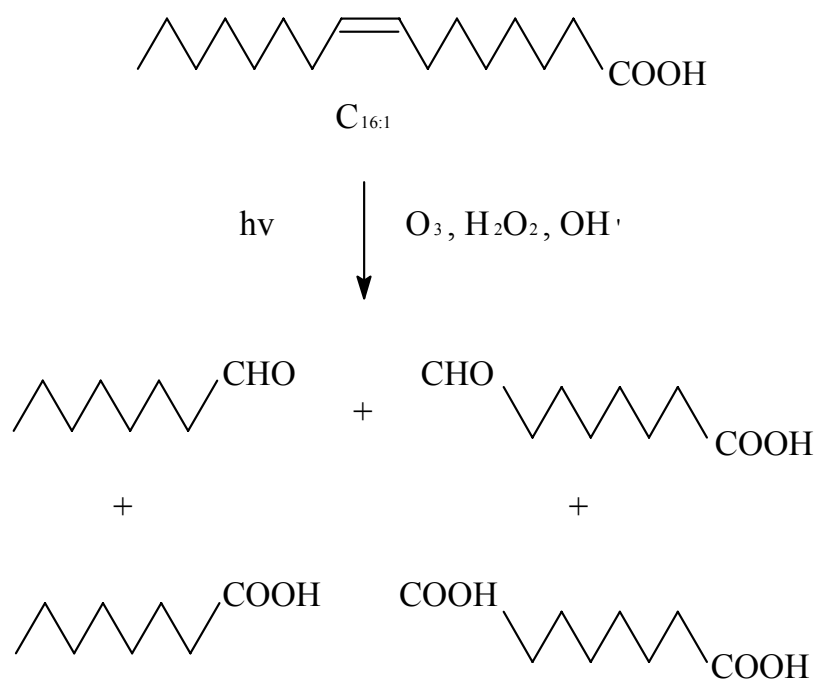
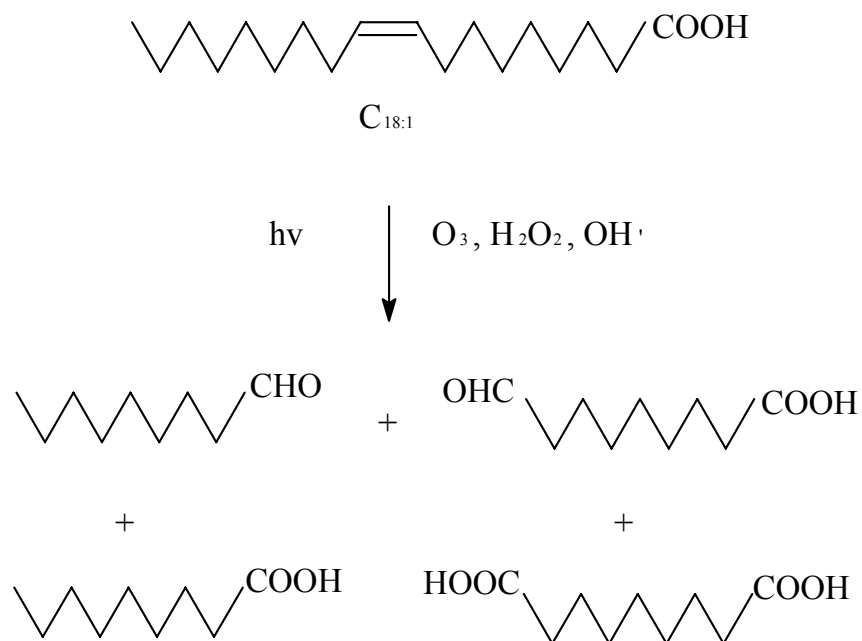
Η παρουσία σε μεγάλη αφθονία των ομολόγων C₉ και C₈ σε συνδυασμό με τις

πολύ μικρές συγκεντρώσεις ή και την απουσία των κ-αλκενοϊκών λιπαρών οξέων βιογενούς προέλευσης, όπως του ολεϊκού ($C_{18:1}$) του λινολεϊκού ($C_{18:2}$) και του παλμιτικού ($C_{16:1}$), οδήγησε στην πρόταση του μηχανισμού της φωτοξειδωσης στην ατμόσφαιρα των ακόρεστων λιπαρών οξέων προς όξο-οξέα και διοξέα (Stephanou and Stratigakis 1993).

Μελέτες που έγιναν από τους Kawamura και Kaplan (1987) ανίχνευσαν δικαυβοξυλικά οξέα στις εξατμίσεις των αυτοκινήτων με μηχανή diesel και βενζίνης. Συγκεκριμένα όλα τα οξέα από το οξαλικό (C_2) μέχρι το σεβακικό (C_{10}) ήταν παρόντα στις εκπομπές και των δύο ειδών.

Στη μελέτη των Rogge και των συνεργατών του (1993) μελετήθηκαν οι εκπομπές σε **σωματιδιακή φάση** στα τρία είδη τροχοφόρων (καταλυτικών, μη-καταλυτικών, diesel) και έγινε έλεγχος για την ανίχνευση 11 δικαυβοξυλικών οξέων (C_3 - C_{10}) τα οποία είχαν ανιχνευθεί σε άλλη μελέτη (Rogge et al, 1993) στην ατμόσφαιρα του Λος Άντζελες. Κανένα από τα δικαυβοξυλικά αυτά οξέα δεν βρέθηκε στην σωματιδιακή φάση (fine σωματιδίων) των εκπομπών. Πρόδρομες ενώσεις όπως οι κυκλικές ολεφίνες εκπέμπονται από τις εξατμίσεις των τροχοφόρων, οι οποίες σε περιβαλλοντικές συνθήκες είναι σε αέρια φάση. Προφανώς επακολουθούν διαδοχικά οξειδώσεις (π.χ. O_3), οδηγώντας στα δικαυβοξυλικά οξέα. Μπορεί να υπάρχουν και άλλες ενώσεις σε σωματιδιακή φάση στις εκπομπές των αυτοκινήτων (π.χ. διαλδεύδες) οι οποίες σχηματίζουν δικαυβοξυλικά οξέα στην ατμόσφαιρα.

Όσο για τα δικαυβοξυλικά που κυμαίνονται από C_{18} - C_{28} (με μέγιστο στο C_{26} ομόλογο), έχουν προσδιοριστεί σε σωματίδια της ατμόσφαιρας απομακρυσμένων θαλάσσιων περιοχών, όπως του Αρκτικού Ωκεανού, όπου θεωρείται ότι μεταφέρονται από χερσαία εδάφη και από τους προστατευτικούς κηρούς των φυτών (Kawamura and Gagosian 1990, Kawamura et al, 1996)



Σχήμα 1.4.5.2 : Προτεινόμενη πορεία για την φωτοξειδωτική παραγωγή των ω-όξο-καρβοξυλικών οξέων (C_9 , C_8) και των α,ω δικαρβοξυλικών οξέων από τα μονοακόρεστα καρβοξυλικά οξέα

2. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

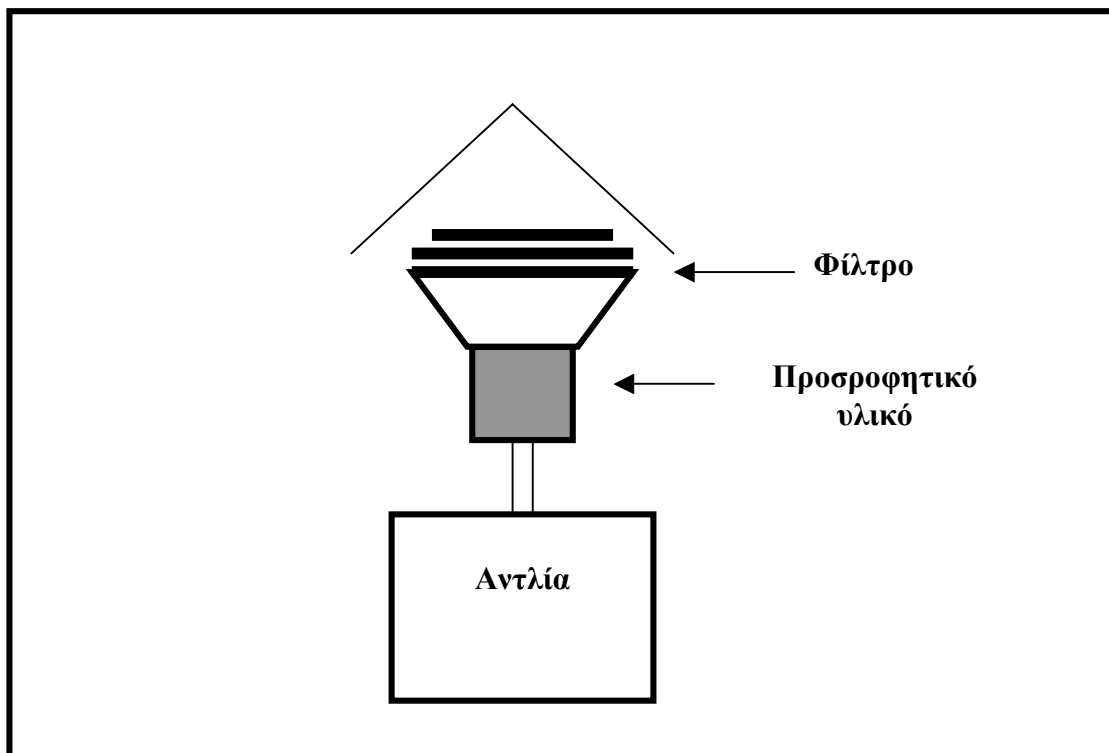
Προκειμένου να μετρήσουμε τις συγκεντρώσεις των οργανικών ενώσεων στον αέρα, δεδομένου ότι είναι πολύ χαμηλές (ppbv ή ppbv) είναι κατανοητό ότι η **προσυγκέντρωση του δείγματος** είναι απαραίτητη, παρουσιάζει όμως αρκετά προβλήματα. Ο τρόπος συλλογής των δειγμάτων είναι στάδιο **καθοριστικό** για τον μετέπειτα **σωστό προσδιορισμό** των ενώσεων και την εξαγωγή ορθών αποτελεσμάτων.

2.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΤΕΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΟΥΣ

Για τη συλλογή της αέριας και της σωματιδιακής φάσης των οργανικών αερολυμάτων υπάρχει μια ποικιλία δειγματοληπτικών τεχνικών. Υπάρχουν δυο κύριες κατηγορίες: οι δειγματοληψίες υψηλού όγκου και οι δειγματοληψίες χαμηλού όγκου, ανάλογα με την ταχύτητα του αέρα. Η ροή για τις υψηλού όγκου κυμαίνεται από 0,5 έως 1,3 m³/min, ενώ η χαμηλού όγκου έχει ροή από 10 ως 50 lt/min. Στην συγκεκριμένη μελέτη χρησιμοποιήθηκε αντλία χαμηλού όγκου.

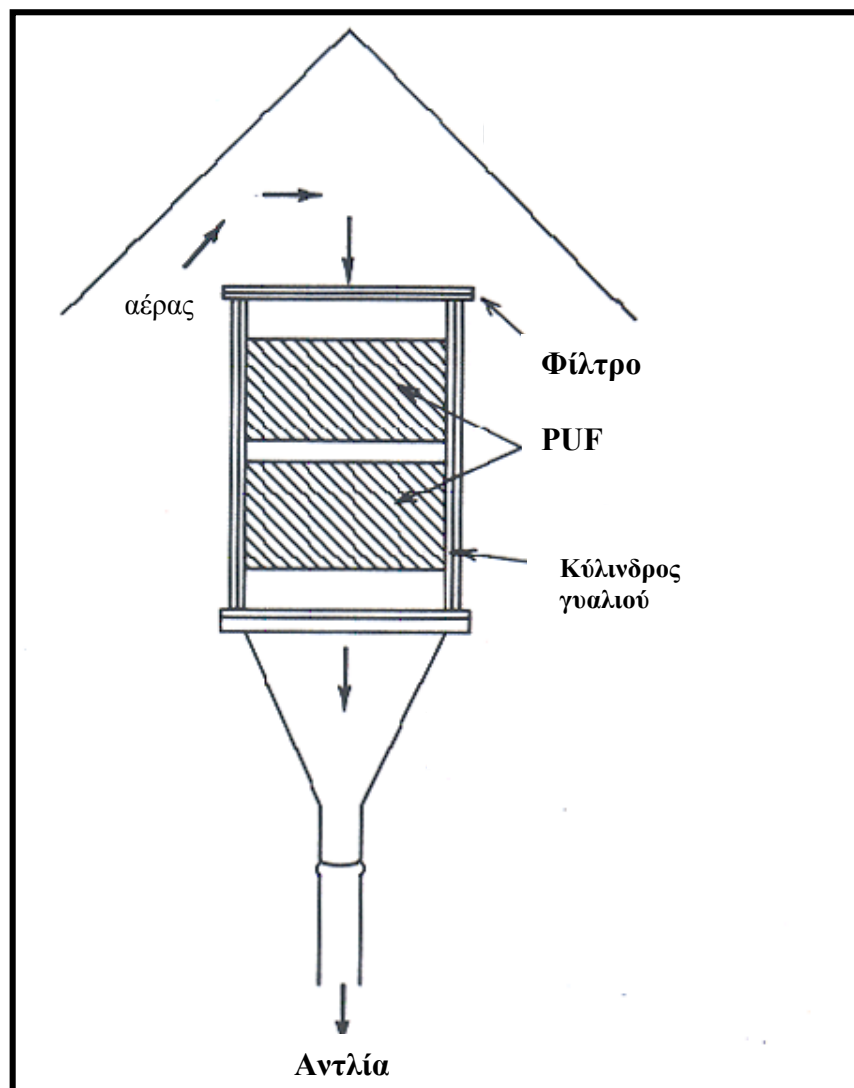
Δύο είναι οι κύριοι τύποι δειγματοληπτών υψηλού όγκου ανάλογα με τη σειρά που συλλέγεται η σωματιδιακή και η αέρια φάση. Η πρώτη δειγματοληπτική διάταξη είναι η **κλασσική** η οποία εφαρμόζεται εκτεταμένα μέχρι σήμερα, περιλαμβάνει διέλευση του αέρα από κατάλληλα προετοιμασμένο **φίλτρο** (υάλου (GFF), χαλαζία (quartz) ή teflon (TF)) όπου προσροφάται η **σωματιδιακή φάση**. Ακολούθως ο αέρας διέρχεται μέσα από ένα **προσροφητικό υλικό** (παγίδα πολουρεθάνης (PUF) ή Tenax ή XAD), όπου συλλέγεται η **αέρια φάση**.

Μελέτες που έγιναν μεταξύ διαφορετικών τύπων φίλτρων (Grosjean D., 1983) για την αποτελεσματικότερη συλλογή της **σωματιδιακής φάσης** των Π.Α.Υ. έδειξαν ότι δεν υπάρχουν σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ των φίλτρων από ίνες υάλου (glass fiber) και χαλαζία (quartz fiber), φίλτρων από Teflon (teflon) και φίλτρων που έχουν επικάλυψη από Teflon (teflon coated). Ο δειγματολήπτης που περιγράψαμε παραπάνω φαίνεται στην παρακάτω εικόνα:



Σχήμα 2.1 . Σχεδιάγραμμα του δειγματολήπτη υψηλού όγκου για τη συλλογή αέριας και σωματιδιακής φάσης

Ένα τέτοιο σύστημα εικονίζεται και στο παρακάτω σχήμα 2.1.2 στο οποίο υπάρχουν δύο συνεχόμενα PUF για την αποτελεσματικότερη συλλογή της αέριας φάσης (Thrane and Mikalsen, 1981).

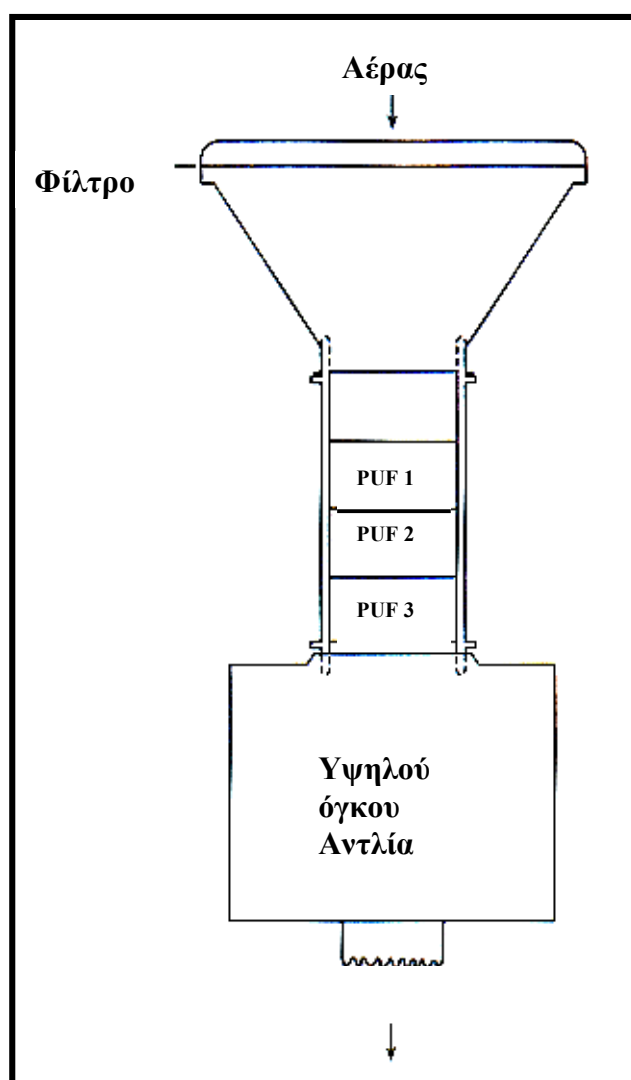


Σχήμα 2.1.2 : Σχηματικό διάγραμμα ενός δειγματολήπτη για τον καθορισμό αέριας/σωματιδιακής κατανομής

Όμοιος είναι και ο δειγματολήπτης που εικονίζεται στο **σχήμα 2.1.3**. Οι ενώσεις που βρίσκονται σε σωματιδιακή φάση συλλέγονται πάνω σε φίλτρο Teflon διαποτισμένο με ίνες υάλου (Teflon Impregnated Glass Fiber Filter, TIGF), το λεγόμενο "**Hi- Vol Filter**", ενώ οι ενώσεις που βρίσκονται στην αέρια παγιδεύονται σε τρεις παγίδες πολουρεθάνης (PUF) οι οποίες βρίσκονται σε σειρά κάτω από το TIGF. (Atkinson et al, 1988; Arey et al, 1989a; Sasaki et al, 1995). Οι παγίδες αυτές σκοπό έχουν να υπολογίσουν το λεγόμενο "**break through**", δηλαδή το ποσοστό των ΠΑΥ που βρίσκονται σε αέρια φάση, και **δεν** συγκρατούνται στο πρώτο PUF, οπότε με αυτό

τον τρόπο δειγματοληψίας μπορεί να προσδιοριστεί και ποιο μήκος PUF επαρκεί ώστε να συλλεχθεί το μεγαλύτερο ποσοστό ενώσεων, σε δεδομένες συνθήκες ροής κ.λ.π.

Όμως η ταυτόχρονη δειγματοληψία και των δύο φάσεων -σωματιδιακής και αέριας- έχει ως συνέπεια την εμφάνιση πολλών σοβαρών προβλημάτων, τα οποία οδηγούν σε μη ακριβή υπολογισμό των συγκεντρώσεων, και την εξαγωγή λάθος κατανομών και συνεπώς λάθος συμπερασμάτων. Η μελέτη αυτών των σφαλμάτων έχει διαπιστωθεί τόσο θεωρητικά όσο και πειραματικά (Peters J. and Seifert B., 1980), (Zhang X.Q. and McMurry, 1987; Knecht U. and Weitowitz H.J., 1988; Turpin B.



σχήμα 2.1.3

et.al,1994). Τα προβλήματα της προαναφερθείσας τεχνικής είναι:

- **Αρνητικό σφάλμα.** Λόγω της διαφορετικής πίεσης που αναπτύσσεται κατά μήκος του φίλτρου, κάποιες οργανικές ενώσεις εκρροφόνται από την σωματιδιακή φάση (**Volatilization Losses**, αναλύεται στην παράγραφο 2.2). Σ'αυτή την περίπτωση η

συγκέντρωση της **σωματιδιακής φάσης υποεκτιμάται** και ονομάζεται **αρνητικό σφάλμα**. Από παράλληλες δειγματοληψίες που έγιναν σε περιοχή βρέθηκε ότι η επίδραση αρνητικού σφάλματος κυμαίνεται από **40-80%** (Benneth et al, 1994).

- **Θετικό σφάλμα**. Ποσότητες της αέριας φάσης είναι δυνατόν να προσροφηθούν και να συγκρατηθούν τόσο από σωματίδια όσο και από το υλικό του φίλτρου, όταν διέρχονται μέσα από αυτό, με αποτέλεσμα την αύξηση των συγκεντρώσεων της σωματιδιακής φάσης, το οποίο ονομάζεται **θετικό σφάλμα**. Παρατηρήθηκε ότι κατά τη συλλογή δειγμάτων με αντλία υψηλού όγκου η συνεισφορά του θετικού σφάλματος είναι **~10-15%** (Benneth et al, 1994), ποσοστό που πρέπει να είναι υψηλότερο δεδομένου ότι η παραπάνω τιμή συμπεριλαμβάνει την συνεισφορά του αρνητικού σφάλματος. Εδώ πρέπει να αναφερθεί ότι το φαινόμενο της προσρόφησης είναι πολύ εντονότερο στα φίλτρα από ίνες υάλου (GFF) απ' ότι στα φίλτρα μεμβράνης Teflon (TMF), για ενώσεις ΠΑΥ. (Hart K. M και Pankow J. F, 1994)
- Το φίλτρο είναι απ'ευθείας εκτεθειμένο στον εμπλουτισμένο ατμοσφαιρικό αέρα, ο οποίος περιέχει και χημικά δραστικές ενώσεις όπως όζον. Οι ενώσεις αυτές διέρχονται μέσα από το φίλτρο και την παγίδα, όπου βρίσκουν την κατάλληλη επιφάνεια για να προκαλέσουν αντιδράσεις οξειδωσης. Αυτό έχει ως συνέπεια την μείωση των συγκεντρώσεων των ενώσεων που πραγματικά υπάρχουν στο περιβάλλον και τη δημιουργία πάνω στο φίλτρο και το PUF ενώσεων οι οποίες δεν προϋπήρχαν στην ατμόσφαιρα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η **οξειδωση των ΠΑΥ** από το όζον, ιδιαίτερα κατά την διάρκεια της ημέρας όπου ορισμένοι ΠΑΥ είναι ιδιαίτερα ευαίσθητοι σε φωτοξειδωτικές διαδικασίες και η δημιουργία Όξο-ΠΑΥ- ενώσεις σημαντικές εξαιτίας της μεταλλαξιόγόνους δράσης τους (Nielsen T.,1988).

Λόγω των προαναφερθέντων μειονεκτημάτων, οι επιστήμονες ανέπτυξαν μια **νέα σειρά δειγματοληπτών** που προβλέπουν **πρώτα τη συλλογή της αέριας και μετά της σωματιδιακής φάσης** (Koutrakis P. et al, 1993; Koutrakis et al,1993). Η συλλογή της αέριας φάσης πραγματοποιείται με την διέλευση του αέρα από **σωλήνες απογυμνώσεως** (denuders) που είναι εμποτισμένοι με κατάλληλο διάλυμα ή κατασκευασμένοι από προσροφητικό υλικό. Η ροή του αέρα είναι τέτοια που να εμποδίζει την εναπόθεση σωματιδίων πάνω στους σωλήνες αν και παρατηρήθηκε ότι τελικά υπάρχουν αποκλίσεις της τάξεως του 5% για σωματίδια από 0,5-0,75 μm

διάμετρο. Μετά το φίλτρο τοποθετείται αντίστοιχη παγίδα που συλλέγει τις ενώσεις που έχουν διαφύγει από την σωματιδιακή φάση (**Volatilization Losses**). Τα δύο μεγάλα πλεονεκτήματα αυτή της τεχνικής είναι ότι **εξαλείφονται τα προβλήματα** που σχετίζονται:

1. με την **εκρόφιση** σωματιδιακής φάσης από το φίλτρο (**αρνητικό σφάλμα**), διότι έχουμε τη δυνατότητα να μετρήσουμε τις απώλειες λόγω εξάτμισης με ακρίβεια συλλέγοντας τις σε ένα προσροφητικό υλικό πίσω από το φίλτρο και
2. την **προσρόφιση** ενώσεων της αέριας φάσης πάνω στο φίλτρο. Δηλαδή **δεν υφίσταται θετικό σφάλμα**, οπότε και είμαστε σε θέση να προσδιορίσουμε με ακρίβεια τη σωματιδιακή φάση.

Παράλληλη δειγματοληψία με ένα 2^ο δειγματολήπτη όπου απουσιάζει ο σωλήνας απογυμνώσεως έχει ως αποτέλεσμα τη συλλογή του συνόλου της αέριας και σωματιδιακής φάσης, οπότε η διαφορά των δύο μπορεί να μας δώσει την ποσότητα της αέριας φάσης.

Η δεύτερη αυτή τεχνική δειγματοληψίας, βρίσκεται ακόμα σε πειραματικό στάδιο. Τα **προβλήματα** της τεχνικής αυτής σε ορισμένες περιπτώσεις είναι:

- Η μερική συλλογή της αέριας φάσης από τον απογυμνωτή. Έτσι για ενώσεις που βρίσκονται σχεδόν αποκλειστικά στην αέρια φάση (σε υψηλές θερμοκρασίες), όπως το Ναφθαλένιο, το Ακεναφθένιο και το Φλοουρένιο, ακόμα και αν διαφύγει ένα μικρό ποσοστό από τον απογυμνωτή (π.χ. 0,5-2%) θα οδηγήσει σε υπερεκτίμηση της σωματιδιακής φάσης.
- Η παγίδευση ενώσεων σωματιδιακής φάσης πάνω στον απογυμνωτή
- Το ότι δεν υπάρχει δυνατότητα απευθείας υπολογισμού των συγκεντρώσεων στην αέρια φάση αναλύοντας το περιεχόμενο του απογυμνωτή, είτε επειδή μπορεί να υπάρχει μόλυνση από τα υλικά πλήρωσης αλλά και συγκόλλησης του απογυμνωτή (Coutant et al, 1988), είτε εξαιτίας της δυσκολίας στην απορρόφιση των προς ανάλυση ενώσεων οι οποίες έχουν προσροφηθεί στο υλικό πλήρωσης του απογυμνωτή (Eatough et al, 1993). Πρόσφατα χρησιμοποιήθηκε απογυμνωτής διάχυσης, με υλικό επικάλυψης μια στατική φάση αέριας χρωματογραφίας με μη πολικές ενώσεις, για τον απευθείας υπολογισμό των οργανικών ημιπτητικών ενώσεων που βρίσκονται στην αέρια φάση (Krieger and Hites, 1992, 1994).

Ομοίως ο Gundel A.L. και οι συνεργάτες του το 1995 πραγματοποίησαν μελέτη

για την ανάπτυξη ενός δειγματολήπτη (Integrated Organic Vapor/Particle Sampler, IOVPS), ο οποίος διαθέτει απογυμνωτή αέριας φάσης και επιτρέπει τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων στην σωματιδιακή αλλά και στην αέρια φάση. Η μελέτη αυτή βασίζεται στη χρήση αυτού του απογυμνωτή, ο οποίος έχει ως υλικό επικάλυψης μια προσροφητική ρητίνη: XAD-4, όπου προσροφάται η αέρια φάση πριν από τη διέλευση του αέρα διαμέσου του φίλτρου. Ένα δεύτερο φίλτρο ή άλλο προσροφητικό υλικό ή ένας δεύτερος απογυμνωτής, τοποθετείται μετά το φίλτρο προκειμένου να συλλέξει τις ενώσεις που εξατμίζονται από τη σωματιδιακή φάση του φίλτρου (εξαιτίας της διαφοράς πίεσης κατά μήκος του φίλτρου) και μεταβαίνουν στην αέρια φάση (Volatilization Losses ή "Blow off"). Οι συγκεντρώσεις των ενώσεων υπολογίζονται μετά από χωριστή ανάλυση των εκλουσμάτων του απογυμνωτή και των φίλτρων.

Το XAD-4 επιλέχθηκε ως προσροφητικό για να χρησιμοποιηθεί στον απογυμνωτή, όχι μόνο γιατί είχε ήδη χρησιμοποιηθεί σε δειγματοληψίες ΠΑΥ σε εσωτερικό χώρο, αλλά κυρίως εξαιτίας της μεγάλης δραστικής επιφάνειάς του ($725 \text{ m}^2/\text{gr}$). Σύμφωνα με τους μελετητές (Coundel et al) επειδή τα συμπολυμερή πολυστυρενίου-διβινυλοβενζολίου όπως τα XAD-2 και XAD-4 έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί για τη συλλογή εντομοκτόνων (Kaupp and Umlauf, 1992), διοξινών (Wagel et al., 1989, Lebel et al., 1990), Πολυχλωριωμένων Διφαινυλίων (Wagel et al., 1989, Kaupp and Umlauf, 1992) και άλλων οργανικών ενώσεων (Levin et al, 1988), η χρήση του IOVPS δειγματολήπτη μπορεί να είναι επιτυχημένη και σε άλλες εφαρμογές όπου απαιτείται ακριβής προσδιορισμός της κατανομής αέριας-σωματιδιακής φάσης. Παράλληλα, όμως και άλλα προσροφητικά εκτός από το XAD-4, όπως το Tenax-GC, για παράδειγμα, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως υλικό επικάλυψης για τον απογυμνωτή του IOVPS και να χρησιμοποιηθούν για δειγματοληψία ΠΑΥ και εντομοκτόνων. Εξαιτίας της θερμικής σταθερότητάς του, το Tenax-GC θα μπορούσε πιθανόν να χρησιμοποιηθεί σε μια μικρογραφία IOVPS του οποίου ο απογυμνωτής να είναι προσαρμοσμένος στην είσοδο εισαγωγής ενός αέριου χρωματογράφου για θερμική απορρόφηση.

Παρόλ 'αυτά, όσο αφορά τον δειγματολήπτη IOVPS με απογυμνωτή (XAD-4) ο Coundel και οι συνεργάτες του τονίζουν ότι οι απώλειες λόγω εξάτμισης των ενώσεων που βρίσκονται σε σωματιδιακή μορφή (Volatilization Losses) είναι πιθανές όταν ο δειγματολήπτης λειτουργεί σε υψηλές επιφανειακές ταχύτητες, οδηγώντας έτσι σε

υποεκτίμηση της σωματιδιακής φάσης, γι'αυτό θα πρέπει να χρησιμοποιείται άλλος ένας απογυμνωτής ή κάποιο προσροφητικό υλικό μετά από το φίλτρο που συλλέγει την σωματιδιακή φάση.

Ο δειγματολήπτης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία ανήκει στην δεύτερη κατηγορία και θα περιγραφεί εκτεταμένα στην παράγραφο 2.3. Η αποτελεσματικότητα της συλλογής του απογυμνωτή έχει εκτιμηθεί χρησιμοποιώντας διάφορες οργανικές ενώσεις με διαφορετικές τάσεις ατμών, συντελεστές διάχυσης και πολικότητες (Koutrakis et al., 1998). Τα αποτελέσματα αυτών των πειραμάτων έδειξαν ότι, για τις υπό εξέταση οργανικές ενώσεις (από το ναφθαλένιο μέχρι το πυρένιο), ο απογυμνωτής διαθέτει **πολύ υψηλή αποτελεσματικότητα συλλογής** καθώς και επαρκή χωρητικότητα σε περιβαλλοντικές αλλά και υψηλότερες σχετικές υγρασίες (υγρασίες:85-92%).

Στην επόμενη παράγραφο θα αναλυθεί εκτενέστερα το φαινόμενο των απωλειών λόγω πτητικότητας (Volatilization Losses), η μελέτη του οποίου, σε συνάρτηση με τη μελέτη του φαινομένου της εκρόφησης οδήγησαν στην αναγκαιότητα της κατασκευής των απογυμνωτών αέριας φάσης.

2.2 ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΩΝ ΑΠΩΛΕΙΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΦΑΣΗΣ ΛΟΓΩ ΠΗΤΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ (VOLATILIZATION LOSSES)

Οι απώλειες λόγω πτητικότητας από ένα φίλτρο, φαινόμενο το οποίο καλείται συχνά και ως "blow off", οφείλεται σε δυο διαφορετικούς μηχανισμούς.

1^{ος} μηχανισμός. Εξαιτίας της διαφοράς πίεσης που υπάρχει κατά μήκος του φίλτρου, η οποία είναι μεγαλύτερη πίσω από το φίλτρο (διότι εκεί υπάρχει η αντλία η οποία "τραβάει" τον αέρα), οι ενώσεις οι οποίες στο περιβάλλον βρίσκονται σε σωματιδιακή φάση, καθώς διέρχονται από το φίλτρο μεταβαίνουν στην αέρια φάση και διαφεύγουν από αυτό, με αποτέλεσμα στο προσροφητικό υλικό που τοποθετείται πίσω από το φίλτρο να συλλέγεται η αέρια φάση που προϋπήρχε στο περιβάλλον ως αέρια αλλά και η αέρια φάση η οποία προέρχεται από εξάτμιση της σωματιδιακής. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα την υποεκτίμηση της σωματιδιακής φάσης και την υπερεκτίμηση της αέριας φάσης (όταν αυτή συλλέγεται μετά από το φίλτρο). Έτσι στην εξίσωση με τον συντελεστή κατανομής K_p (1.2.1), υποεκτιμάται ο παράγοντας F και υπερεκτιμάται ο

παράγοντας A.

2^{ος} μηχανισμός. Η εξάτμιση των ενώσεων κατά τη διάρκεια μιας δειγματοληψίας μπορεί να συμβεί εάν τα **επίπεδα ρύπανσης μειωθούν** είτε εάν η **θερμοκρασία αυξηθεί**. Αυτές οι αλλαγές έχουν ως αποτέλεσμα την μετατόπιση της ισορροπίας και την εξάτμιση των ενώσεων από την σωματιδιακή προς την αέρια φάση, προκειμένου να αποκατασταθεί η ισορροπία. Διότι όταν τα επίπεδα ρύπανσης μειώνονται αυτό σημαίνει ότι καθαρότερος αέρας περνάει μέσα από το φίλτρο (ο οποίος έχει μειωμένες συγκεντρώσεις αέριας και σωματιδιακής φάσης ρυπαντικών ενώσεων), οπότε οι ενώσεις που έχουν συλλεχθεί στο φίλτρο εκροφόνται από αυτό προσπαθώντας να αποκαταστήσουν την ισορροπία. Με αυτό τον τρόπο, όπως και πριν, υποεκτιμάται ο παράγοντας F και υπερεκτιμάται ο παράγοντας A. Έχει αποδειχθεί επανειλημμένα ότι περνώντας καθαρό αέρα αζώτου διάμεσου φίλτρων (πάνω στα οποία υπάρχει σωματιδιακή φάση), παρατηρείται εξάτμιση των ενώσεων προς την αέρια φάση. (Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι κατά τη διάρκεια μιας δειγματοληψίας είναι επίσης πιθανό η θερμοκρασία να μειωθεί ή οι συγκεντρώσεις να αυξηθούν, προκαλώντας μετατόπιση της ισορροπίας, προς όφελος αυτή τη φορά της σωματιδιακής φάση, οπότε σε αυτή την περίπτωση υπερεκτιμάται η σωματιδιακή φάση και υποεκτιμάται η αέρια)

Η υπόθεση της ύπαρξης απωλειών της σωματιδιακής φάσης λόγω εξάτμισης (Volatilization Losses) έχει προταθεί από διάφορους μελετητές τα τελευταία χρόνια. Από αρκετά νωρίς, ο Commins (1962) και ο Rondia (1965) παρατήρησαν μεγάλες απώλειες των ΠΑΥ από δείγματα αερολυμάτων, τα οποία φυλάσσονταν σε υψηλές θερμοκρασίες ή εκτέθηκαν σε όγκο καθαρού (από σωματίδια) αέρα. Οι De Wiest και Rondia το 1976, δημοσίευσαν ότι οι συγκεντρώσεις του Βένζο[α]πυρενίου -σε δείγματα τα οποία ελήφθησαν ταυτόχρονα- μειώνονταν συστηματικά, όταν ο δειγματολήπτης που συνέλεγε την σωματιδιακή φάση βρισκόταν σε υψηλές θερμοκρασίες. Ανάλογες παρατηρήσεις έκαναν ο Della Fiorentina και οι συνεργάτες του το 1975 για τους αλειφατικούς Υδρογονάνθρακες με σημείο βρασμού πάνω από 300⁰C. Οι De Wiest και Della Fiorentina, το 1975, μελέτησαν μια μέθοδο διόρθωσης για τα -αλκάνια, χρησιμοποιώντας ταυτόχρονες δειγματοληπτικές μονάδες, οι οποίες λειτουργούσαν σε δύο διαφορετικές ταχύτητες ροής.

Όμως από όλες αυτές τις έρευνες δεν ήταν φανερό αν οι παρατηρούμενες απώλειες των ενώσεων από τη σωματιδιακή φάση που είχε συλλεχθεί οφείλονταν ολοκληρωτικά ή κατά ένα μέρος σε ένα **φαινόμενο εξάτμισης** ή σε κάποιες **χημικές**

μετατροπές. Είναι πολύ καλά γνωστό ότι αρκετές ρυπαντικές ενώσεις, πχ. μερικά ΠΑΥ, υφίστανται εύκολα ετερογενείς χημικές μετατροπές κάτω από προσομοιωμένες ατμοσφαιρικές δειγματοληπτικές συνθήκες, με συστατικά της αέριας φάσης, όπως O₃ και NO₂ (Pitts et al, 1978).

Μονάχα μερικοί ερευνητές πραγματικά απέδειξαν την ύπαρξη αέριας φάσης μετά από τη συσκευή συλλογής της σωματιδιακής (Eichmann et al., 1979, Thrane and Mikalsen, 1981). Κάποιες συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν μετά από το φίλτρο βρέθηκαν τόσο υψηλές, όπου άρχισε να αμφισβητείται σοβαρά η χρησιμότητα των τεχνικών δειγματοληψίας υψηλού όγκου. Παρόλ' αυτά δεν έγινε καμία προσπάθεια να υπολογιστεί αυτό το σφάλμα δειγματοληψίας (Volatilization Losses) και να διαχωριστεί η πραγματική αέρια φάση από την αέρια φάση που προέρχονταν από εξάτμιση της σωματιδιακής, μέχρι το 1984 (Van Vaeck et al.).

Ο Van Vaeck και οι συνεργάτες του, το 1984, έκαναν μια πρώτη εκτίμηση των απωλειών από τη σωματιδιακή φάση λόγω εξάτμισης. Προκειμένου να προσδιορίσουν τις απώλειες αυτές χρησιμοποίησαν κάποιους παράλληλους δειγματολήπτες, χωρίς όμως να κάνουν χρήση κάποιου απογυμνωτή αέριας φάσης (η τεχνολογία των απογυμνωτών έχει αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια), αυτό είχε ως αποτέλεσμα τα Volatilization Losses να μην έχουν εκτιμηθεί με απόλυτη ακρίβεια, μιας και οι μελετητές αναγκάστηκαν να κάνουν κάποιες προσεγγίσεις κατά τους υπολογισμούς. Συγκεκριμένα υπέθεσαν ότι αν σε ένα δειγματολήπτη αλλάζονται διαρκώς τα φίλτρα συλλογής της σωματιδιακής φάσης κατά τη διάρκεια μιας δειγματοληψίας (πχ. αλλαγή του φίλτρου κάθε 2 ώρες), τότε οι συνθήκες θερμοκρασίας και οι συγκεντρώσεις του συλλεγόμενου αέρα θα είναι πρακτικά σταθερές (για ένα φίλτρο), συνεπώς δεν θα υπάρχουν απώλειες λόγω εξάτμισης (ή αυτές θα είναι ελάχιστες), οπότε η αέρια φάση η οποία συλλέγεται πίσω από το φίλτρο θα είναι η πραγματική αέρια φάση που υπάρχει στο περιβάλλον και όχι εξάτμιση σωματιδιακής φάσης. Έτσι αφαιρώντας την τιμή της αέριας αυτής φάσης από την τιμή που λαμβάνεται από ένα παράλληλο δειγματολήπτη, ο οποίος συλλέγει αέρια φάση+ Volatilization losses (έχει ένα φίλτρο ανά 24ωρο), Van Vaeck και οι συνεργάτες του υπολόγισαν τα Volatilization losses. Όμως εδώ τα προβλήματα που προκύπτουν είναι εξίσου σημαντικά. Το κυριότερο πρόβλημα είναι ότι το φαινόμενο της προσρόφησης αέριας φάσης πάνω στο φίλτρο εξακολουθεί να υπάρχει με αποτέλεσμα να γίνεται υποεκτίμηση της αέριας φάσης (και υπερεκτίμηση της σωματιδιακής φάσης). Μάλιστα στην περίπτωση αυτή το φαινόμενο γίνεται

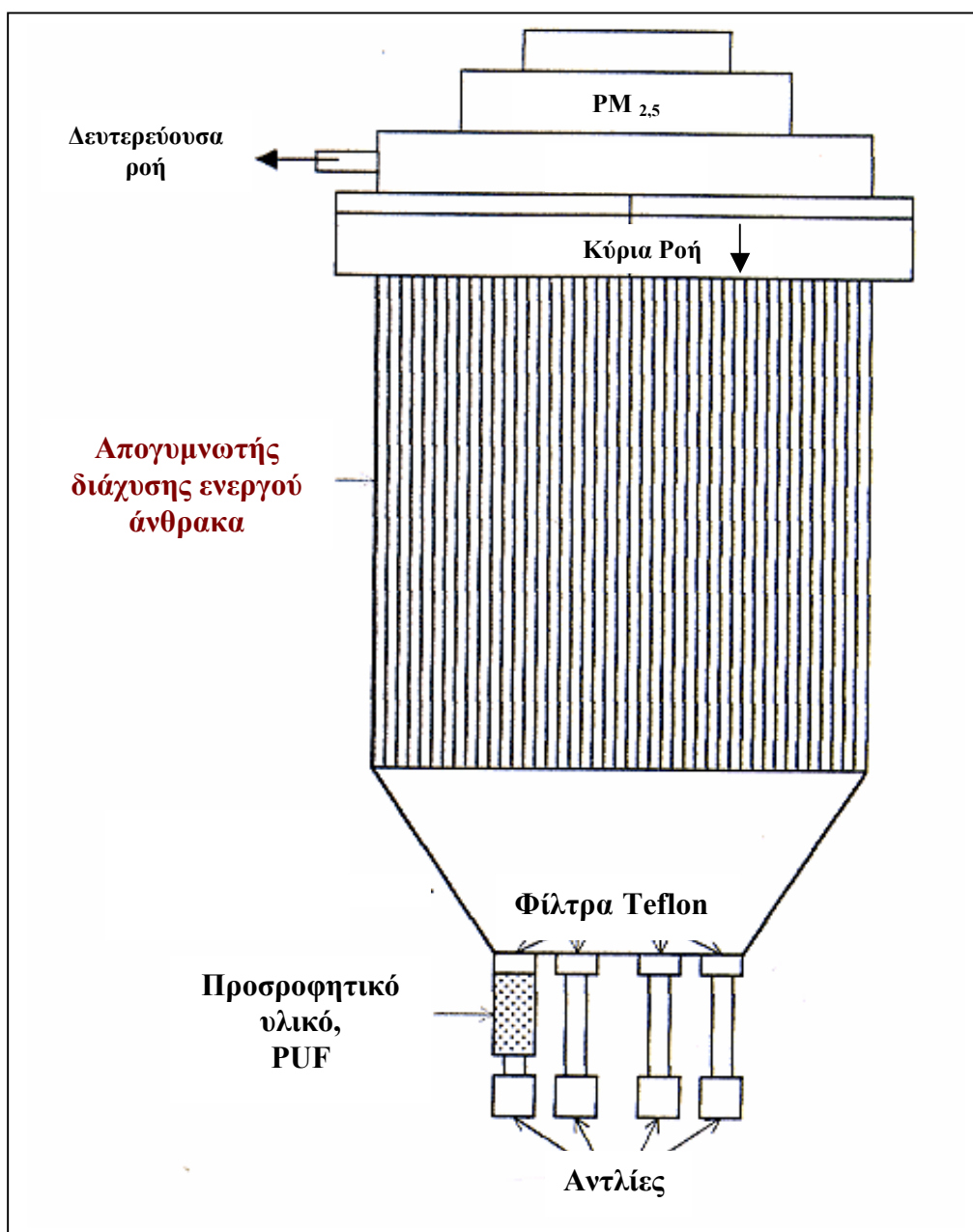
εντονότερο, διότι αλλάζοντας διαρκώς το φίλτρο, υπάρχουν διαρκώς νέες ενεργές θέσεις επιφάνειας πάνω στην οποία μπορεί να προσροφηθούν οι ενώσεις της αέριας φάσης.

Παρόλ' αυτά τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής φανερώνουν ότι οι απώλειες λόγω εξάτμισης είναι μεγαλύτερες για τα χαμηλού μοριακού βάρους, πτητικότερα ομόλογα μιας σειράς, γεγονός που συμφωνεί απόλυτα με τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής (κεφάλαιο5). Καθώς αυξάνεται το μοριακό βάρος, σε ενώσεις της ίδιας ομόλογης σειράς, μειώνονται οι απώλειες λόγω πτητικότητας. Τα αποτελέσματα αυτά εικονίζονται στον πίνακα 2.1, όπου τα WAW1 και WAW2 αναφέρονται σε δυο δειγματοληψίες που έγιναν στην ίδια ημιαστική περιοχή κατά τη χειμερινή περίοδο και τα DAW1 και DAZ1 σε δυο δειγματοληψίες που έγιναν στην ίδια αγροτική περιοχή κατά την περίοδο του χειμώνα και καλοκαιριού αντίστοιχα.

πίνακας 2.1: Ποσοστό της σωματιδιακής συγκέντρωσης που χάνεται λόγω εξάτμισης, σε υψηλού όγκου δειγματοληψία (% Volatilization Losses) (Van Vaeck et al, 1984).

	WAW1	WAW2	DAW1	DAZ1
κ-αλκάνια				
C-18	-	88	-	94
C-19	-	89	-	-
C-20	45	78	70	98
C-21	45	41	54	87
C-22	27	8	28	67
C-23	0	0	0	52
C-24	0	0	0	52
C-25	0	0	0	36
C-26	0	0	0	13
Οξέα				
C-12	35	38	82	96
C-13	51	35	88	69
C-14	31	11	17	69
C-16	10	0	0	47
C-18	0	0	0	0
ΠΑΥ				
Φεναθρένιο +Ανθρακένιο	62	58	64	98
Φλουρανθένιο	27	58	40	92
Πυρένιο	2	46	13	78
Βενζο[α]φλουρένιο	11	29	14	69
Βενζο[α]ανθρακένιο +	0	0	0	42
Χρυσένιο				
Βενζο[b+κ]	0	0	0	7
φλουρανθένιο				
Βενζο[α+e]πυρένιο	0	0	0	0

2.3 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΠΤΙΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΕ ΓΙΑ ΤΗ ΣΥΛΛΟΓΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ



σχήμα 1: Σχηματικό διάγραμμα του δειγματολήπτη, ο οποίος είναι εξοπλισμένος με απογυμνωτή διάχυσης από ενεργοποιημένο άνθρακα. Ο απογυμνωτής αυτός σκοπό έχει την απομάκρυνση της αέριας οργανικής φάσης.

Χρησιμοποιήθηκε ένας κρουστικός διαχωριστής σωματιδίων υψηλού όγκου (High Volume Virtual Impactor Sampler, HVVI) (Marple et al., 1990) (σχήμα 1). Η

θύρα του επιλογέα μεγέθους σωματιδίων είχε ρυθμιστεί έτσι ώστε να περνούν τα σωματίδια με διάμετρο $\leq 2.5\mu\text{m}$, όταν η ροή δειγματοληψίας ήταν 113 l/min. Ο δειγματολήπτης περιέχει 12 κρουστικούς διαχωριστές, κάθε ένας από τους οποίους λειτουργεί στα 93.5 l/min. Για το δικό μας πείραμα μονάχα ο ένας διαχωριστής χρησιμοποιήθηκε, ενώ οι υπόλοιποι ήταν κλειστοί. Η δευτερεύουσα ροή (minor flow, η οποία είναι το 5% της ολικής ροής, είναι ίση με 4.7 l/min) περιέχει την πλειοψηφία των χονδρών σωματιδίων (coarse $>2.5\mu\text{m}$) και μόλις 5% των λεπτών σωματιδίων (fine $< 2.5\mu\text{m}$). Η κύρια ροή (major flow, η οποία είναι το 95% της ολικής ροής, είναι ίση με 88,8 l/min) και περιέχει το 95% των λεπτών σωματιδίων (fine $< 2.5\mu\text{m}$), περνάει μέσα από τον απογυμνωτή ενεργού άνθρακα. Ο οργανικός απογυμνωτής αποτελείται από 60 φύλλα διαστάσεων 20,3*25,4cm, παραγεμισμένα με ενεργό άνθρακα (Schleicher and Schuell, "Beta Safe"). Η απόσταση μεταξύ των φύλλων είναι 0,32cm. Ο σχεδιασμός του απογυμνωτή βασίστηκε σε ένα πρόσφατα ανεπτυγμένο απογυμνωτή αέριας οργανικής φάσης (Eatough et al, 1993). Η αποτελεσματικότητα της συλλογής του απογυμνωτή έχει εκτιμηθεί χρησιμοποιώντας διάφορες οργανικές ενώσεις με διαφορετικές τάσεις ατμών, συντελεστές διάχυσης και πολικότητες (Koutrakis et al., 1998). Τα αποτελέσματα αυτών των πειραμάτων έδειξαν ότι, για τις υπό εξέταση οργανικές ενώσεις (από το ναφθαλένιο μέχρι το πυρένιο), ο απογυμνωτής διαθέτει **πολύ υψηλή αποτελεσματικότητα συλλογής** καθώς και επαρκή χωρητικότητα σε περιβαλλοντικές αλλά και υψηλότερες σχετικές υγρασίες (υγρασίες:85-92%). Μετά τον απογυμνωτή ο αέρας περνάει σε ένα προσαρμοσμένο δίσκο ο οποίος διαθέτει 4 θύρες. Οι 4 δειγματοληπτικές θύρες χρησιμοποιήθηκαν, για να έχουμε τη δυνατότητα συλλογής 4 πανομοιότυπων δειγμάτων κατά τη διάρκεια κάθε δειγματοληπτικής περιόδου. Το άθροισμα των ροών των τεσσάρων δειγματοληπτικών θυρών ήταν 88.8 l/min (κύρια ροή). Ένα φίλτρο από Teflon (Tfs) (Gelman laboratories, Zefluor[®]), 47mm (μέγεθος πόρων, 1 μm), είχε τοποθετηθεί σε κάθε δειγματοληπτική θύρα. Μια μεγάλη όγκου δειγματοληπτική παγίδα πολουρεθάνης (PUF) (Supelco), τοποθετήθηκε πίσω από το ένα μόνο φίλτρο, με σκοπό να συλλέγει τις ημιπτητικές ενώσεις (SVOCs), οι οποίες λόγω της διαφοράς πίεσης κατά μήκος του φίλτρου, εξατμίζονται και διαφεύγουν από τη σωματιδιακή στην αέρια φάση (**volatilization losses**).

Από μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ του πανεπιστημίου Κρήτης διαπιστώθηκε ότι ο απογυμνωτής ενεργού άνθρακα, ο οποίος

χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη, **συλλέγει το όζον με αποτελεσματικότητα 100%**. Συνεπώς ο ποσοτικός προσδιορισμός της σωματιδιακής φάσης των ΠΑΥ και Ο-ΠΑΥ γίνεται με μέγιστη ακρίβεια.

Επομένως με τη χρήση του δειγματοληπτικού αυτού εξοπλισμού εξαλείφονται και τα τρία βασικά μειονεκτήματα που συναντώνται σε ένα κλασσικό δειγματολήπτη. Συγκεκριμένα:

- **Δεν υφίσταται αρνητικό σφάλμα.** Διότι έχουμε τη δυνατότητα να μετρήσουμε τις απώλειες λόγω εξάτμισης με ακρίβεια συλλέγοντας τις στο προσροφητικό υλικό πίσω από το φίλτρο.
- **Δεν υφίσταται θετικό σφάλμα,** δηλαδή **προσρόφηση** ενώσεων της αέριας φάσης πάνω στο φίλτρο, διότι αυτή έχει συλλεχθεί ήδη στον απογυμνωτή.
- **Δεν λαμβάνουν χώρα οξειδώσεις** των ΠΑΥ (και δημιουργία Ο-ΠΑΥ) στο φίλτρο και το προσροφητικό υλικό, διότι το οζον έχει συλλεχθεί πλήρως στον απογυμνωτή.

οπότε και είμαστε σε θέση να προσδιορίσουμε με ακρίβεια τη σωματιδιακή φάση.

Μετά το τέλος της συλλογής τα δείγματα διατηρούνται σε θερμοκρασία (-30°C), για να διασφαλιστεί η σωστή διατήρηση του οργανικού υλικού (σε υψηλότερες θερμοκρασίες υπάρχει ο κίνδυνος αποικοδόμησης της οργανικής ύλης από μικροοργανισμούς που συλλέγονται στα φίλτρα).

2.4 ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

Σαντιάγο

Το Σαντιάγο (33.5°S , 70.6°W) βρίσκεται σε μια εντελώς κλειστή κοιλάδα (λεκάνη~ 2000km^2 , 400-700 mas) στους δυτικούς λόφους των Άνδεων, σε απόσταση 150 km από τον Ειρηνικό ωκεανό. Πρόκειται για μια αστική, βιομηχανική περιοχή με 5.000.000 περίπου κατοίκους. Η λειτουργία πολυπληθών, μεγάλων βιομηχανικών μονάδων, όπως μονάδες για παραγωγή ενέργειας και χυτήρια χαλκού, καθώς και ο υπέρμετρα αυξανόμενος αριθμός των τροχοφόρων έχουν προκαλέσει έντονη ατμοσφαιρική ρύπανση στην περιοχή.

Το πρόβλημα γίνεται εντονότερο εξαιτίας της γεωγραφικής θέσης της περιοχής,

η οποία περιβάλλεται με λόφους και βουνά από 500 έως 3000m πάνω από το επίπεδο της πόλης. Συνεπώς η κυκλοφορία του αέρα είναι περιορισμένη και οι μηχανισμοί διάχυσης κυρίως συνδέονται με την κάθετη ανακυκλοφορία του αέρα η οποία είναι και αυτή που κυριαρχεί κατά τους καλοκαιρινούς μήνες (Δεκέμβριος-Μάρτιος), με ύψη αναστροφής που σε μερικές περιοχές είναι υψηλότερα από τα βουνά που περιβάλλουν την κοιλάδα. Κατά τη διάρκεια του χειμώνα, τα ύψη αναστροφής είναι πολύ χαμηλότερα, οι συγκεντρώσεις των ρυπαντών αυξάνονται, μειώνοντας την ποιότητα του αέρα. Οι βροχοπτώσεις ποικίλουν από 250-400 mm/year και συγκεντρώνονται κατά τους χειμερινούς μήνες (Μάιο-Αύγουστο). Η βροχή συνδέεται κυρίως με δυνατούς βόρειους ανέμους, οι οποίοι προσφέρουν ένα αποτελεσματικό μηχανισμό ανανέωσης του αέρα στην λεκάνη του Σαντιάγο.

Στην παρούσα μελέτη οι δειγματοληψίες τόσο κατά την περίοδο του Αυγούστου όσο και του Οκτωβρίου, πραγματοποιήθηκαν στην ταράτσα ενός δεκαόροφου κτηρίου, 32m ύψος από το επίπεδο του οδοστρώματος, στην οδό Mc Iver, περιοχή Huerfanos.

Τεμούκο

Το Τεμούκο είναι μια πόλη με πληθυσμό 210.000 κατοίκους και βρίσκεται 800km νότια του Σαντιάγο. Περιστοιχίζεται από λόφους ~500 m. Οι δημόσιες υπηρεσίες και οι αγροτικές δραστηριότητες είναι οι κυριότερες ενασχολήσεις, ενώ δεν υπάρχει ιδιαίτερη βιομηχανική ανάπτυξη στην περιοχή.

Στην παρούσα μελέτη οι δειγματολήπτης ήταν τοποθετημένος 1,5 μέτρο από το επίπεδο του οδοστρώματος , στην οδό San Martín, περιοχή Navarra.

Σχήμα 2.4 : Γεωγραφικός χάρτης της Χιλής. Στον δεξιό χάρτη (κάτω) διακρίνεται η πόλη του Σαντιάγο, ενώ στον δεξιό χάρτη (επάνω) διακρίνεται η πόλη Τεμουόκο.



Πίνακας 2.4: Περιοχές και ημερομηνίες δειγματοληψιών

Περιοχή δειγμ/ληψίας	Αριθμός δείγματος	Ημερ/μηνία δειγμ/ληψίας	Εποχή	Όγκος TF (m ³)	Όγκος PUF (m ³)
Σαντιάγο	1	6-Αυγ.	Χειμώνας	29,69	29,69
Σαντιάγο	2	10 Αυγ.	Χειμώνας	29,08	29,08
Σαντιάγο	3	11 Αυγ.	Χειμώνας	29,84	29,84
Σαντιάγο	4	12 Αυγ.	Χειμώνας	27,64	27,64
Σαντιάγο	5	13 Αυγ.	Χειμώνας	29,64	29,64
Σαντιάγο	6	17 Αυγ.	Χειμώνας	30,66	29,22
Σαντιάγο	7	18 Αυγ.	Χειμώνας	29,98	29,73
Σαντιάγο	8	19 Αυγ.	Χειμώνας	30,24	27,83
Σαντιάγο	9	20 Αυγ.	Χειμώνας	28,30	28,06
Σαντιάγο	Τυφλό 1	24 Αυγ.	Χειμώνας	-	-
Σαντιάγο	Τυφλό 2	25 Αυγ.	Χειμώνας	-	-
Τεμούκο	1	31 Αυγ.	Χειμώνας	18,80	27,24
Τεμούκο	2	1 Σεπτ.	Χειμώνας	18,68	27,18
Τεμούκο	3	2 Σεπτ.	Χειμώνας	18,31	18,31
Τεμούκο	4	3 Σεπτ.	Χειμώνας	27,84	20,56
Τεμούκο	5	4 Σεπτ.	Χειμώνας	17,09	19,19
Τεμούκο	6	5 Σεπτ	Χειμώνας	27,12	28,40
Σαντιάγο	1	21 Οκτ.	Άνοιξη	15,99	15,99
Σαντιάγο	2	22 Οκτ.	Άνοιξη	32,79	32,98
Σαντιάγο	3	26 Οκτ.	Άνοιξη	29,61	24,98
Σαντιάγο	4	27 Οκτ.	Άνοιξη	27,50	14,92
Σαντιάγο	5	28 Οκτ.	Άνοιξη	28,79	27,74

2.5 ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Στόχοι της διατριβής αυτής είναι:

I. Ο ακριβής ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός της οργανικής σύστασης των σωματιδίων PM_{2,5} σε αερολύματα δύο αστικών περιοχών: του Σαντιάγο και του Τεμούκο της Χιλής. Πρόκειται για πόλεις οι οποίες τα τελευταία χρόνια έχουν αποκτήσει τεράστιο πρόβλημα ατμοσφαιρικής ρύπανσης, εξαιτίας της ανεξέλεγκτα αναπτυσσόμενης οικονομίας τους, του ταχύτατου πολλαπλασιασμού του πληθυσμού, του υπέρμετρα αυξανόμενου αριθμού των μηχανοκίνητων οχημάτων και ιδίως του τεράστιου αριθμού των πετρελαιοκίνητων λεωφορείων (12.000 diesel λεωφορεία στο Σαντιάγο) και της εντεινόμενης βιομηχανικής δραστηριότητας.

II. Η μελέτη της κατανομής των διάφορων κατηγοριών οργανικών ενώσεων - και συγκεκριμένα Αλειφατικών Υδρογονανθράκων (κ-αλκάνια, μείγμα μη διαχωριζόμενων υδρογονανθράκων, ισοπρενοειδείς υδρογονάνθρακες), Πολυαρωματικών Υδρογονανθράκων, Ο-ΠΑΥ, Ν-ΠΑΥ και Αλειφατικών Οξέων (κ-αλκανοικά και ακόρεστα οξέα, Όξο-Οξέα και Δικαρβοξυλικά Οξέα).

III. Ο υπολογισμός και η μελέτη των διαγνωστικών λόγων (κριτηρίων) κάθε κατηγορίας οργανικών ενώσεων, η οποία θα μας οδηγήσει στην **εκτίμηση της συνεισφοράς των πηγών** προέλευσης των ενώσεων αυτών (βιογενείς πηγές, ανθρωπογενείς πηγές: καύση πετρελαίου, βενζίνης, ξύλου ή προϊόντα άκαυστου πετρελαίου), αλλά και σε άλλα συμπεράσματα όπως λόγω χάρη την ηλικία της αέριας μάζας..

IV. Η συσχέτιση των δειγμάτων των δύο περιοχών

Προκειμένου να είμαστε σε θέση να προσδιορίσουμε με ακρίβεια όλα τα παραπάνω θα πρέπει να υπολογίσουμε:

❖ **Ta Volatilization Losses**, δηλαδή τις απώλειες λόγω πτητικότητας ενώσεων οι οποίες ενώ κανονικά βρίσκονται σε σωματιδιακή φάση στην ατμόσφαιρα, κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας περνάνε στην αέρια φάση εξαιτίας της διαφορετικής πίεσης μεταξύ των δύο πλευρών του φίλτρου. Οι απώλειες λόγω πτητικότητας (ή blow off) είναι, όπως έχει προαναφερθεί στα κεφάλαια 2.1, 2.2, 2.3, ένα από τα βασικότερα σφάλματα των κλασικών δειγματοληπτών. Ο υπολογισμός αυτών των

απωλειών, επιτρέπει τον **ακριβή ποσοτικό προσδιορισμό της σωματιδιακής φάσης**.

- ❖ **Ο υπολογισμός του σφάλματος κατά την εκτίμηση των πηγών**, το οποίο θα προέκυπτε αν δεν γινόταν χρήση της κατάλληλης δειγματοληπτικής διάταξης, οπότε θα είχαμε σημαντική απώλεια των παραπάνω ενώσεων, (επειδή οι απώλειες λόγω εξάτμισης δεν είναι ίδιες για όλες τις ενώσεις, προκύπτουν λάθος διαγνωστικοί λόγοι αν δεν τις λάβουμε υπόψη μας). Σφάλμα το οποίο υπάρχει στις κλασσικές μελέτες που έχουν γίνει μέχρι σήμερα.

Η ιδιαιτερότητα της παρούσας εργασίας, η οποία επιτρέπει την ορθή εκτίμηση όλων των παραπάνω, είναι η χρήση του κατάλληλου δειγματοληπτικού εξοπλισμού και συγκεκριμένα η χρήση ενός **απογυμνωτή (denuder) αέριας φάσης**, ο οποίος αφήνει μόνο τη σωματιδιακή φάση να "φτάσει" στο φίλτρο συλλογής (παράγραφος 2.2). Έτσι αποφεύγεται το "**θετικό σφάλμα**" (υπερεκτίμηση σωματιδιακών συγκεντρώσεων, λόγω προσρόφησης αέριας φάσης πάνω στο φίλτρο) το οποίο συναντούμε σε άλλες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα (παράγραφος 2.1 β) και παράλληλα χάρις τη χρήση αυτού του απογυμνωτή είμαστε σε θέση να υπολογίσουμε ορθά τα Volatilization Losses (αποφεύγοντας έτσι το "**αρνητικό σφάλμα**": υποεκτίμηση σωματιδιακών συγκεντρώσεων).

3. ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΤΟΥ ΟΛΙΚΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ

3.1 ΥΛΙΚΑ

Όλα τα οι διαλύτες οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν ήταν υψηλής καθαρότητας **Suprasolv grade**.

Επίσης όλα τα υλικά που χρησιμοποιούνται (silica gel, βαμβάκι, άνυδρο Na_2SO_4 ή MgSO_4) έχουν **καθαριστεί με εκχύλιση Soxhlet** για 20 ώρες με διαλύτη μεθανόλη:ακετόνη (50:50), και με μεθυλοχλωρίδιο για άλλες 24 ώρες και φυλάσσονται σε ξηραντήρα μέχρι να χρησιμοποιηθούν.

Όλα τα γυαλικά και τα φίλτρα από ίνες χαλαζία έχουν καθαριστεί στους **550°C για 3 ώρες** και πλένονται με λίγο οργανικό διαλύτη πριν χρησιμοποιηθούν.

Οι λαβίδες, οι σπάτουλες, οι σύριγγες, οι ογκομετρικές φιάλες και γενικά όλα τα σκεύη που δεν είναι δυνατόν να καθαριστούν από υψηλές θερμοκρασίες, καθαρίζονται με μια σειρά διαλυτών (άπολους και πολικούς) ή με διαδοχικές εκχυλίσεις σε συσκευή υπερήχων,

3.2 α) ΦΙΑΤΡΑ

Η απομόνωση του οργανικού υλικού από το φίλτρο γίνεται με εκχύλιση του δείγματος με οργανικούς διαλύτες. Το φίλτρο τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη των 500ml. Για την εκχύλιση (reflux) του δείγματος χρησιμοποιούμε 200-300ml CH_2Cl_2 . Μετά από 20 ώρες, το οργανικό εκχύλισμα μεταφέρεται σε περιστροφικό αποστακτήρα (rota-var) και ακολουθεί συμπύκνωση του διαλύτη, μέχρι τελικού όγκου 40ml περίπου. Στη συνέχεια τα μεταφέρουμε σε καθαρή φιάλη μέσω διηθητικού ηθμού, που περιέχει άνυδρο Na_2SO_4 ή MgSO_4 ως ξηραντικό. Ακολουθεί συμπύκνωση του διαλύτη στο rotavar έως 1-2 ml, εν συνεχεία μεταφέρουμε σε φιαλίδιο του 1ml και εξατμίζουμε το διαλύτη έως ξηρού χρησιμοποιώντας ελαφρά ροή αζώτου (ήπια τεχνική εξάτμισης).

β) PUF

Οι παγίδες πολυουρεθάνης εκχυλίστηκαν σε CH_2Cl_2 , μέσα σε συσκευή Soxhlet, για 20 ώρες. Εν συνεχεία ακολουθήθηκε ακριβώς η ίδια διαδικασία που περιγράφεται παραπάνω.

3.3 ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΣΕ ΣΥΓΚΕΚΡΙΜΕΝΕΣ ΟΜΟΛΟΓΕΣ ΣΕΙΡΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Το δείγμα μας περιέχει ενώσεις διαφορετικής πολικότητας. Για να γίνει εφικτή η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση, πραγματοποιείται διαχωρισμός με στήλη υγρής χρωματογραφίας και ακολουθείται το πρωτόκολλο που περιγράφεται από την Gogou και τους συνεργάτες της, 1998

- **Ταχύτητα ροής αζώτου στη στήλη:** 1.4 ml/min.
- **Στήλη:** Γυάλινη κολώνα εσωτερικής διαμέτρου 6 mm και μήκους 25 cm.
- **Υλικό πλήρωσης:** 1.5 gr silica-gel (Merk 230-400 mesh), ενεργοποιημένη στους 150⁰C για 3 ώρες.

Διαλύτες έκλουσης:	Ομόλογη σειρά:
<u>1⁰ κλάσμα:</u> 15 ml κ-εξάνιο	Αλειφατικοί Υ/C,
<u>2⁰ κλάσμα:</u> 15 ml (5.6 : 9.4) τολουόλιο σε κ-εξάνιο	ΠΑΥ, Ν-ΠΑΥ
<u>3⁰ κλάσμα:</u> 15 ml (7.5 : 7.5) CH ₂ Cl ₂ σε κ-εξάνιο	Καρβονυλικές ενώσεις (κ-αλκανάλες, μεθυλο-κετόνες, εστέρες), Ο-ΠΑΥ
<u>4⁰ κλάσμα:</u> 20 ml (8 : 12) οξικός αιθυλεστέρας σε κ-εξάνιο	Υδροξυ-ενώσεις (κ-αλκανόλες, στεροειδείς αλκοόλες)
<u>5⁰ κλάσμα:</u> 15 ml 4% HCOOH σε μεθανόλη	Καρβοξυλικές ενώσεις (αλειφατικά οξέα)

Παρατηρούμε ότι τα μίγματα διαλυτών έκλουσης είναι αυξανόμενης πολικότητας.

Στη συνέχεια ακολουθεί εξάτμιση τον διαλύτη (κάθε κλάσματος) στο rotanar μέχρι τελικού όγκου 1-2 ml. Στο δεύτερο κλάσμα προσθέτουμε μεθανόλη με αναλογία (MeOH: διαλύτη =1:3), η οποία δημιουργεί αζεοτροπικό μίγμα με το τολουόλιο, χαμηλώνοντας το σημείο ζέσεως, επιβοηθώντας έτσι την εξάτμιση του διαλύτη. Επειδή οι ενώσεις που μας ενδιαφέρουν είναι ημιπτητικές, όταν πραγματοποιούμε εξατμίσεις στο ρότορα δεν χρησιμοποιούμε θέρμανση (θερμοκρασία μέχρι 25 °C).

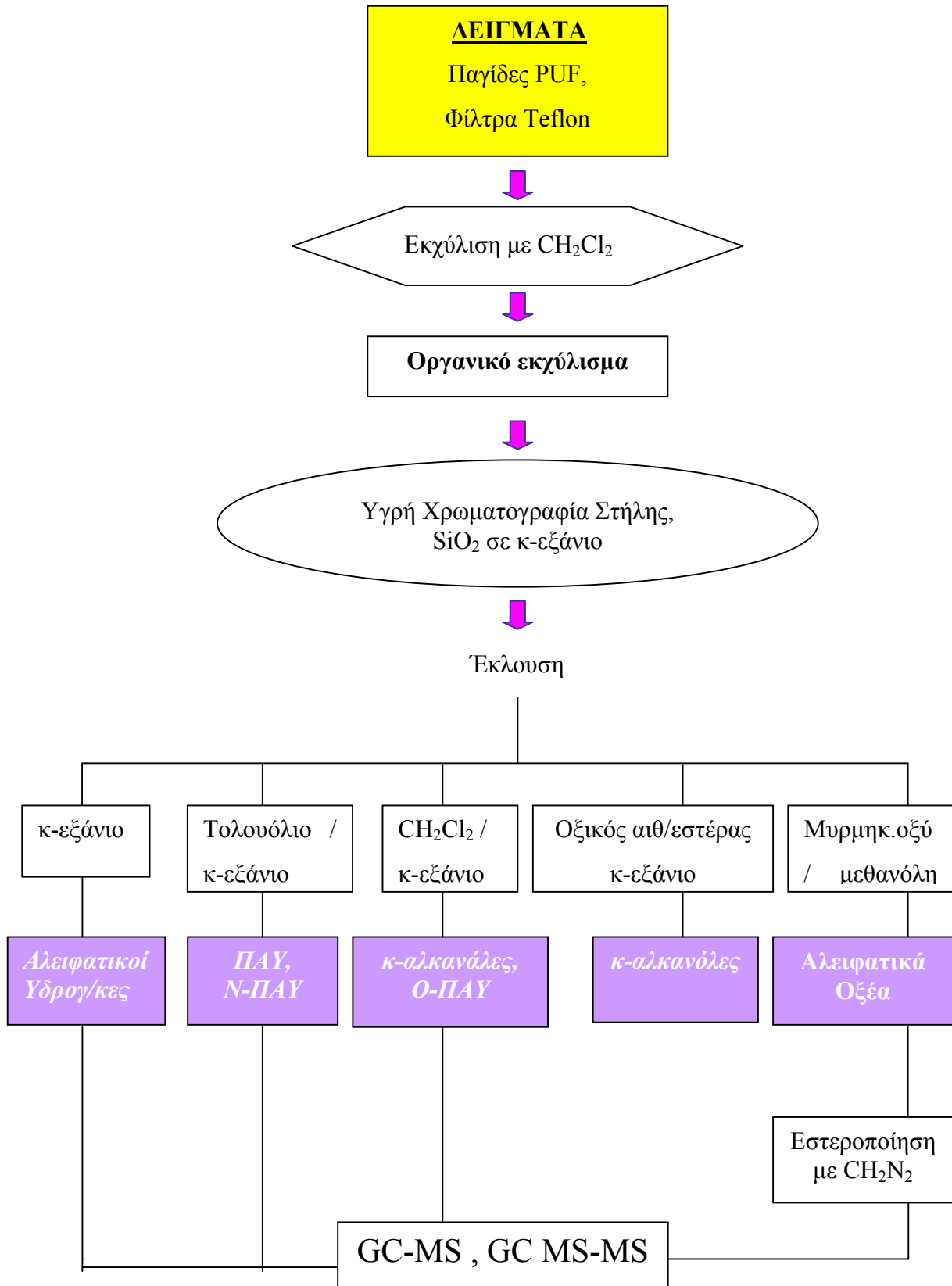
Εν συνεχεία μεταφέρουμε σε φιαλίδιο και εξατμίζουμε το διαλύτη έως ξηρού χρησιμοποιώντας ελαφρά ροή αζώτου.

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ

Κατά τη διαδικασία των αναλύσεων που ακολούθησαν στο GC-MS παρατηρείται ότι οι ΠΑΥ πηγαίνουν εξίσου σε μεγάλο βαθμό και στο πρώτο κλάσμα της στήλης. Αυτό συμβαίνει διότι η ροή του αζώτου στην κολώνα δεν έχει πάντα απόλυτα σταθερή τιμή (1.4 ml/min). Έτσι σε πολλά από τα δείγματα τα οποία αναλύθηκαν, στο 1^ο κλάσμα βρέθηκαν ΠΑΥ με 2, 3 και 4 δακτύλιους, συγκεκριμένα μέχρι και την ένωση πυρένιο. Το ποσοστό αυτών των ΠΑΥ τα οποία κατανέμονται στο 1^ο και 2^ο κλάσμα ποικίλει ανάλογα με τις συνθήκες κάθε στήλης και συγκεκριμένα από την ταχύτητα ροής. Συνεπώς στην ανάλυση που ακολουθεί στο GC-MS αναλύθηκαν για ΠΑΥ, τόσο το πρώτο κλάσμα όσο και το δεύτερο.

3.3 ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΤΩΝ ΟΞΕΩΝ ΣΕ ΕΣΤΕΡΕΣ

Τα αλειφατικά οξέα μετατράπηκαν στους αντίστοιχους **μεθυλεστέρες**, λόγω της μεγαλύτερης ευκολίας ανάλυσης αυτών στην αέρια χρωματογραφία (συγκεκριμένα για την προστασία της στήλης διαχωρισμού του Αέριου Φασματογράφου). Η αντίδραση εστεροποίησης των οξέων, πραγματοποιείται με την προσθήκη μικρής ποσότητας διαζωμεθανίου CH₂N₂ (2-3 σταγόνες) στο 5^ο κλάσμα έκλουσης της υγρής χρωματογραφίας στήλης



Πρωτόκολλο Ανάλυσης

4. ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΝΤΑΣ ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΜΕ ΑΝΙΧΝΕΥΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΓΡΑΦΟ ΜΑΖΑΣ, GC-MS.

Προκείμενου να αναλύσουμε ποιοτικά το οργανικό υλικό, θα πρέπει να χρησιμοποιήσουμε μια τεχνική με την οποία θα επιτύχουμε πλήρη διαχωρισμό των ποικίλων ομάδων ενώσεων και ακριβή προσδιορισμό των δομών τους. Παράλληλα η ποσοτική ανάλυση των ενώσεων αυτών, οι οποίες βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις στα διάφορα περιβαλλοντικά δείγματα, απαιτεί τη χρήση ευαίσθητων και μεγάλης διαχωριστικής ικανότητας αναλυτικών τεχνικών

Η αέρια χρωματογραφία με τριχοειδή στήλη και ανιχνευτή φασματογράφο μάζας **GC-MS**, και η αέρια χρωματογραφία με σειριακό διπλό φασματογράφο μάζας, **GC-MS MS** είναι οι μέθοδοι οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Ο **ποιοτικός προσδιορισμός** των ενώσεων έγινε με βάση τις δομικές πληροφορίες που παρήχθησαν από τα φάσματα μάζας (GC-MS) των ενώσεων αυτών, σε συνδυασμό με τη χρήση πρότυπων ενώσεων που ανήκουν στην ίδια κατηγορία με τις προς εξέταση ενώσεις και ταυτόχρονα σύγκριση των χρόνων κατακράτησης τους. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με τη μέθοδο του εσωτερικού προτύπου, η οποία θα περιγραφεί αναλυτικότερα παρακάτω.

Στην τεχνική **GC-MS ηλεκτρονικού ιονισμού** τα μόρια εκκλύονται από την τριχοειδή στήλη οδηγούνται στον θάλαμο ιονισμού, όπου ιονίζονται και θραυματοποιούνται μετά από κρούση με δέσμη ηλεκτρονίων, ενέργειας 70 eV. Η δεσμίδα των ιόντων μετά την έξοδο από το θάλαμο ιονισμού, με την βοήθεια ενός τετραπολικού φίλτρου διαχωρίζεται ανάλογα με το λόγο m/e (μάζα/αριθμό φορτίου ιόντος). Με τον τρόπο αυτό παρέχεται το φάσμα μάζας της κάθε ένωσης, που περιέχει το μοριακό ιόν της (M^+), και μια σειρά από μικρότερα ιόντα που παράγονται από διαδοχικές διασπάσεις.

Εφαρμόστηκαν δύο διαφορετικές μέθοδοι φασματοσκοπίας μάζας ηλεκτρονικού ιονισμού, η **Μέθοδος Πλήρους Σάρωσης (Full Scan)** και η **μέθοδος Επιλεγμένων Ιόντων (Selected Ion Monitoring- SIM)**. Η πρώτη μέθοδος παρέχει όλες τις πληροφορίες για τα θραύσματα των ενώσεων που εκκλύονται από τον αέριο χρωματογράφο, ενώ κατά τη δεύτερη επιλέγεται η ανίχνευση ορισμένων μόνο ιόντων που γνωρίζουμε εκ των προτέρων ότι είναι χαρακτηριστικά των ενώσεων που μας

ενδιαφέρουν. Η μέθοδος SIM χρησιμοποιείται στις περιπτώσεις όπου οι συγκεντρώσεις των ενώσεων είναι πολύ χαμηλές, όπως στην περίπτωση των ΠΑΥ και Ο-ΠΑΥ, έτσι ώστε να επιτύχουμε μεγαλύτερη ευαισθησία. Ενώ τα όρια της μεθόδου Full Scan είναι της τάξης των 10^{-9} gr, για τη μέθοδο SIM είναι 100 ως 1000 φορές χαμηλότερα.

4.1 ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με τη μέθοδο του εσωτερικού προτύπου (Ε.Π) που ανήκει σε διαφορετική κατηγορία ενώσεων από αυτή των αναλυόμενων ενώσεων. Στον παρακάτω πίνακα (4.1) φαίνονται τα εσωτερικά πρότυπα που χρησιμοποιήθηκαν για τις διάφορες κατηγορίες ενώσεων που προσδιορίστηκαν

Πίνακας 4.1: Εσωτερικά πρότυπα για τις διάφορες κατηγορίες ενώσεων.

Κατηγορίες ενώσεων	Εσωτερικά πρότυπα
κ-Αλκάνια	1-Χλώρο-δεκαεξάνιο
ΠΑΥ, Ο-ΠΑΥ, Ν-ΠΑΥ	Εξαμέθυλο-βενζόλιο
Λιπαρά Οξέα	1-Χλώρο-δεκαεξάνιο

Η συγκέντρωση μιας ουσίας στο δείγμα, υπολογίστηκε ως εξής:

$$\text{ΠΟΣΟΤΗΤΑ}(X) = [\text{ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ}(X)/\text{ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ}(\text{Ε.Π.})] * \text{ΠΟΣΟΤΗΤΑ}(\text{Ε.Π.}) * [\text{RRF} / \text{RF}]$$

$$\text{ΚΑΘΑΡΗ ΠΟΣΟΤΗΤΑ } (X) = \text{ΠΟΣΟΤΗΤΑ}(X) - \text{ΠΟΣΟΤΗΤΑ}(X) \text{ ΣΤΟ ΤΥΦΛΟ}$$

$$\text{ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ}(X) = \text{ΚΑΘΑΡΗ ΠΟΣΟΤΗΤΑ } (X) / \text{ΟΓΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ}$$

όπου:

χ : η προσδιοριζόμενη ένωση

Ε.Π.: το εσωτερικό πρότυπο

RRF: ο παράγοντας σχετικής απόκρισης (Relative Response Factor)

RF : ο παράγοντας που εκφράζει το ποσό ανάκτησης της ένωσης (Recovery Factor)

Ποσότητα του (χ) στο τυφλό : η ποσότητα της ένωσης που υπολογίστηκε κατά την ανάλυση τυφλών δειγμάτων.

4.2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ (RF) ΚΑΙ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ (RRF)

Προκειμένου να υπολογίσουμε τους συντελεστές ανάκτησης RF επιλέγονται κάποιες πρότυπες αντιπροσωπευτικές ενώσεις από κάθε κατηγορία, και παρασκευάζεται ένα standard διάλυμα συγκέντρωσης περίπου 10ng/μl με διαλύτη CH₂Cl₂ (για κάθε ένωση είναι γνωστή η ακριβής συγκέντρωση) και ακολούθως τοποθετούνται σε φίλτρο περίπου 20 μl διαλύματος. Εν συνεχεία το φίλτρο υφίστανται την ίδια επεξεργασία με τα υπόλοιπα δείγματα (εκχύλιση, κολώνα διαχωρισμού, GC κ.λ.π.) Ο συντελεστής ανάκτησης δίνεται από τη σχέση:

$$RF (\%) = [\text{ΤΕΛΙΚΟ ΠΟΣΟ}(X) / \text{ΑΡΧΙΚΟ ΠΟΣΟ}(X)] * 100$$

Ενώ σχετικός συντελεστής απόκρισης συσχετίζει την ένωση με τα χρωματογραφικά στοιχεία ανάλυσης και με το εσωτερικό πρότυπο, σύμφωνα με τη σχέση:

$$RRF = [\text{ΠΟΣΟΤΗΤΑ}(X) / \text{ΠΟΣΟΤΗΤΑ}(Ε.Π)] / [\text{ΠΕΡΙΟΧΗ}(X) / \text{ΠΕΡΙΟΧΗ}(Ε.Σ)]$$

Έτσι κάθε φορά που γινόταν ανάλυση δειγμάτων στο GC-MS παράλληλα γινόταν ανάλυση και μιας σειρά (4-5) standard δειγμάτων τα οποία περιείχαν το ΕΠ καθώς και ένα μίγμα πρότυπων ενώσεων της κατηγορίας που μελετούσαμε, για να δούμε την απόκριση του οργάνου και να υπολογίσουμε τα RRF. Οι πρότυπες ενώσεις οι οποίες επιλέχθηκαν για κάθε κατηγορία ενώσεων, ήταν ενώσεις οι οποίες εκλούονταν από την στήλη της αέριας χρωματογραφίας σε διάφορους χρόνους ή τα δομικά τους χαρακτηριστικά (πχ. αριθμός δακτυλίων) κάλυπταν μεγάλη γκάμα των υπό εξέταση ενώσεων.

Οι συντελεστές σχετικής απόκρισης και οι συντελεστές ανάκτησης που υπολογίστηκαν, φαίνονται στον **πίνακα 4.2**

Πίνακας 4.2 : Συντελεστές RRF και ανακτήσεις (RF)

Κατηγορία ενώσεων	Ανακτήσεις (%)	RRF
I. κ-Αλκάνια		
C ₁₉	61,5	0,61
C ₂₄	95,3	0,79
C ₂₆	98,2	0,85
II. ΠΑΥ		
Phe	60,28	0,53
MP	61,32	0,49
DMP	63,54	0,47
Chr	100,00	0,64
B[a]P	96,21	0,80
Per	98,51	0,82
BPer	100,00	0,89
III. Ο-ΠΑΥ		
4H-Κύκλο[def]φενανθρέν-4-όνη	72,64	0,66
6H-Βένζο[cd]πυρέν-6-όνη	64,75	0,74
IV. Αλειφατικά Οξέα		
C ₁₉	98,3	1,26

4.3 ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΥΦΛΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Προκειμένου να εξασφαλιστεί η ορθότητα των αποτελεσμάτων είναι απαραίτητο να αναλυθούν κάποια τυφλά δείγματα, παράλληλα με τα πραγματικά δείγματα, ώστε να γίνει εκτίμηση του βαθμού επιμόλυνσης του δείγματος κατά τη διάρκεια της συλλογής του, μεταφοράς του και κατά τη διάρκεια των διαφόρων αναλυτικών σταδίων. Βέβαια, όπως έχει προαναφερθεί, τα δείγματα μεταχειρίζονται με ιδιαίτερη προσοχή σε όλα τα στάδια των αναλύσεων (χρησιμοποιούνται διαλύτες ύψιστης καθαρότητας, οι οποίοι ελέγχονται πριν από τη χρήση τους, ενώ τα φίλτρα, τα γυαλικά και τα διάφορα αντιδραστήρια και προσροφητικά υλικά καθαρίζονται επισταμένα με διάφορες

μεθόδους πριν από κάθε χρήση τους).

Στην παρούσα διαδικασία αναλύθηκαν μια σειρά τυφλών δειγμάτων (φίλτρων και PUF) τα οποία είχαν τοποθετηθεί πάνω στους δειγματολήπτες για ίδιο χρονικό διάστημα με αυτό μιας κανονικής δειγματοληψίας, υπό τις ίδιες συνθήκες, χωρίς να λειτουργεί η αντλία αέρα. Εν συνεχεία, στο εργαστήριο, πραγματοποιήθηκαν ακριβώς τα ίδια αναλυτικά στάδια που ακολουθούνται για ένα πραγματικό δείγμα και οι συγκεντρώσεις κάθε ένωσης αφαιρέθηκαν από τις πραγματικές συγκεντρώσεις.

4.4 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Κατά την ανάλυση με αέρια χρωματογραφία με GC-MS χρησιμοποιήθηκε ένας εκλεκτικός ανιχνευτής μάζας της Hewlett Packard (μοντέλο 5890), με κατάλληλο πρόγραμμα δεδομένων. Ο αέριος χρωματογράφος διαθέτει Grob-type Split- Splitless injector, ενώ η εισαγωγή των δειγμάτων γίνεται με splitless mode και άνοιγμα της βαλβίδας μετά από 35 δευτερόλεπτα.

Πρέπει εδώ να αναφέρουμε ότι η **εισαγωγή splitless** έχει αποδειχθεί ότι είναι η πιο διαδεδομένη τεχνική σε ανάλυση ιχνοποσοτήτων σε τριχοειδείς στήλες στην αέριο χρωματογραφία. Η τεχνική αυτή πρώτα περιγράφηκε από τους K.Grob and G.Grob, (1969,1978). Κατά την splitless injection επιτυγχάνεται καλύτερος ποσοτικός προσδιορισμός ουσιών που βρίσκονται σε ιχνοποσότητες (διότι όλη η ποσότητα του δείγματος εισάγεται στην κολώνα) και παράλληλα είναι δυνατόν να αυξηθεί η διακριτική ικανότητα του οργάνου (και πιο συγκεκριμένα να πραγματοποιηθεί καλύτερος διαχωρισμός κορυφών) αν επιτύχουμε ένα solvent effect (μηχανισμός συμπύκνωσης του δείγματος σε λεπτό στρώμα). Για να επιτευχθεί ένα solvent effect, πρέπει να επιλεγούν οι κατάλληλες παράμετροι όσο αφορά την ποσότητα και το είδος του διαλύτη (πολικότητα και σημείο βρασμού) σχετικά με την θερμοκρασία της κολώνας τη στιγμή της ένεσης, την ταχύτητα εισαγωγής και τη φύση των συστατικών του δείγματος. Συγκεκριμένα το δείγμα μας διαλύεται σε διαλύτη με χαμηλό σημείο ζέσεως. Η αρχική θερμοκρασία της κολώνας είναι 20-25 °C κατώτερη από το σημείο βρασμού του διαλύτη, οπότε και αυτός συμπυκνώνεται στην αρχή της κολώνας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον εγκλωβισμό των ουσιών του δείγματός μας (**solvent trapping**) μέσα στην "παγίδα" διαλύτη. Αυτό το solvent trapping οδηγεί σε οξείες κορυφές στο χρωματογράφημα. Έχει αποδειχθεί ότι η splitless injection θα δώσει ένα solvent effect

ακόμα και σε ισόθερμη ανάλυση σε υψηλές θερμοκρασίες (K.Grob and G.Grob, 1974). Αυτό μπορεί να αποδειχθεί χρήσιμο για να κερδίσουμε χρόνο στην ανάλυση των δειγμάτων που περιέχουν υψηλού μοριακού βάρους ενώσεις. Βέβαια ένα αρνητικό στοιχείο της splitless injection για την ανάλυση είναι η μη ποσοτική μεταφορά στην κολώνα των ενώσεων με υψηλό σημείο βρασμού. Όταν λοιπόν κάνουμε ποσοτική ανάλυση θα πρέπει να περιοριστούμε σε ενώσεις με Σ.Β μέχρι τους 590 °C.

Η τριχοειδής κολώνα που χρησιμοποιήθηκε ήταν η **HP-5 MS (Cross- Linked 5% Phenylmethyl Silicone Gum Phase)**, μήκους 25 m, διαμέτρου 0,33 mm και 0,2μm πάχος υλικού, και κατέληγε απ'ευθείας στην πηγή ιόντων.

Ως **φέρων αέριο** χρησιμοποιήθηκε ήλιο, με πίεση 55 kPa.

Οι **συνθήκες ηλεκτρονικού ιονισμού** ήταν:

- Ενέργεια ιονισμού: 70 eV,
- θερμοκρασία της πηγής ιόντων 180 °C ,
- πεδίο τιμών μάζας: 35-590 m/z
- scan time 14/decade
- πολλαπλασιαστής δυναμικού ηλεκτρονίου: 1700-1800 mV

Οι **συνθήκες χρωματογραφίας** ήταν:

- αρχική θερμοκρασία φούρνου 70 °C, για ένα λεπτό,
- αύξηση στους 150 °C με ρυθμό 10 °C/min
- στη συνέχεια αύξηση ανά 5 °C/min ως τους 290 °C και παραμονή για 30 λεπτά.

Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω (βλέπε §4) εφαρμόστηκαν δύο διαφορετικές μέθοδοι φασματοσκοπίας μάζας ηλεκτρονικού ιονισμού, η **Μέθοδος Πλήρους Σάρωσης (Full Scan)** και η **μέθοδος Επιλεγμένων Ιόντων (Selected Ion Monitoring- SIM)**.

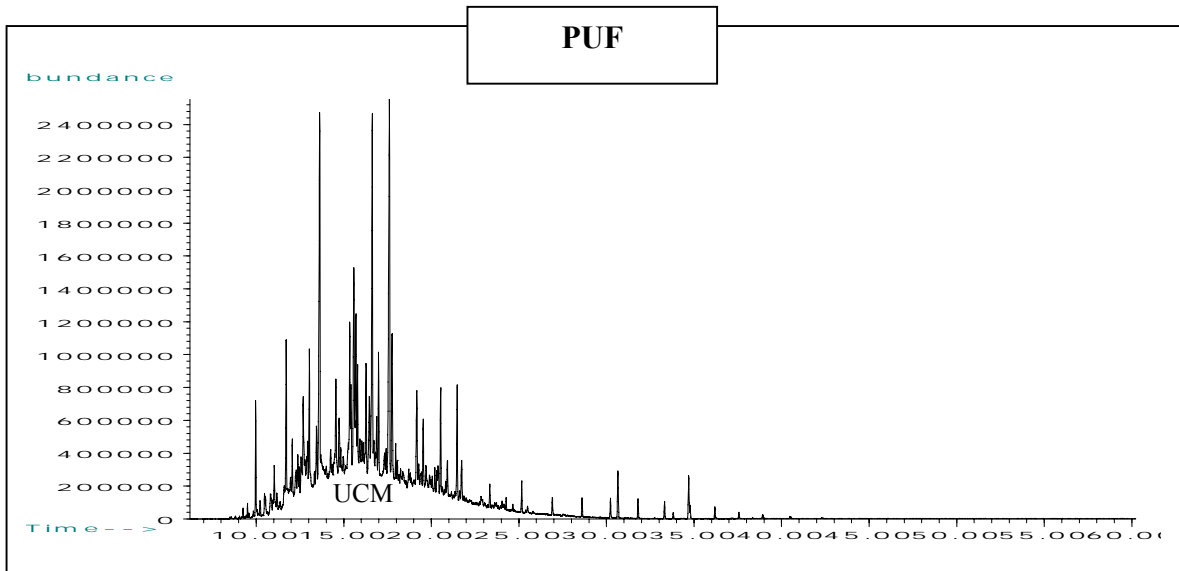
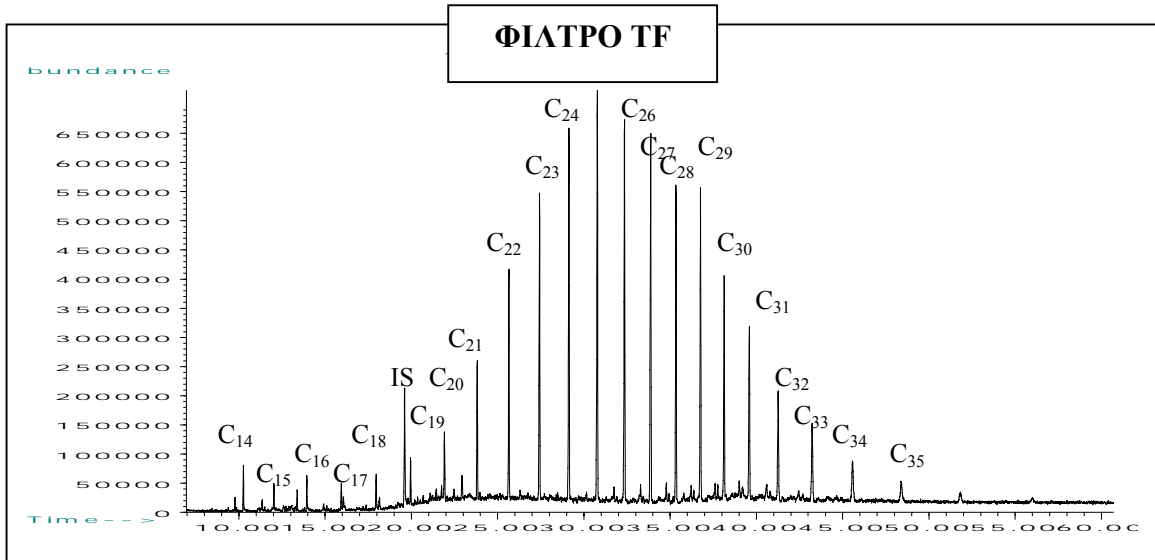
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

5. ΑΠΩΛΕΙΕΣ ΛΟΓΩ ΠΤΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ (VOLATILIZATION LOSSES)- ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Όπως προαναφέρθηκε στο κεφάλαιο 2.2, πρόκειται για απώλειες λόγω πτητικότητας ενώσεων, οι οποίες, ενώ κανονικά βρίσκονται σε σωματιδιακή φάση στην ατμόσφαιρα, κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας περνάνε στην αέρια φάση είτε εξαιτίας της διαφορετικής πίεσης μεταξύ των δύο πλευρών του φίλτρου, είτε λόγω αύξησης της θερμοκρασίας ή μείωσης των επιπέδων ρύπανσης κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας. Αυτή η αέρια φάση συλλέγεται σε παγίδα πολυουρεθάνης (η οποία είναι τοποθετημένη πίσω από το φίλτρο) και έτσι είναι εφικτή η εκτίμηση του ποσοστού της ένωσης που μεταβαίνει στην αέρια φάση κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας. Παράλληλα, όμως, η χρήση στην περίπτωση μας του απογυμνωτή (denuder) μπροστά από το φίλτρο έχει ως αποτέλεσμα την μεταβολή της ισορροπίας αέριας/ σωματιδιακής φάσης, προκαλώντας μεγαλύτερες απώλειες λόγω πτητικότητας. Αυτό συμβαίνει διότι ο αέρας που διέρχεται από το φίλτρο δεν περιέχει καθόλου αέρια φάση των ενώσεων οπότε μέρος της σωματιδιακής φάσης προσπαθεί να μεταβεί στην αέρια (προκειμένου να επαναφέρει ένα είδος ισορροπίας). Συνεπώς εδώ υπολογίζεται ο μέγιστος βαθμός πτητικότητας που μπορεί να έχει μια ένωση.

5.1 ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

Στα δείγματά που ελήφθησαν διακρίνουμε τα κ-αλκάνια C₁₄-C₃₇, τους ισοπρενοειδής υδρογονάνθρακες Πριστάνιο και Φυτάνιο, καθώς και το μίγμα κυκλικών και διακλαδισμένων υδρογονανθράκων (UCM) το οποίο δεν διαχωρίζεται χρωματογραφικά. Στο σχήμα 5.1.1.1 εικονίζεται ένα χαρακτηριστικό χρωματογράφημα GC του πρώτου κλάσματος της υγρής χρωματογραφίας. Τα κ-αλκάνια από C₁₄-C₃₅ ανιχνεύτηκαν τόσο στα φίλτρα Teflon (TF) όσο και στις παγίδες πολυουρεθάνης (PUF). Οι συγκεντρώσεις για τα κ-αλκάνια C₁₄-C₂₀ (και σε αρκετά δείγματα έως το C₂₂) είναι αρκετά μεγαλύτερες στις παγίδες PUF απ'ότι στα φίλτρα, ενώ τα κ-αλκάνια C₂₂-C₂₉ βρίσκονται στις παγίδες PUF στις ίδιες περίπου συγκεντρώσεις με τα φίλτρα. Το αντίθετο συμβαίνει με τα κ-αλκάνια μεγαλύτερου μοριακού βάρους (>C₃₁) τα οποία βρίσκονται σχεδόν αποκλειστικά στα φίλτρα. Αυτά τα αποτελέσματα αποδεικνύουν, όπως άλλωστε αναμενόταν, ότι οι απώλειες εξαρτώνται από την πτητικότητα του κάθε



Σχήμα 5.1.1.1: Χαρακτηριστικό GC-MS χρωματογράφημα του πρώτου κλάσματος της υγρής χρωματογραφίας.

C_n: κ-αλκάνια (όπου n ο αριθμός των ατόμων άνθρακα)

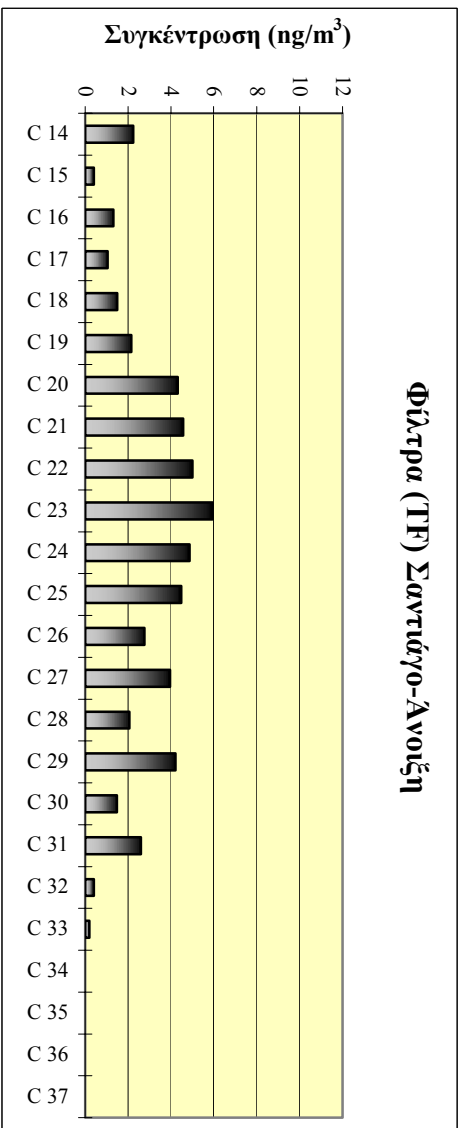
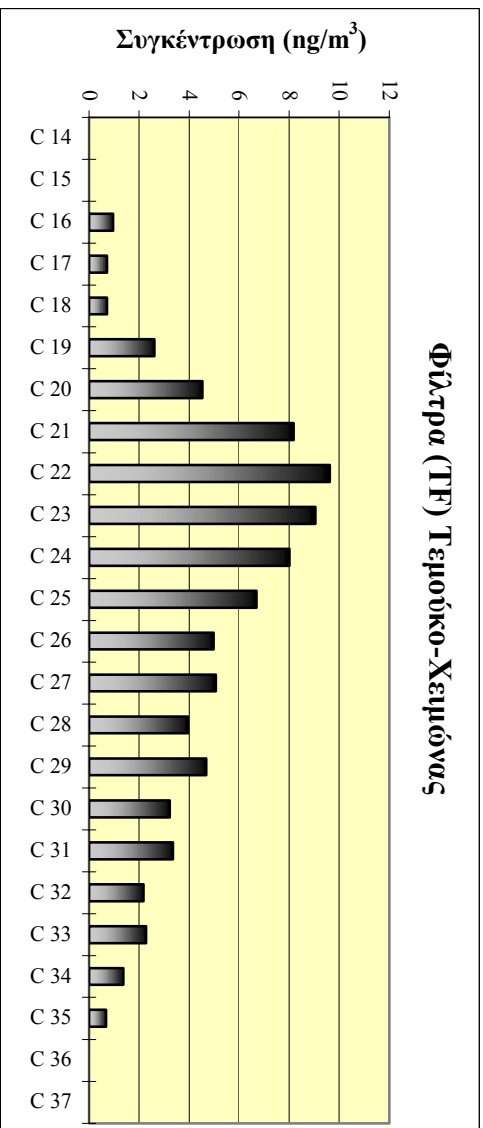
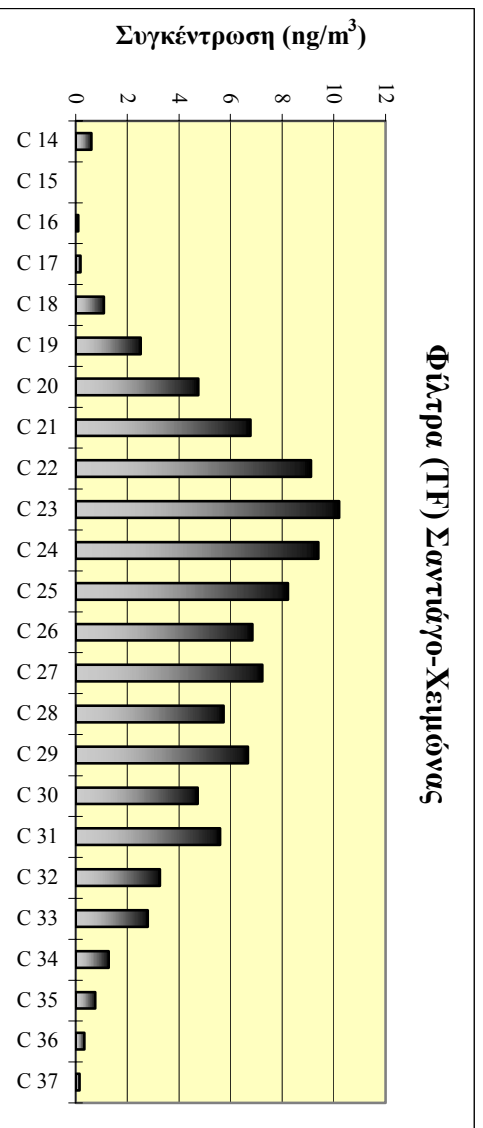
αλκανίου. Στα **διαγράμματα 5.1.3** παρατηρούμε τις ολικές συγκεντρώσεις των κ-άλκανίων για τις δύο περιοχές όπου με άσπρο σημειώνεται η συγκέντρωση στο φίλτρο

(TF) και με μαύρο η συγκέντρωση στο PUF. Στα **διαγράμματα 5.1.2** παρατηρούμε ποιές είναι οι συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων στα φίλτρα (χωρίς το PUF). Τέλος στα **διαγράμματα 5.1.4** παρατηρούμε τις % απώλειες λόγω πτητικότητας για κάθε αλκάνιο, δηλαδή με δεδομένο ότι η ολική συγκέντρωση είναι το άθροισμα TF+PUF και αντιστοιχεί στο 100% , με το άσπρο χρώμα φαίνεται πόση % συγκέντρωση αντιστοιχεί στο φίλτρο και με το μαύρο χρώμα πόση % συγκέντρωση αντιστοιχεί στο PUF. Για τα κ-αλκάνια C₁₄-C₃₃ οι απώλειες λόγω πτητικότητας αντιπροσωπεύουν από το 7% έως ~100% των ολικών συγκεντρώσεων. Τα κ-αλκάνια C₁₄-C₁₈ συλλέγονται κατά 80-100% στις παγίδες PUF, ενώ τα κ-αλκάνια C₃₂-C₃₇ συλλέγονται κατά 80-100% στα φίλτρα.

Παρατηρούμε ότι αν δεν ληφθούν υπόψη οι απώλειες λόγω πτητικότητας, τότε οι πολύ μικρές συγκεντρώσεις για τα κ-αλκάνια < C₂₆ , και ιδίως των ≤ C₂₂ (ανθρωπογενή αλκάνια), οδηγούν στην εξαγωγή του λαθεμένου συμπεράσματος ότι η συνεισφορά των εκπομπών από τα οχήματα είναι αμελητέα και ότι τα άκαυστα ορυκτά καύσιμα και οι απευθείας βιογενείς εκπομπές από τους κηρούς της εφυμένιδας των φύλλων των φυτών, είναι οι βασικές πηγές των αλειφατικών υδρογονανθράκων (διαγράμματα 5.1.2). Όμως, οι διορθωμένες συγκεντρώσεις (διάγραμμα 5.1.3 άσπρο+μαύρο), δείχνουν ότι η συνεισφορά από καύσεις ορυκτών καυσίμων είναι αρκετά σημαντικές (παράγραφο 1.3.1.1).

Παράλληλα η ύπαρξη μείγματος μη διαχωριζόμενων κυκλικών και ακόρεστων υδρογονανθράκων (Unresolved Complex Mixture- UCM) είναι μια πολύ σπουδαία παράμετρος προκειμένου να εκτιμήσουμε τις πηγές των αλειφατικών υδρογονανθράκων. Το **UCM** όπως έχει ήδη αναφερθεί αναλυτικά στις παραγράφους 4.1.1 και 1.3.2 οφείλεται **σε προϊόντα πετρελαϊκής προέλευσης** (άκαυστα πετρελαιοειδή). ή/και σε υπολείμματα πετρελαίου, τα οποία έχουν υποστεί εκτενή αποικοδόμηση. Στα συγκεκριμένα δείγματα το UCM ανιχνεύτηκε μόνο στις παγίδες πολυουρεθάνης και μάλιστα σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις (παράγραφος 4.1.1). Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι οι απώλειες λόγω πτητικότητας είναι σχεδόν **100% για το UCM**. Συνεπώς αν δεν χρησιμοποιηθεί η δειγματοληπτική διάταξη την οποία χρησιμοποιήσαμε, εξάγονται εσφαλμένα συμπεράσματα.

Διάγραμμα 6.1.2: Συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων πάνω στο φίλτρο TF, σε σωματιδιακή φάση αερολυμάτων στο: Σαντιάγο-Χειμώνας, Τεμούκο-Χειμώνας, Σαντιάγο-Άνοιξη



Παράλληλα αν δούμε τους **πίνακες 5.1.1.3 παρατηρούμε** ότι το σύνολο των Αλειφατικών Υδρογονανθράκων πάνω στο φίλτρο TF (ο μέσος όρος των δειγμάτων) είναι 99,83 ng/m³ για το Σαντιάγο (Αύγουστος), ενώ η πραγματική συγκέντρωση (PUF+TF) είναι 1207,58 ng/m³, συνεπώς αν δεν προσμετρηθεί η ποσότητα που

συλλέγεται στα PUF, τότε θα έχουμε απώλειες (λόγω πτητικότητας) **91,73%** στο σύνολο των αλειφατικών υδρογονανθράκων. Όπως βλέπουμε στους πίνακες το ίδιο σημαντικές είναι οι απώλειες και στις άλλες δύο δειγματοληψίες. Ομοίως και οι συγκεντρώσεις Πριτανίου και Φυτανίου είναι σημαντικά μεγαλύτερες αν λάβουμε υπόψιν μας και τις ποσότητες που συλλέγονται πάνω στο PUF (μόλις ~ το 0,7% συλλέγεται στο φίλτρο ενώ το 99.3% στο PUF).

Ομοίως παρατηρείται ότι οι τιμές του **CPI₁**, είναι μικρότερες αν ληφθούν υπόψιν οι απώλειες λόγω πτητικότητας. Έτσι για την περιοχή του Σαντιάγο (Αύγουστος) για τα φίλτρα **CPI₁=1.06** , ενώ για το σύνολο (φίλτρα+PUF) **CPI₁=0.7**. Στην περιοχή του Τεμούκο για τα φίλτρα **CPI₁=1.01** , ενώ για το σύνολο (φίλτρα+PUF) **CPI₁=0.67**. Τέλος στην περιοχή του Σαντιάγο (Οκτώβριος) για τα φίλτρα **CPI₁=1.07**, ενώ για το σύνολο (φίλτρα+PUF) **CPI₁=0.8**, αποδεικνύοντας για άλλη μια φορά την μεγάλη συνεισφορά ανθρωπογενών πηγών και στις δύο περιοχές καθόλη τη διάρκεια του χρόνου.

Πίνακας 5.1.1.3(ι): Συγκεντρώσεις και διαγνωστικά κριτήρια των αλειφατικών υδρογονανθράκων στα αερολύματα (Σαντιάγο-Χειμώνας)

Αλειφ. Υδρογονάνθρακες	Σαν-Χειμ. 1		Σαν-Χειμ. 2		Σαν-Χειμ. 3	
	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF
ΣΑΥ (ng/m ³)	56,94	2055,93	55,70	1407,90	122,18	2039,91
1. κ-Αλκάνια (ng/m³)	56,94	543,06	55,70	342,94	122,18	122,18
CPI ₁ (C ₁₄ -C ₃₇)	1,21	0,59	1,11	0,66	1,17	1,17
Σ (C ₁₄ -C ₂₅) (ng/m ³)	27,03	398,30	43,06	280,76	46,22	46,22
CPI ₂ (C ₁₄ -C ₂₅)	1,15	0,49	1,06	0,62	1,08	1,08
Σ (C ₂₆ -C ₃₇) (ng/m ³)	29,91	144,75	12,65	62,19	75,95	75,95
CPI ₃ (C ₂₆ -C ₃₇)	1,27	0,92	1,31	0,87	1,24	1,24
% wax	12,19	30,56	9,88	23,83	10,15	10,15
2. UCM (ng/m³)	-	1431,08	-	1022,06	-	1917,73
UCM/KA	-	2,64	-	2,98	-	15,70
3. Ισοπρενοειδή						
Pr (ng/m ³)	δ.π.	38,38	δ.π.	21,34	δ.π.	δ.π.
Ph (ng/m ³)	δ.π.	43,42	δ.π.	21,55	δ.π.	δ.π.
Pr/Ph	δ.π.	0,88	δ.π.	0,99	δ.π.	δ.π.
C ₁₇ /Pr	δ.π.	1,01	δ.π.	1,15	δ.π.	δ.π.
C ₁₈ /Ph	δ.π.	1,72	δ.π.	2,39	δ.π.	δ.π.

Αλειφ. Υδρογονάνθρακες	Σαν-Χειμ. 4		Σαν-Χειμ. 5		Σαν-Χειμ. 6	
	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF
ΣΑΥ (ng/m ³)	76,38	812,53	350,75	693,12	51,67	347,00
1. κ-Αλκάνια (ng/m³)	76,38	258,61	350,60	452,65	51,34	114,82
CPI ₁ (C ₁₄ -C ₃₇)	1,08	0,78	1,02	0,83	1,05	0,73
Σ (C ₁₄ -C ₂₅) (ng/m ³)	56,32	185,64	138,95	239,37	38,92	102,02
CPI ₂ (C ₁₄ -C ₂₅)	1,05	0,89	1,27	0,78	1,06	0,71
Σ (C ₂₆ -C ₃₇) (ng/m ³)	20,06	72,97	211,65	213,28	12,42	12,80
CPI ₃ (C ₂₆ -C ₃₇)	1,20	0,56	0,88	0,88	1,02	0,98
% wax	9,99	14,81	4,53	13,12	7,49	19,49
2. UCM (ng/m³)	-	530,91	-	211,38	-	217,28
UCM/KA	-	2,05	-	0,47	-	1,89
3. Ισοπρενοειδή						
Pr (ng/m ³)	δ.π.	10,08	0,03	11,45	0,18	6,39
Ph (ng/m ³)	δ.π.	12,93	0,11	17,63	0,15	8,51
Pr/Ph	δ.π.	0,78	0,25	0,65	1,25	0,75
C ₁₇ /Pr	δ.π.	1,87	6,75	1,57	4,52	2,09
C ₁₈ /Ph	δ.π.	1,48	10,52	2,08	10,09	2,23

Πίνακας 5.1.1.3(ι): Συνέχεια (Σαντιάγο-Χειμώνας)

Αλειφ. Υδρογονάνθρακες	Σαν-Χειμ. 7		Σαν-Χειμ. 8		Σαν-Χειμ. 9	
	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF
ΣΑΥ (ng/m ³)	51,23	550,29	57,64	522,72	63,59	1972,09

1. κ-Αλκάνια (ng/m³)	51,23	182,00	57,46	129,02	63,59	403,86
CPI ₁ (C ₁₄ -C ₃₇)	1,21	0,50	1,07	0,99	1,08	0,85
Σ (C ₁₄ -C ₂₅) (ng/m ³)	36,51	165,82	42,41	112,94	47,29	359,81
CPI ₂ (C ₁₄ -C ₂₅)	1,10	0,45	0,96	0,92	1,04	0,90
Σ (C ₂₆ -C ₃₇) (ng/m ³)	14,72	16,17	15,04	16,08	16,29	44,05
CPI ₃ (C ₂₆ -C ₃₇)	1,54	1,37	1,44	1,59	1,19	0,54
ΣMar (ng/m ³)	2,00	30,06	2,47	34,23	2,85	122,26
ΣTer (ng/m ³)	8,21	8,63	7,78	8,78	8,05	14,03
C ₂₉ /C ₃₁	1,26	1,32	1,25	0,85	1,52	1,94
% wax	12,56	38,85	14,39	11,61	8,97	12,87
2. UCM (ng/m³)	-	341,64	-	371,73	-	1506,50
UCM/KA	-	1,88	-	2,88	-	3,73
3. Ισοπρενοειδή						
Pr (ng/m ³)	δ.π.	15,15	0,19	11,82		34,40
Ph (ng/m ³)	δ.π.	11,50		10,15		27,33
Pr/Ph	δ.π.	1,32		1,16		1,26
C ₁₇ /Pr	δ.π.	1,35	2,00	1,51		1,30
C ₁₈ /Ph	δ.π.	2,07		1,58		1,82

Πίνακας 5.1.1.3(ι): Συγκεντρώσεις και διαγνωστικά κριτήρια των αλειφατικών υδρογονανθράκων στα αερολύματα (Τεμούκο-Χειμώνας)

Αλειφ. Υδρογονάνθρακες	Τεμ-Χειμ. 1		Τεμ-Χειμ. 2		Τεμ-Χειμ. 3	
	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF

ΣΑΥ (ng/m ³)	66,57	1273,89	132,21	773,87	72,50	906,47
1. κ-Αλκάνια (ng/m³)	64,17	382,37	132,21	270,54	72,50	295,83
CPI ₁ (C ₁₄ -C ₃₇)	0,96	0,44	1,15	0,57	1,07	0,29
Σ (C ₁₄ -C ₂₅) (ng/m ³)	55,07	369,14	53,77	182,57	60,53	276,76
CPI ₂ (C ₁₄ -C ₂₅)	0,96	0,42	1,20	0,41	1,09	0,27
Σ (C ₂₆ -C ₃₇) (ng/m ³)	9,10	13,23	78,43	87,97	11,96	19,07
CPI ₃ (C ₂₆ -C ₃₇)	0,96	1,07	1,13	1,06	0,97	0,91
% wax	13,42	46,59	9,44	33,98	9,45	56,16
2. UCM (ng/m³)	-	848,02	-	481,39	-	587,24
UCM/KA	-	2,22	-	1,78	-	1,99
3. Ισοπρενοειδή						
Pr (ng/m ³)	0,63	15,87	δ.π.	9,62	δ.π.	10,49
Ph (ng/m ³)	1,78	27,63	δ.π.	12,31	δ.π.	12,91
Pr/Ph	0,36	0,57	δ.π.	0,78	δ.π.	0,81
C ₁₇ /Pr	3,89	1,61	δ.π.	1,16	δ.π.	1,60
C ₁₈ /Ph	1,54	2,60	δ.π.	3,19	δ.π.	4,61

Αλειφ. Υδρογονάνθρακες	Τεμ-Χειμ. 4		Τεμ-Χειμ. 5		Τεμ-Χειμ. 6	
	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF
ΣΑΥ (ng/m ³)	53,38	650,19	145,09	404,25	36,28	139,81
1. κ-Αλκάνια (ng/m³)	53,01	222,57	145,09	263,95	35,55	111,83
CPI ₁ (C ₁₄ -C ₃₇)	0,95	0,32	1,11	0,56	1,03	0,41
Σ (C ₁₄ -C ₂₅) (ng/m ³)	39,57	200,47	75,48	189,42	27,67	99,31
CPI ₂ (C ₁₄ -C ₂₅)	0,99	0,28	1,23	0,44	1,06	0,35
Σ (C ₂₆ -C ₃₇) (ng/m ³)	13,44	22,10	69,61	74,52	7,88	12,52
CPI ₃ (C ₂₆ -C ₃₇)	0,84	0,81	0,98	0,96	0,90	1,20
% wax	12,97	52,46	6,37	32,94	12,55	47,09
2. UCM (ng/m³)	-	406,21	-	122,88	-	15,91
UCM/KA	-	1,83	-	0,47	-	0,14
3. Ισοπρενοειδή						
Pr (ng/m ³)	0,09	7,59	δ.π.	3,98	0,39	3,62
Ph (ng/m ³)	0,28	13,83	δ.π.	13,45	0,34	8,45
Pr/Ph	0,33	0,55	δ.π.	0,30	1,14	0,43
C ₁₇ /Pr	6,40	1,85	δ.π.	2,59	3,12	2,40
C ₁₈ /Ph	1,07	3,80	δ.π.	2,73	δ.π.	3,08

Πίνακας 5.1.1.3(ιι): Συγκεντρώσεις και διαγνωστικά κριτήρια των αλειφατικών υδρογονανθράκων στα αερολύματα (Σαντιάγο-Άνοιξη)

Αλειφ. Υδρογονάνθρακες	Σαν-Άνοιξ. 1		Σαν-Άνοιξ. 2	
	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF
ΣΑΥ (ng/m ³)	49,23	510,20	22,70	2386,76

1. κ-Αλκάνια (ng/m³)	47,81	144,29	22,70	288,78
CPI ₁ (C ₁₄ -C ₃₇)	1,07	1,25	1,49	1,18
Σ (C ₁₄ -C ₂₅) (ng/m ³)	31,13	125,66	15,20	256,83
CPI ₂ (C ₁₄ -C ₂₅)	0,98	1,25	1,22	1,19
Σ (C ₂₆ -C ₃₇) (ng/m ³)	16,68	18,63	7,50	31,95
CPI ₃ (C ₂₆ -C ₃₇)	1,25	1,22	2,30	1,06
% wax	15,46	25,41	24,47	28,36
2. UCM (ng/m³)	-	330,85	-	2017,60
UCM/KA	-	2,29	-	6,99
3. Ισοπρενοειδή				
Pr (ng/m ³)	0,84	22,01	δ.π.	50,98
Ph (ng/m ³)	0,58	13,05	δ.π.	29,40
Pr/Ph	1,45	1,69	δ.π.	1,73
C ₁₇ /Pr	2,06	1,52	δ.π.	1,40
C ₁₈ /Ph	2,26	0,37	δ.π.	0,39

Αλειφ. Υδρογονάνθρακες	Σαν-Άνοιξ. 3		Σαν-Άνοιξ. 4	
	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF
ΣΑΥ (ng/m³)	51,84	1857,05	42,97	2045,50
1. κ-Αλκάνια (ng/m ³)	50,79	331,47	42,82	282,27
CPI ₁ (C ₁₄ -C ₃₇)	1,31	0,69	1,36	0,88
Σ (C ₁₄ -C ₂₅) (ng/m ³)	29,18	304,07	26,60	265,82
CPI ₂ (C ₁₄ -C ₂₅)	1,09	0,65	1,19	0,84
Σ (C ₂₆ -C ₃₇) (ng/m ³)	21,61	27,40	16,22	16,45
CPI ₃ (C ₂₆ -C ₃₇)	1,68	1,31	1,71	1,74
% wax	21,18	25,62	20,11	16,54
2. UCM (ng/m³)	-	1438,37	-	1687,86
UCM/KA	-	4,34	-	5,98
3. Ισοπρενοειδή				
Pr (ng/m ³)	0,53	43,91	0,06	41,29
Ph (ng/m ³)	0,52	43,30	0,08	34,07
Pr/Ph	1,02	1,01	0,75	1,21
C ₁₇ /Pr	0,99	1,34	0,11	1,36
C ₁₈ /Ph	2,70	0,92	7,18	1,68

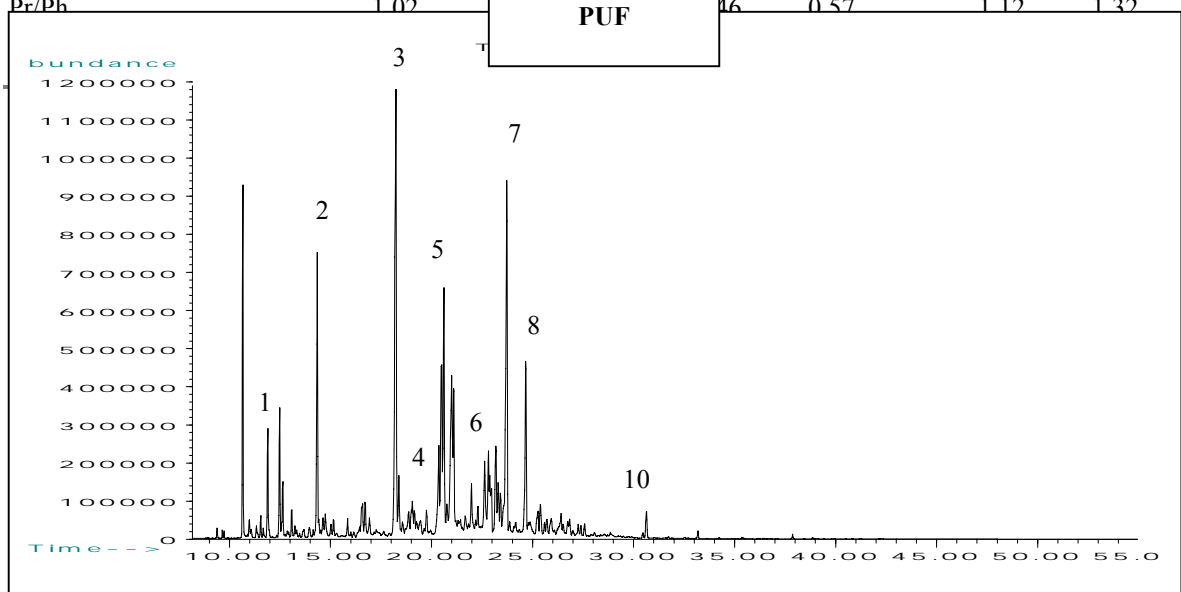
Πίνακας 5.1.1.3(ιγ): Μέσοι όροι συγκεντρώσεων και διαγνωστικών κριτηρίων των αλειφατικών υδρογονανθράκων στα αερολύματα

Αλειφ. Υδρογονάνθρακες	Σαντιάγο Χειμώνας		Τεμούκο Χειμώνας		Σαντιάγο Άνοιξη	
	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF
ΣΑΥ (ng/m ³)	99,83	1207,58	92,71	743,58	60,07	1746,72
1. κ-Αλκάνια (ng/m³)	99,57	330,72	91,55	309,43	58,83	307,97

CPI ₁ (C ₁₄ -C ₃₇)	1,06	0,70	1,01	0,67	1,07	0,80
Σ (C ₁₄ -C ₂₅) (ng/m ³)	53,75	245,02	52,27	263,50	40,16	279,53
CPI ₂ (C ₁₄ -C ₂₅)	1,09	0,66	1,12	0,63	0,94	0,77
Σ (C ₂₆ -C ₃₇) (ng/m ³)	45,82	85,70	39,27	45,93	18,68	28,44
CPI ₃ (C ₂₆ -C ₃₇)	1,03	0,85	0,87	0,87	1,43	1,12
% wax	8,10	18,08	8,83	37,30	19,27	17,83
2. UCM (ng/m³)	-	838,92	-	410,27	-	1368,67
UCM/KA	-	2,54	-	1,33	-	4,68

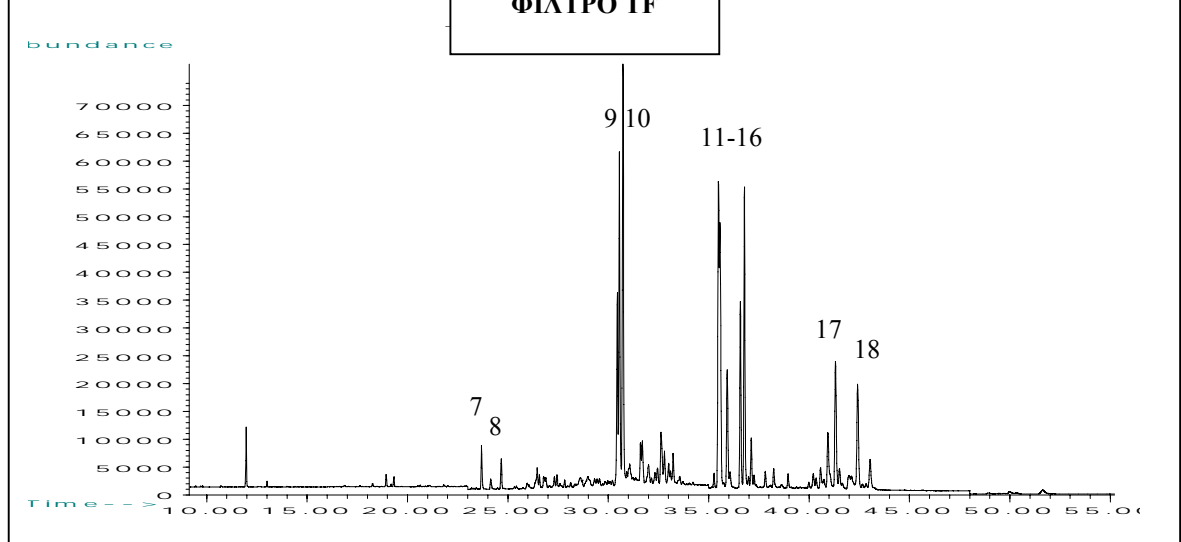
3. Ισοπρενοειδή

Pr (ng/m ³)	0,13	18,71	0,37	8,71	0,65	39,84
Ph (ng/m ³)	0,13	19,23	0,80	15,16	0,58	30,24
Pr/Ph	1,02		0,46	0,57	1,12	1,32



ανιχνεύτηκαν τόσο στα λεπτά φίλτρα (LF) όσο και στις παγίδες πολυουρεθάνης

(PIUF). Αντίθετα οι ενώσεις: Βένζο[α]πυρένιο, Ανθρακένιο, Ίνδανο[1,2,3-



Σχήμα 5.2.1 . Χαρακτηριστικό GC-MS χρωματογράφημα ΠΑΥ, όπου διακρίνονται οι ενώσεις:

1. IS (εσωτερικό πρότυπο), 2. Φλοουρένιο, 3. Φενανθρένιο, 4. Ανθρακένιο,
5. Μεθυλο-Φενανθρένιο, 6. Διμεθυλο-Φενανθρένιο, 7. Φλοουρανθένιο, 8. Πυρένιο, 9. Βένζο[α]ανθρακένιο,
10. Χρυσένιο/Τριφενυλένιο, 11. Βένζο[β]φλοουρανθένιο,
12. Βένζο[κ]φλοουρανθένιο, 13. Βένζο[β/γ/κ]φλοουρανθένιο, 14. Βένζο[ε]πυρένιο, 15. Βένζο[α]πυρένιο,
16. Περιλένιο, 17. Ίνδανο[1,2,3-cd]πυρένιο, 18. Βένζο[ghi]περιλένιο

Στα **διαγράμματα 5.2.1** παρατηρούμε τις ολικές συγκεντρώσεις των ΠΑΥ για τις δύο περιοχές όπου με άσπρο σημειώνεται η συγκέντρωση στο φίλτρο (TF) και με μαύρο η συγκέντρωση στο PUF. Τέλος στα **διαγράμματα 5.2.2** παρατηρούμε τις % απώλειες λόγω πτητικότητας για κάθε ένωση ΠΑΥ, δηλαδή με δεδομένο ότι η ολική συγκέντρωση είναι το άθροισμα TF+PUF και αντιστοιχεί στο 100% , με το άσπρο χρώμα φαίνεται πόση % συγκέντρωση αντιστοιχεί στο φίλτρο και με το μαύρο χρώμα πόση % συγκέντρωση αντιστοιχεί στο PUF.

Γενικά, οι ΠΑΥ με 4 και 5 δακτυλίους συλλέγονται κυρίως πάνω στο φίλτρο TF, ενώ οι ΠΑΥ με 2 και 3 δακτυλίους συλλέγονται κυρίως στην παγίδα πολυουρεθάνης (PUF).

Παρατηρούμε ότι αν δεν ληφθούν υπόψη οι απώλειες λόγω πτητικότητας, τότε, εξάγεται το λαθεμένο συμπέρασμα ότι η συνεισφορά των εκπομπών από τα οχήματα είναι μικρή και ότι οι καύσεις ξύλου και οι απευθείας βιογενείς εκπομπές από διάφορα κωνοφόρα δέντρα κ.α. είναι οι βασικές πηγές των ΠΑΥ. Όμως, οι διορθωμένες συγκεντρώσεις δείχνουν ότι η συνεισφορά από εκπομπές αυτοκινήτων και ιδιαίτερα καύσης diesel, είναι πολύ σημαντικές.

Συγκεκριμένα στους **πίνακες 5.2.1** παρατηρείται ότι το σύνολο των ΠΑΥ πάνω στο φίλτρο TF (ο μέσος όρος ενός δείγματος) είναι 161,74 ng/m³ για το Σαντιάγο (Αύγουστος), ενώ η πραγματική συγκέντρωση (PUF+TF) είναι 223,26 ng/m³, αν λοιπόν δεν προσμετρήσουμε την συγκέντρωση πάνω στα PUF, τότε θα έχουμε απώλειες (λόγω πτητικότητας) **27,56%** στο ΣΠΑΥ. Ομοίως στο Τεμούκο η συνολική συγκέντρωση ΣΠΑΥ πάνω στο φίλτρο TF ενός δείγματος είναι 646,08 ng/m³, ενώ η πραγματική συγκέντρωση ΣΠΑΥ (TF+PUF) ισούται με 750,93 ng/m³, δηλαδή οι απώλειες λόγω εξάτμισης είναι 13,96%. Την **περίοδο της Άνοιξης**, παρατηρείται μεγαλύτερη αύξηση των απωλειών λόγω πτητικότητας, όπως αναμενόταν λόγω μεγαλύτερης θερμοκρασίας την εποχή αυτή. Έτσι στο Σαντιάγο την Άνοιξη (Οκτώβριο), η συνολική συγκέντρωση ΣΠΑΥ πάνω στο φίλτρο TF ενός δείγματος είναι 23,31 ng/m³, ενώ η πραγματική συγκέντρωση ΣΠΑΥ (TF+PUF) ισούται με 128,81 ng/m³, δηλαδή οι απώλειες λόγω εξάτμισης είναι **81,90%** στο ΣΠΑΥ

πίνακας 5.2.1 (ι): Συγκεντρώσεις και διαγνωστικά κριτήρια της σωματιδιακής φάσης ΠΑΥ στα αερολύματα Σαντιάγο-Χειμώνας

ΠΑΥ	Σαν-Χειμ. 1		Σαν-Χειμ. 2		Σαν-Χειμ. 3	
	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF
ΣΠΑΥ(ng/m ³)	381,80	423,63	296,43	322,48	373,32	544,54
CPAH/TPAH	0,81	0,74	0,91	0,85	0,88	0,65
MPh/Ph	0,00	0,36		0,90	3,84	0,03
BA / BA+ CT	0,14	0,14	0,19	0,19	0,26	0,26
BeP / BaP+BeP	0,83	0,83	0,68	0,68	0,61	0,61
Fl / Fl+Py	0,42	0,46	0,39	0,40	0,41	0,43
IP/ IP+BgP	0,03	0,03	0,23	0,23	0,24	0,24
Ph/ Ph+An	0,42	0,67		0,91	1,00	0,94
BaP+BeP	0,20	0,20	0,46	0,46	0,63	0,63
1,7DMP/2,6 DMP		0,69	2,55	1,47	0,97	1,02
Σύνολο MPh	0,00	8,57	3,76	8,99	2,13	2,13
Σύνολο DMP	0,00	5,53	3,57	1,82	2,46	15,28

ΠΑΥ	Σαν-Χειμ. 4		Σαν-Χειμ. 5		Σαν-Χειμ. 6	
	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF
ΣΠΑΥ(ng/m ³)	66,66	120,13	76,60	113,45	15,34	50,03
CPAH/TPAH	0,91	0,56	0,89	0,66	0,83	0,34
MPh/Ph		0,26	2,99	0,42	0,83	0,59
BA / BA+ CT	0,25	0,25	0,32	0,32	0,31	0,30
BeP / BaP+BeP	0,62	0,62	0,54	0,55	0,65	0,65
Fl / Fl+Py	0,83	0,48	0,20	0,36	0,42	0,45
IP/ IP+BgP	0,36	0,36	0,33	0,33	0,34	0,34
Ph/ Ph+An		0,92	1,00	0,94	0,92	0,95
BaP+BeP	0,60	0,60	0,84	0,83	0,54	0,54
1,7DMP/2,6 DMP		1,20	1,27	0,90		1,14
Σύνολο MPh	0,00	5,36	0,77	5,31	0,34	7,81
Σύνολο DMP	0,00	4,05	1,17	4,04	0,14	2,22

πίνακας 5.2.1 (ι): συνέχεια (Σαντιάγο-Αύγουστος)

ΠΑΥ	Σαν-Χειμ. 7		Σαν-Χειμ. 8		Σαν-Χειμ. 9	
	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF
ΣΠΑΥ(ng/m ³)	114,99	177,04	93,03	150,69	37,44	107,36
CPAH/TPAH	0,86	0,61	0,87	0,58	0,86	0,36
MPh/Ph	1,93	0,23	2,20	0,53	2,10	0,57
BA / BA+ CT	0,34	0,34	0,32	0,32	0,33	0,33
BeP / BaP+BeP	0,48	0,48	0,48	0,48	0,49	0,49
Fl / Fl+Py	0,41	0,54	0,64	0,50	0,60	0,47
IP/ IP+BgP	0,33	0,33	0,34	0,34	0,33	0,33
Ph/ Ph+An	0,90	0,93	0,89	0,95	0,90	0,93
BaP+BeP	1,10	1,10	1,09	1,08	1,05	1,03
1,7DMP/2,6 DMP		1,12				
Σύνολο MPh	1,06	5,32	0,49	11,19	0,26	14,05
Σύνολο DMP	0,74	6,25	0,39	4,35	0,17	4,38

πίνακας 5.2.1 (ι): Συγκεντρώσεις και διαγνωστικά κριτήρια της σωματιδιακής φάσης ΠΑΥ στα αερολύματα του Τεμούκο

ΠΑΥ	Τεμ-Χειμ. 1		Τεμ-Χειμ. 2		Τεμ-Χειμ. 3	
	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF
ΣΠΑΥ(ng/m ³)	931,53	1077,98	777,03	856,86	701,30	820,92
CPAH/TPAH	0,90	0,80	0,92	0,85	0,91	0,80
MPh/Ph	0,96	0,24	1,22	0,20	2,33	0,32
BA / BA+ CT	0,42	0,42	0,41	0,41	0,43	0,43
BeP / BaP+BeP	0,50	0,50	0,50	0,50	0,31	0,31
Fl / Fl+Py	0,42	0,45	0,69	0,63	0,71	0,67
IP/ IP+BgP	0,49	0,49	0,49	0,49	0,44	0,44
Ph/ Ph+An	0,87	0,88	0,93	0,89	0,90	0,87
BaP+BeP	1,00	1,00	1,01	1,01	2,22	2,22
1,7DMP/2,6 DMP	2,15	1,27	1,97	1,84	2,59	2,02
Σύνολο MPh	2,15	16,57	0,95	6,70	1,06	12,06
Σύνολο DMP	1,65	3,33	1,09	2,99	1,34	5,11

ΠΑΥ	Τεμ-Χειμ. 4		Τεμ-Χειμ. 5		Τεμ-Χειμ. 6	
	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF
ΣΠΑΥ(ng/m ³)	368,01	507,56	893,44	972,57	205,20	269,67
CPAH/TPAH	0,91	0,71	0,91	0,86	0,91	0,74
MPh/Ph	0,99	0,27	1,96	0,24	1,26	0,14
BA / BA+ CT	0,41	0,41	0,41	0,41	0,40	0,40
BeP / BaP+BeP	0,36	0,37	0,38	0,38	0,40	0,40
Fl / Fl+Py	0,57	0,52	0,60	0,56	0,57	0,60
IP/ IP+BgP	0,45	0,45	0,49	0,49	0,48	0,48
Ph/ Ph+An	0,92	0,88	0,93	0,89	0,87	0,89
BaP+BeP	1,74	1,74	1,62	1,63	1,51	1,51
1,7DMP/2,6 DMP	1,38	1,63	2,60	2,23	1,73	1,96
Σύνολο MPh	0,31	15,14	0,99	7,33	0,61	3,76
Σύνολο DMP	0,25	3,85	0,94	2,81	0,50	2,59

πίνακας 5.2.1 (ιι): Συγκεντρώσεις και διαγνωστικά κριτήρια της σωματιδιακής φάσης ΠΑΥ σε αερολύματα του Σαντιάγο-Οκτώβριος (Άνοιξη)

ΠΑΥ	Σαν-Άνοιξ. 1		Σαν-Άνοιξ. 1		Σαν-Άνοιξ. 1	
	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF
ΣΠΑΥ(ng/m ³)	29,68	321,90	35,93	114,92	24,98	58,90
CPAH/TPAH	0,88	0,21	0,84	0,32	0,86	0,43
MPh/Ph	1,29	0,27	1,89	1,17	1,20	1,37
BA / BA+ CT	0,29	0,28	0,29	0,28	0,79	0,79
BeP / BaP+BeP	0,71	0,71	0,60	0,61	0,58	0,58
Fl / Fl+Py	0,72	0,36	0,78	0,56	0,71	0,51
IP/ IP+BgP	0,31	0,31	0,29	0,29	0,31	0,31
Ph/ Ph+An	0,91	0,87	1,00	0,95	0,87	0,52
BaP+BeP	0,40	0,40	0,66	0,63	0,74	0,74
1,7DMP/2,6 DMP	1,03	1,50	1,32	1,04	1,35	1,93
Σύνολο MPh	0,30	38,56	0,44	27,37	0,19	7,74
Σύνολο DMP	0,25	6,69	0,38	5,13	0,20	7,47

ΠΑΥ	Σαν-Άνοιξ. 4	
	TF	TF+PUF
ΣΠΑΥ(ng/m ³)	2,64	19,51
CPAH/TPAH	0,92	0,22
MPh/Ph	0,00	0,66
BA / BA+ CT		
BeP / BaP+BeP	0,69	0,69
Fl / Fl+Py	0,65	0,43
IP/ IP+BgP	0,26	0,26
Ph/ Ph+An	1,00	0,94
BaP+BeP	0,44	0,44
1,7DMP/2,6 DMP	1,09	1,09
Σύνολο MPh	0,00	4,25
Σύνολο DMP	0,00	1,25

πίνακας 5.3.1 (iv): Μέσοι όροι συγκεντρώσεων και διαγνωστικών κριτηρίων ΠΑΥ σωματιδιακής φάσης, σε αερολύματα των δύο περιοχών

ΠΑΥ	Σαντιάγο Χειμώνας		Τεμούκο Χειμώνας		Σαντιάγο Άνοιξη	
	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF
ΣΠΑΥ(ng/m ³)	161,74	223,26	646,08	750,93	23,31	128,81
CPAH/TPAH	0,87	0,59	0,91	0,79	0,88	0,29
MPh/Ph	1,98	0,43	1,46	0,24	1,09	0,87
BA / BA+ CT	0,27	0,27	0,41	0,41	0,46	0,45
BeP / BaP+BeP	0,60	0,60	0,41	0,41	0,65	0,65
Fl / Fl+Py	0,48	0,45	0,59	0,57	0,71	0,47
IP/ IP+BgP	0,28	0,28	0,47	0,47	0,29	0,29
Ph/ Ph+An	0,86	0,91	0,91	0,88	0,94	0,82
BaP+BeP	0,72	0,72	1,52	1,52	0,56	0,55
1,7DMP/2,6 DMP	1,60	1,08	2,07	1,82	1,20	1,39
Σύνολο MPh	0,98	7,64	1,01	10,26	0,23	19,48
Σύνολο DMP	0,96	5,32	0,96	3,45	0,21	5,13

Ομοίως παρατηρείται ότι οι τιμές του **CPAH/TPAH** είναι πολύ μικρότερες αν λάβουμε υπόψιν μας τις απώλειες λόγω πτητικότητας. Έτσι στην περιοχή του Σαντιάγο (Οκτώβριος, Άνοιξη) για τα φίλτρα **CPAH/TPAH=0,87**, ενώ για το σύνολο (φίλτρα+PUF) **CPAH/TPAH=0,29**, αποδεικνύοντας την μεγάλη συνεισφορά εκπομπών αυτοκινήτων. (παράγραφος 5.2). Την περίοδο του χειμώνα (Αύγουστος) για τα φίλτρα **CPAH/TPAH=0,86**, και για το σύνολο (φίλτρα+PUF) **CPAH/TPAH=0,59**. Στην περιοχή του Τεμούκο για τα φίλτρα **CPAH/TPAH=0,9**, ενώ για το σύνολο (φίλτρα+PUF) **CPAH/TPAH=0.79**. Παρατηρούμε ότι η επίδραση των απωλειών λόγω εξάτμισης στον διαγνωστικό λόγο CPAH/TPAH είναι μεγαλύτερη την περίοδο της Άνοιξης, διότι τότε έχουμε και μεγαλύτερες απώλειες των πτητικότερων ενώσεων, λόγω υψηλών θερμοκρασιών.

Επιπρόσθετα παρατηρείται ότι οι τιμές του **MPh/Ph** είναι πολύ μικρότερες αν λάβουμε υπόψιν μας τις απώλειες λόγω πτητικότητας. Έτσι στην περιοχή του Σαντιάγο (Οκτώβριος, Άνοιξη) για τα φίλτρα **MPh/Ph =1,09**, ενώ για το σύνολο (φίλτρα+PUF) **MPh/Ph =0,87**. Την περίοδο του χειμώνα (Αύγουστος) για τα φίλτρα **MPh/Ph =1,98**, και για το σύνολο (φίλτρα+PUF) **MPh/Ph=0,43**. Στην περιοχή του Τεμούκο για τα φίλτρα **MPh/Ph =1,46**, ενώ για το σύνολο (φίλτρα+PUF) **MPh/Ph=0,24**. Γεγονός που υποδεικνύει ότι η συνεισφορά από πυρολυτικής προέλευσης ΠΑΥ είναι αρκετά

μεγάλη (υπάρχει μεγαλύτερη αφθονία των μη υποκατεστημένων έναντι των αλκυλοϋποκατεστημένων ομολόγων)

5.3 O-ΠAY

Για τα O-ΠAY στο **διάγραμμα 5.3.1** εικονίζονται οι ολικές συγκεντρώσεις των σωματιδιακών ΠAY για τις δύο περιοχές όπου με άσπρο σημειώνεται η συγκέντρωση στο φίλτρο (TF) και με μαύρο η συγκέντρωση στο PUF. Στο **διάγραμμα 5.3.2** παρατηρούμε τις % απώλειες λόγω πτητικότητας για κάθε ένωση O-ΠAY. Παρατηρούμε ότι οι απώλειες λόγω εξάτμισης είναι πολύ σημαντικές για κάποιους οξυγονομένους-ΠAY. Οι ενώσεις, όμως, οι οποίες ανήκουν σε αυτή την κατηγορία ουσιαστικά διαφέρουν πολύ μεταξύ τους- δεν διαθέτουν την ίδια χαρακτηριστική ομάδα-. Συνεπώς δεν μπορούμε να συγκρίνουμε τις ενώσεις αυτές (μεταξύ τους) ως προς τις απώλειες λόγω πτητικότητας τις οποίες παρουσιάζουν και να εξάγουμε κάποια γενικότερα συμπεράσματα.

5.4 ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΑ ΟΞΕΑ

Τα αλκανοϊκά οξέα από C₉-C₃₀ ανιχνεύτηκαν τόσο στα Teflon φίλτρα (TF) όσο και στις παγίδες πολυουρεθάνης (PUF). Οι συγκεντρώσεις για τα κ-αλκανοϊκά οξέα C₉-C₁₅ είναι αρκετά μεγαλύτερες στις παγίδες PUF απ' ό τι στα φίλτρα. Στα διαγράμματα 5.4.2 παρατηρούμε τις ολικές συγκεντρώσεις των κ-αλκανοϊκών και αλκενοϊκών οξέων για τις δύο περιοχές όπου με άσπρο σημειώνεται η συγκέντρωση στο φίλτρο (TF) και με μαύρο η συγκέντρωση στο PUF. Στα διαγράμματα 5.4.1 παρατηρούμε ποιές είναι οι

συγκεντρώσεις των κ-αλκανοϊκών και αλκενοϊκών οξέων στα φίλτρα (χωρίς το PUF). Τέλος στα διαγράμματα 5.4.3 παρατηρούμε τις % απώλειες λόγω πτητικότητας για κάθε κ-αλκανοϊκό και αλκενοϊκό οξύ, δηλαδή με δεδομένο ότι η ολική συγκέντρωση είναι το άθροισμα TF+PUF και αντιστοιχεί στο 100% , με το άσπρο χρώμα φαίνεται πόση % συγκέντρωση αντιστοιχεί στο φίλτρο και με το μαύρο χρώμα πόση % συγκέντρωση αντιστοιχεί στο PUF. Παρατηρούμε ότι οι απώλειες λόγω πτητικότητας κυμαίνονται από 28% έως ~98% των ολικών συγκεντρώσεων.

Παρατηρούμε ότι αν δεν ληφθούν υπόψη οι απώλειες λόγω πτητικότητας, τότε οι μικρές συγκεντρώσεις για τα κ-αλκανοϊκά και αλκενοϊκά οξέα (και κυρίως των μονών ομολόγων), οδηγούν στην εξαγωγή του λαθεμένου συμπεράσματος ότι η συνεισφορά των ανθρωπογενών πηγών είναι αμελητέα και ότι οι βιογενείς εκπομπές είναι οι βασικές πηγές των οξέων (διαγράμματα 5.4.1). Όμως, οι διορθωμένες συγκεντρώσεις (διάγραμμα 5.4.2 άσπρο+μαύρο), δείχνουν ότι η συνεισφορά των ανθρωπογενών πηγών είναι αρκετά σημαντικές. Αν εστιάσουμε σε ενώσεις τα: κ-C₉, κ-C₁₁, κ-C₁₆, είναι τα πιο άφθονα οργανικά οξέα που εκπέμπονται και από τα τρία είδη μηχανών (καταλυτικών, μη-καταλυτικών, diesel). Παράλληλα (όπως έχει ήδη προαναφερθεί στην παρ.1.4.1) σύμφωνα με τις μελέτες του Rogge και των συνεργατών του (1993) ένα ακόρεστο οξύ, το **ολειϊκό (C_{18:1})**, έχει ανιχνευθεί σε όλες τις εκπομπές (σωματιδιακή φάση) των τροχοφόρων. Οι απώλειες λόγω πτητικότητας του ολεϊκού οξέως κυμαίνονται από 77%-98%, ενώ για τα κ-C₉, κ-C₁₁ από 92-99%. Συνεπώς οι διορθωμένες πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις των αλειφατικών αυτών οξέων που ανιχνεύθηκαν στα δείγματα από το Σαντιάγο και το Τεμούκο και ιδίως των ομολόγων με μονό αριθμό άνθρακα, δείχνουν ότι πρόκειται για αστικές περιοχές με μεγάλες ανθρωπογενείς πηγές.

Παράλληλα αν δούμε τους **πίνακες 5.4.1** παρατηρούμε ότι το σύνολο των **Αλκανοϊκών οξέων πάνω στο φίλτρο TF** (ο μέσος όρος των δειγμάτων) είναι 404,49 ng/m³ για το Σαντιάγο (Αύγουστος), ενώ **η πραγματική συγκέντρωση (PUF+TF)** είναι 998,58 ng/m³, αν λοιπόν δεν προσμετρήσουμε την συγκέντρωση πάνω στα PUF, τότε θα έχουμε απώλειες (λόγω πτητικότητας) **60%** στο σύνολο των αλκανοϊκών οξέων. Όπως βλέπουμε στους πίνακες το ίδιο σημαντικές είναι οι απώλειες και στις άλλες δύο δειγματοληψίες. Συγκεκριμένα για το Τεμούκο, το σύνολο των Αλκανοϊκών οξέων πάνω **στο φίλτρο TF** (ο μέσος όρος των δειγμάτων) είναι 336,85 ng/m³, ενώ **η πραγματική συγκέντρωση (PUF+TF)** είναι 1109,77 ng/m³, οπότε οι απώλειες (λόγω πτητικότητας) είναι **70%**, και για το Σαντιάγο-Οκτώβριος (Άνοιξη), το σύνολο των Αλκανοϊκών οξέων πάνω **στο φίλτρο TF** (ο μέσος όρος των δειγμάτων) είναι 166,06

ng/m³, ενώ η **πραγματική συγκέντρωση** (PUF+TF) είναι 923,76 ng/m³, οπότε οι απώλειες (λόγω πτητικότητας) είναι **82%** στο σύνολο των αλκανοϊκών οξέων

Ομοίως και οι συγκεντρώσεις των **αλκενοϊκών οξέων** που μετρήθηκαν είναι σημαντικά μεγαλύτερες αν λάβουμε υπόψην μας και τις ποσότητες που συλλέγουμε πάνω στο PUF. Έτσι στο Σαντιάγο-Αύγουστος, ο μέσος όρος του συνόλου των Αλκενοϊκών οξέων πάνω **στο φίλτρο TF** είναι 37,68 ng/m³, ενώ η **πραγματική συγκέντρωση** (PUF+TF) είναι 165,60 ng/m³, οπότε οι απώλειες (λόγω πτητικότητας) είναι **77 %**. Στο Τεμούκο, ο μέσος όρος του συνόλου των Αλκενοϊκών οξέων πάνω **στο φίλτρο TF** είναι 63,39 ng/m³, ενώ η **πραγματική συγκέντρωση** (PUF+TF) είναι 269,24 ng/m³, οπότε οι απώλειες (λόγω πτητικότητας) είναι **76,5%**. Στο Σαντιάγο-Οκτώβριος, ο μέσος όρος του συνόλου των Αλκενοϊκών οξέων πάνω **στο φίλτρο TF** είναι 12,25 ng/m³, ενώ η **πραγματική συγκέντρωση** (PUF+TF) είναι **606,97** ng/m³, οπότε οι απώλειες (λόγω πτητικότητας) είναι **98 %**

Ομοίως παρατηρούμε ότι οι τιμές του **CPI₁**, είναι μικρότερες αν λάβουμε υπόψην μας τις απώλειες λόγω πτητικότητας. Έτσι για στο Σαντιάγο (Αύγουστος) για τα φίλτρα το **CPI₁=6,58** , ενώ για το σύνολο (φίλτρα+PUF) το **CPI₁=3,66**, για την περιοχή του Τεμούκο για τα φίλτρα το **CPI₁=4,02** , ενώ για το σύνολο (φίλτρα+PUF) το **CPI₁=2,45**, και τέλος για την περιοχή του Σαντιάγο -Οκτώβριος (Άνοιξη) για τα φίλτρα το **CPI₁=5,05** , ενώ για το σύνολο (φίλτρα+PUF) το **CPI₁=4,39**, αποδεικνύοντας την μεγάλη συνεισφορά ανθρωπογενών πηγών.

πίνακας 5.4.1(ι): Συγκεντρώσεις και διαγνωστικά κριτήρια των αλειφατικών οξέων σωματιδιακής φάσης, αερολυμάτων (Σαντιάγο-Χειμώνας)

Αλειφατικά Οξέα	Σαν-Χειμ. 1		Σαν-Χειμ. 2		Σαν-Χειμ. 3	
	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF
1. κ-Αλκανοϊκά οξέα (ng/m³)	419,53	756,20	304,30	492,26	419,43	860,10
CPI (C ₉ -C ₃₀)	6,18	8,50	7,09	2,94	6,87	3,40
Σ (C ₉ -C ₂₀)	367,04	703,71	275,39	406,93	367,94	727,51
CPI (C ₉ -C ₂₀)	7,35	9,80	8,24	3,07	7,77	3,56
Σ (C ₂₁ -C ₃₀)	52,49	52,49	28,91	85,33	51,48	132,59
CPI (C ₂₁ -C ₃₀)	2,63	2,63	2,70	2,40	3,52	2,71

2. κ-Αλκενοϊκά οξέα (ng/m³)	26,18	26,18	26,89	69,20	43,40	43,40
3. Όξο-οξέα & διοξεία (ng/m³)	25,48	35,82	5,42	35,36	19,50	43,04
Oxo & Dic (C ₈ +C ₉)	17,56	27,90	2,15	32,09	12,67	36,21
Dic C ₆	1,01	1,01	δ.π.	δ.π.	0,47	0,47
Dic C ₂₂	6,91	6,91	3,27	3,27	6,37	6,37

Αλειφατικά Οξεία	Σαν-Χειμ. 4		Σαν-Χειμ. 5		Σαν-Χειμ. 6	
	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF
1. κ-Αλκανοϊκά οξεία (ng/m³)	481,56	961,96	272,98	294,14	354,02	581,39
CPI (C ₉ -C ₃₀)	6,59	4,32	8,92	8,12	6,51	3,39
Σ (C ₉ -C ₂₀)	409,38	877,86	241,75	251,43	292,59	519,95
CPI (C ₉ -C ₂₀)	7,60	4,32	10,91	9,04	7,06	3,28
Σ (C ₂₁ -C ₃₀)	72,18	84,09	31,24	42,72	61,44	61,44
CPI (C ₂₁ -C ₃₀)	3,56	4,32	3,32	4,91	4,67	4,67
2. κ-Αλκενοϊκά οξεία (ng/m³)	46,21	151,40	67,05	67,05	24,63	78,25
3. Όξο-οξεία & διοξεία (ng/m³)	30,98	45,49	9,08	30,59	43,08	79,05
Oxo & Dic (C ₈ +C ₉)	18,38	32,90	6,33	27,84	25,20	61,17
Dic C ₆	2,02	2,02	0,46	0,46	3,48	3,48
Dic C ₂₂	10,58	10,58	2,29	2,29	14,39	14,39

πίνακας 5.4.1(ι): Συνέχεια

Αλειφατικά Οξεία	Σαν-Χειμ. 7		Σαν-Χειμ. 8		Σαν-Χειμ. 9	
	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF
1. κ-Αλκανοϊκά οξεία (ng/m³)	507,14	905,30	413,10	1465,69	208,20	410,26
CPI (C ₉ -C ₃₀)	6,21	3,23	21,36	4,97	18,97	3,86
Σ (C ₉ -C ₂₀)	387,21	722,06	362,92	1311,96	175,42	372,17
CPI (C ₉ -C ₂₀)	7,47	3,13	32,26	5,00	18,27	3,82
Σ (C ₂₁ -C ₃₀)	119,93	183,24	50,17	153,74	33,87	38,10
CPI (C ₂₁ -C ₃₀)	3,87	3,68	5,64	4,75	16,97	4,27
2. κ-Αλκενοϊκά οξεία (ng/m³)	38,49	94,21	28,56	316,55	δ.π.	148,17

3. Όξο-οξέα & διοξέα (ng/m³)	62,47	78,50	0,00	21,75	1,75	1,75
Oxo & Dic (C ₈ +C ₉)	33,79	49,82	0,00	21,75	0,23	0,23
Dic C ₆	5,97	5,97	δ.π.	δ.π.	0,32	0,32
Dic C ₂₂	22,71	22,71	1,19	1,19	10,63	10,63

πίνακας 5.4.1(υ): Συγκεντρώσεις και διαγνωστικά κριτήρια των αλειφατικών οξέων σωματιδιακής φάσης, αερολυμάτων (Τεμούκο-Χειμώνας)

Αλειφατικά Οξέα	Τεμ-Χειμ. 1		Τεμ-Χειμ. 2		Τεμ-Χειμ. 3	
	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF
1. κ-Αλκανοϊκά οξέα (ng/m³)	564,87	642,69	326,95	1022,96	312,30	1151,45
CPI (C ₉ -C ₃₀)	4,56	3,72	3,42	2,21	4,69	1,80
Σ (C ₉ -C ₂₀)	473,06	497,23	244,14	810,24		923,77
CPI (C ₉ -C ₂₀)	4,85	3,87	3,55	2,34	6,32	1,71
Σ (C ₂₁ -C ₃₀)	91,82	145,45	82,81	212,72		227,67
CPI (C ₂₁ -C ₃₀)	3,44	3,29	3,08	1,82	2,35	2,22
2. κ-Αλκενοϊκά οξέα (ng/m³)	59,64	59,64	102,40	135,61	48,50	294,02
3. Όξο-οξέα & διοξέα (ng/m³)	53,07	53,07	18,43	18,43	21,62	21,62

Oxo & Dic (C ₈ +C ₉)	40,24	40,24	13,08	13,08	14,74	14,74
Dic C ₆	2,21	2,21	0,80	0,80	1,50	1,50
Dic C ₂₂	4,54	4,54	4,54	4,54	5,38	5,38

Αλειφατικά Οξέα	Τεμ-Χειμ. 4		Τεμ-Χειμ. 5		Τεμ-Χειμ. 6	
	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF
1. κ-Αλκανοϊκά οξέα (ng/m³)	167,11	564,90	392,31	507,99	237,58	830,59
CPI (C ₉ -C ₃₀)	4,11	1,80	3,82	1,76	4,45	2,91
Σ (C ₉ -C ₂₀)	130,84	410,94	323,23	438,90	213,29	732,74
CPI (C ₉ -C ₂₀)	4,43	1,45	4,14	1,65	5,90	2,99
Σ (C ₂₁ -C ₃₀)	36,28	153,96	69,09	69,09	24,29	97,85
CPI (C ₂₁ -C ₃₀)	3,22	3,51	2,74	2,74	0,92	2,39
2. κ-Αλκενοϊκά οξέα (ng/m³)	18,52	116,82	105,01	105,01	46,25	286,80
3. Όξο-οξέα & διοξέα (ng/m³)	19,70	19,70	6,56	6,56	28,21	42,99
Oxo & Dic (C ₈ +C ₉)	14,53	14,53	1,97	1,97	19,55	34,33
Dic C ₆	1,35	1,35	1,10	1,10	2,71	2,71
Dic C ₂₂	3,83	3,83	3,49	3,49	5,95	5,95

πίνακας 5.4.1(ι): Συγκεντρώσεις και διαγνωστικά κριτήρια των αλειφατικών οξέων σωματιδιακής φάσης, αερολυμάτων (Σαντιάγο-Άνοιξη)

Αλειφατικά Οξέα	Σαν-Άνοιξ. 1		Σαν-Άνοιξ. 2	
	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF
1. κ-Αλκανοϊκά οξέα (ng/m³)	96,29	745,65	130,81	1000,23
CPI (C ₉ -C ₃₀)	5,24	2,97	9,25	4,22
Σ (C ₉ -C ₂₀)	70,11	653,66	114,34	895,74
CPI (C ₉ -C ₂₀)	6,68	3,07	11,38	4,70
Σ (C ₂₁ -C ₃₀)	26,17	91,98	16,47	104,49
CPI (C ₂₁ -C ₃₀)	3,15	2,36	3,67	2,02
2. κ-Αλκενοϊκά οξέα (ng/m³)	7,34	383,18	5,95	597,84
3. Όξο-οξέα & διοξέα (ng/m³)	17,88	17,88	26,51	26,51
Oxo & Dic (C ₈ +C ₉)	6,72	6,72	15,19	15,19

Dic C ₆	1,45	1,45	2,90	2,90
Dic C ₂₂	9,71	9,71	8,42	8,42

Αλειφατικά Οξέα	Σαν-Άνοιξ. 3		Σαν-Άνοιξ. 4	
	TF	TF+PUF	TF	TF+PUF
1. κ-Αλκανοϊκά οξέα (ng/m³)	94,44	958,25	134,92	667,17
CPI (C ₉ -C ₃₀)	11,07	8,32	4,96	6,40
Σ (C ₉ -C ₂₀)	72,94	931,46	119,02	598,64
CPI (C ₉ -C ₂₀)	14,89	8,35	7,43	7,21
Σ (C ₂₁ -C ₃₀)	21,50	26,79	15,90	68,53
CPI (C ₂₁ -C ₃₀)	5,65	7,29	0,87	2,99
2. κ-Αλκενοϊκά οξέα (ng/m³)	4,61	900,72	17,10	532,11
3. Όξο-οξέα & διοξέα (ng/m³)	16,00	16,00	8,58	8,58
Oxo & Dic (C ₈ +C ₉)	7,73	7,73	7,43	7,43
Dic C ₆	1,54	1,54	0,83	0,83
Dic C ₂₂	6,73	6,73	0,32	0,32

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΗΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΦΑΣΗΣ ΤΩΝ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΩΝ ΣΤΙΣ ΑΣΤΙΚΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΣΑΝΤΙΑΓΟ ΚΑΙ ΤΕΜΟΥΚΟ ΤΗΣ ΧΙΛΗΣ

5.1.1 ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

Στα δείγματά που ελήφθησαν διακρίνουμε τα κ-αλκάνια C₁₄-C₃₇, τους

ισοπρενοειδής υδρογονάνθρακες Πριστάνιο και Φυτάνιο, καθώς και το μίγμα κυκλικών και διακλαδισμένων υδρογονανθράκων (UCM) το οποίο δεν διαχωρίζεται χρωματογραφικά. Οι ολικές συγκεντρώσεις των αλειφατικών υδρογονανθράκων (ΣΑΥ) κυμάνθηκαν από 404ng/m^3 - 2056 ng/m^3 (με εξαίρεση ένα δείγμα το οποίο είχε χαμηλές συγκεντρώσεις= 140 ng/m^3), με υψηλότερες συγκεντρώσεις στο Σαντιάγο. Οι συγκεντρώσεις αυτές είναι πολύ μεγαλύτερες από συγκεντρώσεις οι οποίες μετρήθηκαν σε άλλες αστικές περιοχές όπως το Ηράκλειο Κρήτης (Gogou et al, 1996) και πάρα πολύ μεγαλύτερες από αυτές που έχουν καταμετρηθεί σε αγροτικές περιοχές, όπως τη Φινοκαλιά Κρήτης (Gogou et al, 1996). Στον **πίνακα 5.1.1.3** δίνονται οι συγκεντρώσεις του συνόλου των αλειφατικών υδρογονανθράκων (ΣΑΥ), των κ-αλκανίων (ΚΑ), του μίγματος μη διαχωρισμένων υδρογονανθράκων (UCM), των ισοπρενοειδών υδρογονανθράκων (Pr, Ph), καθώς και οι διαγνωστικοί λόγοι που προσδιορίστηκαν προκειμένου να γίνει εκτίμηση της συνεισφοράς των βιογενών και ανθρωπογενών πηγών. Στον **πίνακα 5.1.1.1** δίνονται οι μέγιστες και οι ελάχιστες τιμές συγκέντρωσης για κάθε κ-αλκάνιο, ενώ στον **πίνακα 5.1.1.2** αναγράφεται ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων για κάθε κ-αλκάνιο, για τις δύο περιοχές.

πίνακας 5.1.1.1: Μέγιστες και οι ελάχιστες τιμές συγκέντρωσης για κάθε κ-αλκάνιο

κ-αλκάνιο (ng/m^3)	Σαντιάγο Χειμώνας		Τεμούκο		Σαντιάγο Άνοιξη	
	min	max	min	max	min	max
C 14	0,18	27,14	0,17	1,92	1,95	32,10
C 15	1,60	57,65	1,80	52,36	6,04	25,18
C 16	28,73	100,99	28,73	154,74	29,08	68,48
C 17	0,19	44,88	8,67	25,54	33,45	71,62
C 18	1,58	74,67	26,01	71,89	4,80	57,39
C 19	3,11	19,73	3,86	9,02	12,07	27,37
C 20	5,18	24,65	8,30	14,97	7,45	19,62
C 21	6,22	14,56	5,33	13,57	7,96	17,36
C 22	8,02	28,83	5,99	16,97	7,56	19,43

C 23	8,09	27,42	4,65	16,98	5,77	10,69
C 24	6,44	32,71	3,42	16,59	4,99	10,35
C 25	4,14	37,27	3,05	15,88	4,03	9,52
C 26	2,80	37,69	2,57	13,92	2,71	6,95
C 27	2,37	36,07	2,64	14,44	3,23	7,04
C 28	1,42	30,30	1,32	11,69	1,91	4,74
C 29	2,08	28,19	2,05	12,09	3,84	5,80
C 30	1,19	20,90	0,40	8,66	1,39	2,67
C 31	1,88	19,44	0,63	11,87	2,50	3,50
C 32	0,31	14,09	0,24	9,59	0,00	1,81
C 33	0,73	11,08	0,00	11,13	0,00	1,01
C 34	0,37	7,33	0,00	8,20	0,00	0,00
C 35	0,25	3,85	0,00	4,03	0,00	0,00

Για τα κ-αλκάνια μέγιστες συγκεντρώσεις πάρθηκαν για τα αλκάνια C₁₆, C₁₇, C₁₈, γεγονός που αποδεικνύει τις ανθρωπογενείς πηγές. Ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων για τα C₁₆, C₁₈ είναι λίγο μεγαλύτερος στην περιοχή του Τεμούκο σε σύγκριση με την περιοχή του Σαντιάγο, παρόλο που η συνολική συγκέντρωση αλκανίων είναι μεγαλύτερη στο Σαντιάγο. Τα αλκάνια αυτά προκύπτουν κυρίως από την άκαυστη diesel αλλά και την καύση ορυκτών απολιθωμάτων (γαιάνθρακα, πετρέλαιο κ.λ.π.). Όπως αναφέρθηκε ήδη στο κεφάλαιο 1.4.1.1 το αργό πετρέλαιο, η βενζίνη, η diesel, και τα λιπαντικά, περιέχουν κ-αλκάνια μέχρι το n-C₃₅, χωρίς προτίμηση μονών προς ζυγών ομολόγων, και με δείκτη προτίμησης άνθρακα (CPI_{odd})~1 (Zinbo M., 1989; Simoneit B.R.T, 1986). Συγκεκριμένα η diesel περιέχει κ-αλκάνια μέχρι το C₃₀, με το μεγαλύτερο από το 95% της μάζας των κ-αλκανίων να είναι στην περιοχή ≤ C₁₉. Όπως έχει ήδη αναφερθεί ενδεικτικό είναι το γεγονός ότι στο Σαντιάγο της Χιλής κυκλοφορεί ένας υπέρμετρα αυξανόμενος αριθμός οχημάτων και τεράστιος αριθμός πετρελαιοκίνητων λεωφορείων (12.000 diesel λεωφορεία στο Σαντιάγο).

πίνακας 5.1.1.2: Μέσος όρος των συγκεντρώσεων κ-αλκανίων

κ-αλκάνια ng/m ³	Σαντιάγο Χειμώνας	Τεμούκο	Σαντιάγο Ανοιξη
C 14	9,57	0,00	10,15
C 15	16,47	8,73	9,69
C 16	40,60	77,31	53,60
C 17	24,58	14,42	55,51
C 18	36,40	47,66	29,01
C 19	10,88	6,26	21,38

C 20	15,51	12,30	16,63
C 21	10,13	9,63	14,47
C 22	15,52	12,95	14,94
C 23	15,23	10,78	9,92
C 24	19,06	10,16	8,13
C 25	15,79	8,48	6,97
C 26	14,38	6,61	4,48
C 27	14,10	6,33	5,41
C 28	13,37	4,77	3,34
C 29	10,63	5,43	5,50
C 30	7,45	3,86	2,49
C 31	7,41	4,19	3,32
C 32	4,16	2,56	0,93
C 33	3,29	2,44	0,34
C 34	1,40	1,37	0,00
C 35	0,80	0,67	0,00

Παράλληλα μεγάλες συγκεντρώσεις βρέθηκαν για τα αλκάνια C₂₀₋₂₈, των οποίων η ποικιλία οφείλεται σε διαφορετικές συνεισφορές τόσο ανθρωπογενών όσο και βιογενών πηγών. Γενικά οι συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων στο Σαντιάγο και το Τεμούκο της Χιλής, είναι **υψηλότερες** από αυτές που μετρήθηκαν σε άλλες αστικές περιοχές όπως στο **Λος Άντζελες** όπου KA= 20-146 ng/m³ και στην Πασαντένα (Rogge et al, 1993a-c), στην **Βαρκελώνη** όπου KA= 198-314 ng/m³ (Gogou et al, 1994), στο **Ηράκλειο Κρήτης**, όπου KA= 75.9- 316.5 ng/m³ (Gogou et al, 1996) και πάρα πολύ υψηλότερες από αυτές που μετρήθηκαν σε ημιαστικές και αγροτικές περιοχές της Κρήτης όπου ΣΑΥ= 7.1-24.3 ng/m³ (Gogou et al, 1996; Kavouras et al., 1998). Αυτό αποδεικνύει ότι η συνεισφορά των ανθρωπογενών πηγών στο Σαντιάγο και το Τεμούκο είναι πολύ σημαντική.

Η υψηλή συνεισφορά των ανθρωπογενών πηγών επιβεβαιώνεται από τις τιμές **CPI₁**, οι οποίες ποικίλουν από 0.3 έως 1.2, με μέσο όρο τιμών: 0,70 για το Σαντιάγο τον Αύγουστο (Χειμώνας), 0.66 για το Τεμούκο και 0,80 για το Σαντιάγο τον Οκτώβριο (Άνοιξη). Αυτές οι τιμές CPI₁ αντικατοπτρίζουν την σπουδαιότητα των εκπομπών από κατάλοιπα πετρελαίου, diesel καθώς και βενζίνης. Επιπροσθέτως οι τιμές **CPI₂**, για τους πετρογενείς υδρογονάνθρακες, ποικίλουν από 0,30 έως 1,25, με μέσο όρο τιμών: 0.66 για το Σαντιάγο τον Αύγουστο (Χειμώνας), 0.63 για το Τεμούκο και 0.78 για το Σαντιάγο τον Οκτώβριο (Άνοιξη), γεγονός που επίσης δείχνει ότι η

συνεισφορά των εκπομπών από ανθρωπογενείς δραστηριότητες και στις δύο περιοχές είναι πιο σημαντική απ' ό,τι οι εκπομπές που οφείλονται στα φυτά.

Αυτό επιπλέον υποστηρίζεται και από την ύπαρξη μείγματος μη διαχωριζόμενων υδρογονανθράκων (Unresolved Complex Mixture- UCM). Το UCM παρατηρείται σε όλα τα δείγματα, ως ανύψωση της γραμμής βάσης κάτω από τους διαχωρισμένους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες. Καλύπτει την περιοχή όπου εκλούνται τα αλκάνια κ-C14 έως κ-C24 για το Σαντιάγο τον Αύγουστο (Χειμώνας) και το Τεμούκο, ενώ για την περίοδο του Οκτωβρίου στο Σαντιάγο τα αλκάνια κ-C15, έως κ-C26. Οι συγκεντρώσεις του κυμάνθηκαν από 123- 2018 ng/m³, με υψηλότερες τιμές στο Σαντιάγο (Μέσος Όρος= 839ng/m³ τον Αύγουστο και 1369 ng/m³ τον Οκτώβριο) απ' ό,τι στο Τεμούκο (Μέσος Όρος= 410ng/m³). Συγκεκριμένα οι τιμές UCM / κ-αλκάνια ποικίλουν από 1,8- 15,9 (με μια εξαίρεση ενός δείγματος όπου UCM / NA=0.14), οι υψηλές αυτές συγκεντρώσεις UCM σχετίζονται με προϊόντα πετρελαϊκής προέλευσης (άκαυστα πετρελαιοειδή) ή/ και με υπολείμματα πετρελαίου τα οποία έχουν υποστεί εκτενή αποικοδόμηση. Το μέγιστο κατανομής παρατηρείται στην περιοχή που εκλούνται τα αλκάνια κ-C16 και κ-C17 για το Σαντιάγο τον Αύγουστο (Χειμώνας) και το Τεμούκο, ενώ για την περίοδο του Οκτωβρίου στο Σαντιάγο το μέγιστο βρίσκεται στα αλκάνια κ-C16, κ-C17 και κ-C18. Το ότι το UCM παρουσιάζει μέγιστο στην περιοχή αυτή ενισχύει την άποψη ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις των αλκανίων κ-C16, κ-C17 και κ-C18 οφείλονται σε προϊόντα πετρελαϊκής προέλευσης και κυρίως σε άκαυστη diesel.

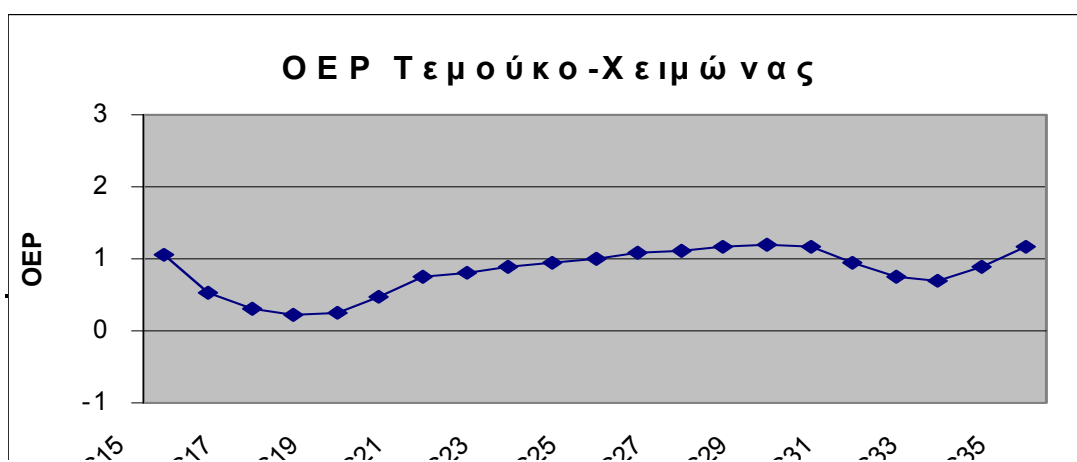
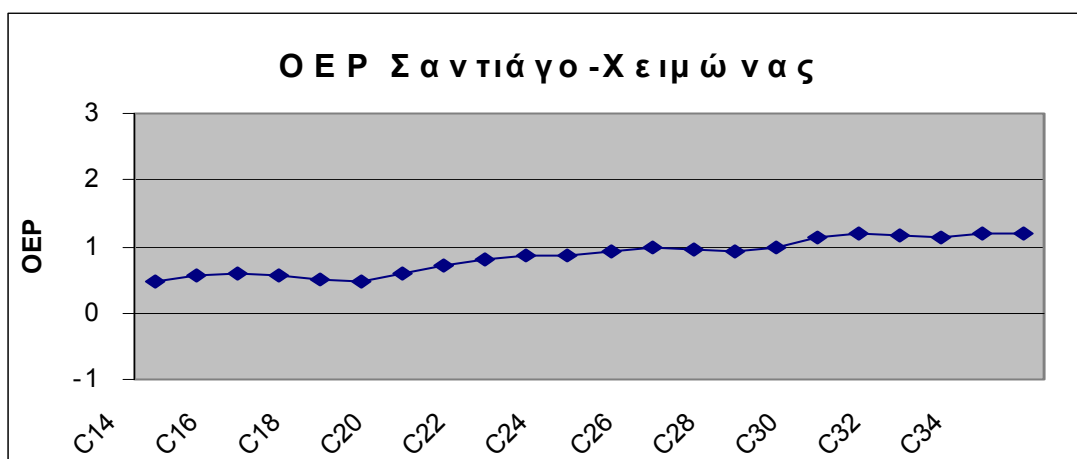
Η υπόθεση της συνεισφοράς από άκαυστα πετρελαιοειδή, ενισχύεται από την ταυτοποίηση και άλλων διαγνωστικών κριτηρίων πετρελαϊκής προέλευσης όπως τον λόγο **Πριστάνιο/Φυτάνιο**, ο οποίος για τα δείγματά μας προσεγγίζει την μονάδα. Όπως γνωρίζουμε το Πριστάνιο έχει μικτή προέλευση δηλαδή και βιογενή και πετρελαϊκή, ενώ το φυτάνιο είναι κυρίως πετρελαϊκής προέλευσης. Για το άκαυστο πετρέλαιο και τα παράγωγά του, η σχετική αναλογία των δύο αυτών ισοπρενοειδών υδρογονανθράκων είναι περίπου ίση (Simoneit and Mazurek, 1982). Παρατηρείται ότι για το Σαντιάγο (τόσο κατά την περίοδο του Χειμώνα όσο και της Άνοιξης), ο λόγος Pr/Ph κυμαίνεται γύρω στο 1, υποδεικνύοντας έντονη συνεισφορά από άκαυστα πετρελαιοειδή. Για το Τεμούκο ο λόγος αυτός ισούται με 0,57, ενδεικτικός της μεγάλης συγκέντρωσης του Φυτανίου (κυρίως πετρελαϊκή προέλευση)

Οι τιμές για τον **CPI₃** κυμαίνονται από 0,54 έως 1,74, με μέσο όρο τιμών: 0.85 για το Σαντιάγο των Αύγουστο (Χειμώνας), 0.87 για το Τεμούκο και 1.09 για το

Σαντιάγο τον Οκτώβριο (Άνοιξη), δείχνοντας ότι πρόκειται για αστικές περιοχές και επίσης ότι η βασική πηγή αυτής της κλίμακας αλκανίων (βιογενών αλκανίων) είναι το μηχανικό "γδάρισμα" των οργανικών λιπιδίων, από τους κηρούς της εφυμένιδας των φύλλων ανωτέρων φυτών (οι ενώσεις αυτές των φύλλων παρασύρονται μηχανικά από τον αέρα). Προκειμένου να καθοριστεί η σχετική συνεισφορά των βιογενών και των πετρογενών πηγών, υπολογίστηκε η συνεισφορά του βιογενούς περιεχομένου των κ-αλκανίων (wax). Η συνεισφορά των βιογενών αλκανίων προς τη συνολική ποσότητα κ-αλκανίων % wax (μέσος όρος) για το Σαντιάγο ισούται με 18,08 (Αύγουστος) και 17,83 (Οκτώβριος), αποδεικνύοντας ότι οι εκπομπές από τους κηρούς εφυμένιδας των φυτών έχουν χαμηλή συνεισφορά στην συνολική συγκέντρωση των αλκανίων. Το %βιογενές περιεχόμενο (μέσος όρος) για το Τεμούκο είναι μεγαλύτερο: 37.30 στοιχείο που δείχνει ότι υπάρχει συνεισφορά από βιογενή αλκάνια μεγαλύτερη (σε σχέση με το Σαντιάγο), γεγονός αναμενόμενο δεδομένου ότι πρόκειται για μια μη βιομηχανική περιοχή

Παράλληλα κανένα από τα δείγματα δεν έδειξε προτίμηση των μονών ως προς τα ζυγά ομόλογα (Odd-to-Even Predominance) για όλη την κλίμακα των αλκανίων (διάγραμμα 5.1α). Η ΟΕΡ κατανομή είναι παρόμοια με αυτές που έχουν γίνει σε άλλες αστικές περιοχές (Kavouras et al., 1998), δείχνοντας την σπουδαιότητα των ανθρωπογενών πηγών.

Διάγραμμα 5.1α: ΟΕΡ κατανομές αλκανίων



5.2 ΠΑΥ, Ο-ΠΑΥ ΚΑΙ Ν-ΠΑΥ

Η συγκέντρωση σωματιδιακής φάσης για κάθε ένωση ΠΑΥ, δίνεται στον **πίνακα 5.2.1** (Μέσος όρος). Στον **πίνακα 5.2.2** δίνονται οι μέγιστες και οι ελάχιστες τιμές των ολικών συγκεντρώσεων σωματιδιακής φάσης για κάθε ΠΑΥ.

Παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις είναι πολύ υψηλές και ειδικότερα το σύνολο των ΠΑΥ σωματιδιακής φάσης (ΣΠΑΥ) κυμαίνεται από 50,03 έως 544,54 ng/m³ στην περιοχή του Σαντιάγο (Χειμώνας), 269,67-1077,98 ng/m³ στην περιοχή του Τεμούκο, και 19,51-321,90 ng/m³ στην περιοχή του Σαντιάγο (Ανοιξη). Οι συγκεντρώσεις αυτές είναι **2 τάξεις μεγέθους υψηλότερες** από αυτές που μετρήθηκαν σε αγροτικές περιοχές: Σύνολο ΠΑΥ=0,2-2 ng/m³ (Gogou et al, 1996), και **1 τάξη μεγέθους υψηλότερες** από αυτές που μετρήθηκαν σε αστικές περιοχές, όπως το Ηράκλειο Κρήτης: Σύνολο ΠΑΥ=21,4-59,0 ng/m³ (Gogou et al, 1996),

Η τάξη μεγέθους των συγκεντρώσεων που μετρήσαμε είναι ίδια με τις Συγκεντρώσεις ΠΑΥ (σωματιδιακής φάσης), οι οποίες μετρήθηκαν στο Σαντιάγο σε προηγούμενη μελέτη στον δειγματοληπτικό σταθμό Plaza Gotuzzo (**B.M Didyk et al., 2000**), (πίνακας 5.2.4).

πίνακας 5.2.1 : Συγκεντρώσεις ΠΑΥ σωματιδιακής φάσης, της παρούσας μελέτης, (TF+PUF)

Ένωση	Σαντιάγο- Χειμώνας	Τεμούκο- Χειμώνας	Σαντιάγο- Ανοιξη
Fluorene	14,05	22,68	13,96
Phenanthrene	24,84	42,15	44,72
Anthracene	2,76	5,58	6,87
3-Methyl-Phenanthrene	2,05	2,61	7,83
2-Methyl-Phenanthrene	2,26	2,91	5,21
1-Methyl-Phenanthrene	1,76	2,50	3,85
4-Methyl-Phenanthrene	1,56	2,23	2,58
3,6DMP	0,67	0,49	0,53
2,6DMP	0,78	0,41	0,38
2,7DMP	0,43	0,28	0,50
1,3/2,10/3,9/3,10DMP	1,99	1,30	1,30
1,6/2,9DMP	1,04	0,74	1,66
1,7DMP	0,78	0,72	0,51
2,3DMP	0,38	0,27	0,27
1,9/4,9DMP	0,27	0,21	0,19
Fluoranthrene	5,93	15,79	5,35
1,8DMP	0,12	0,25	0,09
Pyrene	7,48	12,89	8,15
Methyl pyrene/Fluoranthene (2)	1,70	9,81	0,39
Methyl pyrene/Fluoranthene (1)	1,34	4,11	1,30
Methyl pyrene/Fluoranthene (3)	0,97	4,55	0,89
Benzo[a]anthracene	7,91	96,44	1,23
Chrysene/triphenylene	50,55	136,02	2,23
Benzo[b/j/k]fluoranthrene	67,49	82,11	3,32
Benzo[e]pyrene	47,17	60,84	3,24

Benzo[a]pyrene	9,54	82,11	1,79
Perylene	40,64	14,00	0,40
Anthranthrene	4,07	19,92	1,02
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	3,27	57,36	2,45
Benzo[ghi]perylene	110,82	63,19	5,68
Coronene	10,68	6,97	0,92

πίνακας 5.2.2 : Μέγιστες και ελάχιστες συγκεντρώσεις ΠΑΥ σωματιδιακής φάσης, της παρούσας μελέτης

ΠΑΥ	Σαντιάγο		Τεμούκο-		Σαντιάγο	
	Χειμώνας		Χειμώνας		Άνοιξη	
	min	max	max	min	min	max
Fluorene	2,85	45,05	13,72	31,93	1,86	35,33
Phenanthrene	9,95	74,76	26,78	67,86	5,63	143,55
Anthracene	0,64	11,58	3,22	9,29	0,44	20,60
3-Methyl-Phenanthrene	0,37	4,14	1,05	4,92	1,34	19,23
2-Methyl-Phenanthrene	0,70	4,12	1,11	5,17	1,18	14,36
1-Methyl-Phenanthrene	0,42	3,29	0,81	3,98	1,10	9,63
4-Methyl-Phenanthrene	0,65	2,92	0,79	3,75	0,63	6,30
3,6DMP	0,20	2,22	0,33	0,63	0,12	1,15
2,6DMP	0,24	2,10	0,25	0,57	0,15	0,56
2,7DMP	0,14	1,01	0,19	0,41	0,08	0,92
1,3/2,10/3,9/3,10DMP	0,75	5,62	0,92	1,87	0,37	2,12
1,6/2,9DMP	0,44	3,00	0,56	1,13	0,24	4,42
1,7DMP	0,27	2,15	0,50	1,14	0,16	0,83
2,3DMP	0,10	0,95	0,19	0,42	0,09	0,39
1,9/4,9DMP	0,09	0,69	0,14	0,29	0,05	0,31
Fluoranthrene	2,07	15,79	9,86	23,78	0,83	14,99
1,8DMP	0,04	0,30	0,15	0,44	0,03	0,14
Pyrene	2,49	21,15	6,59	29,06	1,08	26,75
Methyl pyrene/Fluoranthene (2)	0,33	4,72	3,16	17,31	0,00	0,75
Methyl pyrene/Fluoranthene (1)	0,15	3,37	1,59	10,26	0,48	3,61
Methyl pyrene/Fluoranthene (3)	0,11	3,11	1,30	9,36	0,05	2,69
Benzo[a]anthracene	1,06	18,19	28,28	143,76	0,00	1,86
Chrysene/triphenylene	2,47	64,21	42,69	199,97	0,00	4,72
Benzo[b/j/k]fluoranthrene	1,80	86,56	28,73	114,86	0,53	4,50
Benzo[e]pyrene	1,93	47,17	17,60	101,69	0,58	5,37

Benzo[a]pyrene	1,04	27,00	26,56	127,10	0,26	2,62
Perylene	0,26	40,64	4,68	20,26	0,06	0,59
Anthranthrene	0,46	10,08	6,45	28,83	0,10	1,60
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	1,36	22,40	18,63	83,22	0,26	3,61
Benzo[ghi]perylene	2,59	110,82	20,22	86,16	0,74	8,90
Coronene	0,00	18,81	2,30	9,10	0,00	1,96

πίνακας 5.2.4 : Συγκεντρώσεις ΠΑΥ σωματιδιακής φάσης, στο Σαντιάγο της Χιλής από προηγούμενη μελέτη του *Didyk B.M* και των συνεργατών του

Ένωση ΠΑΥ	Συγκέντρωση (ngr/m³)
Phenanthrene	9
Anthracene	1
Methylphenanthrenes	24
Dimethylphenanthrenes	53
Fluoranthene	73
Pyrene	116
Cyclopenteno[cd]pyrene	120
Benzo[ghi]fluoranthene	27
Benzanthracene	53

Chrysene/triphenylene	97
Retene	7
Naphthobenzothiophene	10
Triphenylmethane	868
Benzo[b+k]fluoranthenes	140
Benzo[e]pyrene	83
Benzo[a]pyrene	43
Anthanthrene	24
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	31
Benzo[ghi]perylene	80
Dibenz[ah]anthracene	3
Coronene	26

Στον πίνακα 5.2.3 δίνονται οι διαγνωστικοί λόγοι που υπολογίστηκαν προκειμένου να προσδιοριστούν οι πηγές προέλευσης. Το άθροισμα των συγκεντρώσεων των εννέα σημαντικότερων μη αλκυλιωμένων ΠΑΥ που προέρχονται από καύσεις (Φλουρανθένιο, Πυρένιο, Χρυσένιο, Βένζο[α]πυρένιο, Βένζο[ε]πυρένιο, Βέζο[α]ανθρακένιο, Βένζοφλουρανθένια, Βένζο[ghi]περυλένιο, Ίνδενο[cd]πυρένιο) προς την ολική συγκέντρωση των ΠΑΥ (C_{PAH}/T_{PAH}) είναι **0,29** για το Σαντιάγο την περίοδο της Άνοιξης γεγονός που αποτελεί σημαντική ένδειξη της ύπαρξης τροχοφόρων που χρησιμοποιούν **καύσιμο diesel** (Rogge et al, 1993), ενώ τον Χειμώνα (Αύγουστο), ο λόγος μεγαλώνει, στοιχείο που μαρτυρεί την αύξηση της συνεισφοράς των διεργασιών καύσης πυρολυτικού χαρακτήρα (καύσεις υπό υψηλές θερμοκρασίες) την εποχή αυτή, ενώ ταυτόχρονα η τιμή αυτή προσεγγίζει την τιμή που έχει δοθεί για καυσαέρια καταλυτικών αυτοκινήτων (Rogge et al, 1993). Ο ίδιος λόγος C_{PAH}/T_{PAH} ισούται με **0,79** για το Τεμούκο, γεγονός που δείχνει ότι σε αυτή την περιοχή υπερσχύουν οι ΠΑΥ από καύσεις. Παράλληλα η **κατανομή των διμέθυλφαινανθρενίων** και στις δύο περιοχές (**σχήμα 5.2.2**), αποδεικνύει καθαρή συνεισφορά από **εκπομπές τροχοφόρων**, διότι, όπως είναι εμφανές στο χρωματογράφημα, οι συγκεντρώσεις για τα: 3,6 DMP, 2,6 DMP, 2,7 DMP, 1,3 DMP, 2,10 DMP, 3,9 DMP, 3,10 DMP, 1,6 DMP, 2,9 DMP, 1,7 DMP, 2,3 DMP, 1,9 DMP, 4,9 DMP ,1,8 DMP είναι εξίσου μεγάλες, ενώ σε αγροτικές περιοχές τα χρωματογραφήματα παρουσιάζουν μέγιστη τιμή για το 1,7DMP (No6) το οποίο προέρχεται και από βιογενή πηγή, και αμελητέες συγκεντρώσεις για τα υπόλοιπα (Benner et al, 1995).

Ο λόγος **BeP/BeP+BaP** είναι (ο μέσος όρος) 0,60 στην περιοχή του Σαντιάγο (Χειμώνας), τιμή που υποδεικνύει μεγάλη συνεισφορά από καύσεις βενζίνης και γενικότερα εκπομπές αυτοκινήτων αλλά και συνεισφορά από λάδια και λιπαντικά αυτοκινήτου (Grimmer et al, 1975, 1981, 1983). Ο ίδιος λόγος παρουσιάζει μέσο όρο τιμών 0,41, στο Τεμούκο, τιμή που αποτελεί ενδεικτικό στοιχείο για τη συνεισφορά από εκπομπές αυτοκινήτων αλλά ταυτόχρονα και καύσεις ξύλου. Ο παραπάνω λόγος έχει τιμή ίση με 0,65 στην περιοχή του Σαντιάγο (Άνοιξη), που είναι ενδεικτική για εκπομπές αυτοκινήτων και με δεδομένο ότι είναι πολύ μεγαλύτερη από την τιμή που έχει βρεθεί σε αγροτικές περιοχές για την καύση ξύλου ($0,38 \pm 0,08$), δείχνει ότι στο Σαντιάγο η συνεισφορά της καύσης βενζίνης, diesel αλλά και η συνεισφορά από λιπαντικά και λάδια αυτοκινήτου είναι πολύ υψηλή. Ταυτόχρονα όμως, ο λόγος αυτός αποτελεί ενδεικτικό στοιχείο για την ηλικία της αέριας μάζας και στην περίπτωση μας αποδεικνύει ότι οι αέριες μάζες που αναλύουμε δεν έχουν διανύσει κάποια απόσταση δηλαδή **δεν** έχουν μεταφερθεί από άλλες περιοχές. (Ο λόγος αυτός σε απομακρυσμένες-αγροτικές περιοχές λαμβάνει τιμές $>0,8$).

Ο λόγος **FI/FI+Py** είναι 0,45 στην περιοχή του Σαντιάγο (Χειμώνας), και 0,46 την Άνοιξη, υποδεικνύοντας εκπομπές τροχοφόρων και κυρίως εκπομπές καταλυτικών αυτοκινήτων (Rogge et al.1993). Ο ίδιος λόγος παρουσιάζει μέσο όρο τιμών 0,57 στο Τεμούκο, τιμή που αποτελεί ενδεικτικό στοιχείο για τη συνεισφορά από καύσεις βενζίνης αλλά και καύσεις κηροζίνης (Grimmer et al, 1975, 1981, 1983).

Ο λόγος **IP/IP+BgP** είναι ίσος με 0,28 στην περιοχή του Σαντιάγο (Χειμώνας), και 0,29 την Άνοιξη, η τιμή αυτή υποδεικνύει ταυτόχρονη υψηλή συνεισφορά από καύση βενζίνης και diesel (Gogou et al, 1996, Grimmer et al, 1975, 1981, 1983). Ο ίδιος λόγος παρουσιάζει μέσο όρο τιμών 0,47 στο Τεμούκο, τιμή που αποτελεί ενδεικτικό στοιχείο για τη συνεισφορά από καύσεις diesel αλλά και καύσεις γαιάνθρακα.

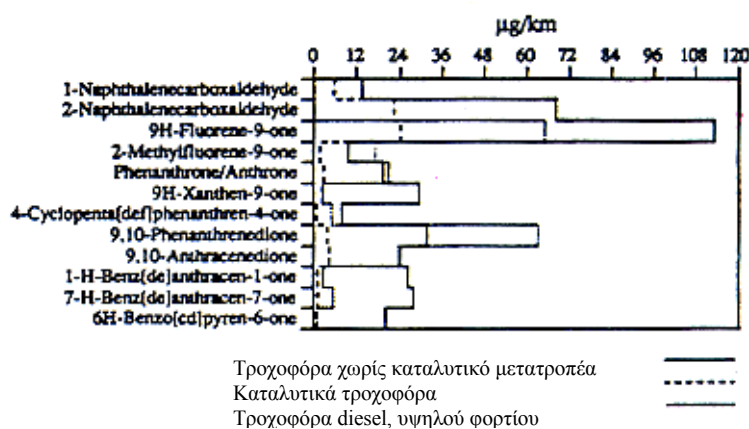
Ο λόγος **BA/BA+CT** είναι ίσος με 0,45 στο Σαντιάγο την Άνοιξη, γεγονός που υποδεικνύει συνεισφορά από εκπομπές τροχοφόρων (Gogou et al, 1996). Ο ίδιος λόγος ισούται με 0,27 στην ίδια περιοχή τον Χειμώνα. Η μείωση του λόγου αυτού τον χειμώνα δείχνει την αύξηση της συνεισφοράς των καύσεων ξύλου (θέρμανση)-ο λόγος αυτός για αγροτικές περιοχές (καύση ξύλου) δίνεται ίσος με $0,16 \pm 0,05$ (Gogou et al,

1996)-. Ο ίδιος λόγος παρουσιάζει μέσο όρο τιμών 0,41 στο Τεμούκο, τιμή που αποτελεί ενδεικτικό στοιχείο για τη συνεισφορά από εκπομπές αυτοκινήτων.

Ο λόγος **BaP/BeP** είναι ίσος με 0,72 στην περιοχή του Σαντιάγο (Χειμώνας), και 0,55 την Άνοιξη, γεγονός που είναι πολύ ενδεικτικό για την ηλικία της αέριας μάζας και αποδεικνύει ότι τα δείγματα αυτά είναι φρέσκα και δεν έχουν εκτεθεί για μεγάλο διάστημα σε ηλιακή ακτινοβολία (Didyk et al, 2000), διότι γενικά το BaP αποικοδομείται γρηγορότερα από το BeP. Ο ίδιος λόγος παρουσιάζει μέσο όρο τιμών 1,52 στο Τεμούκο, τιμή που μαρτυρεί την φρεσκότητα των δειγμάτων. Επίσης η τιμή των παραπάνω λόγων δείχνει ότι πρόκειται για αέρια μάζες που δεν έχουν μεταφερθεί από άλλες περιοχές.

Ο λόγος MP/P (Μέθυλ-φαινανθρένιο/Φαινανθρένιο) ισούται με 0,43 για το Σαντιάγο (Χειμώνας), με 0,24 για το Τεμούκο και με 0,29 για το Σαντιάγο (Άνοιξη), υποδεικνύοντας ότι και στις τρεις περιοχές υπάρχει μεγάλη συνεισφορά από σταθερές πηγές καύσης όπου τα καύσιμα καίγονται σε μεγάλες θερμοκρασίες (διαδικασίες πυρόλυσης).

Οι συγκεντρώσεις των **O-ΠΑΥ**, όπως διακρίνουμε στον **πίνακα 5.2.6**, είναι



Σχήμα 5.2.5: Ρυθμοί εκπομπής O-ΠΑΥ σωματιδιακής φάσης από εξατμίσεις καταλυτικών, μη καταλυτικών και diesel τροχοφόρων. (Rogge et al., 1993)

αρκετά υψηλές. Οι ολικές συγκεντρώσεις O-ΠΑΥ είναι χαμηλότερες από αυτές των ΠΑΥ. Παρατηρείται πολύ μεγάλη συγκέντρωση **9-Φλουρενόνης**. Σύμφωνα με την μελέτη του Rogge W. και των συνεργατών του, το 1993, η ένωση αυτή (σωματιδιακή φάση) μετρήθηκε σε μεγάλες συγκεντρώσεις στις εξατμίσεις των τροχοφόρων υψηλού φορτίου τα οποία χρησιμοποιούν **diesel**. Συγκεκριμένα οι ρυθμοί εκπομπής ενώσεων O-

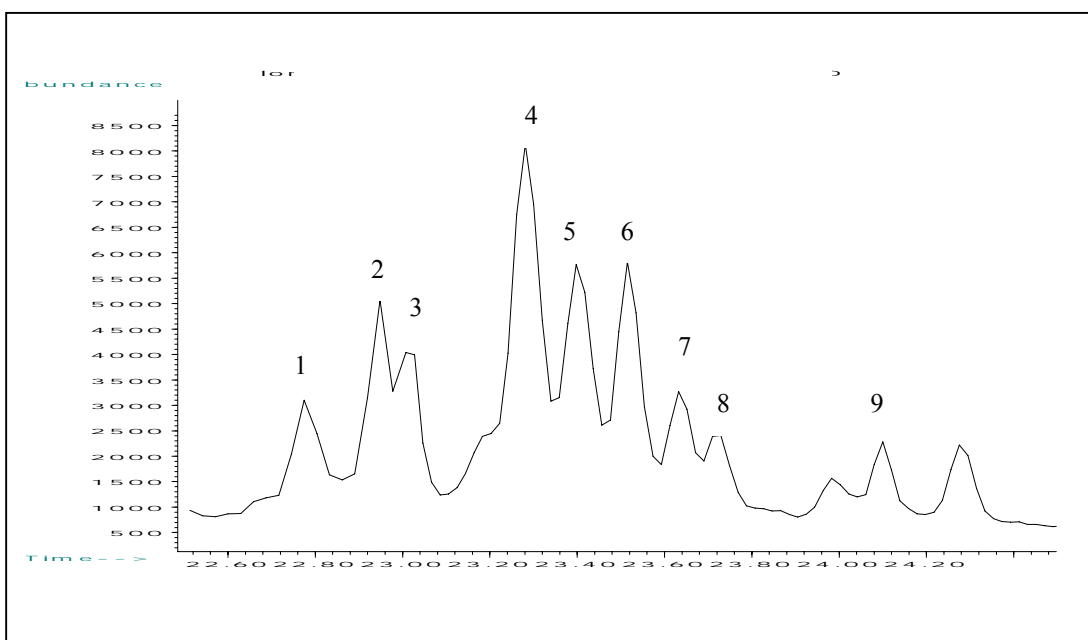
ΠΑΥ σωματιδιακής φάσης από καταλυτικά, μη-καταλυτικά και diesel τροχοφόρα, που εξήχθησαν από την προαναφερθείσα μελέτη (Rogge W. et al.,1993), δίνονται **στο σχήμα 5.2.5**.

Τέλος στα δείγματα της παρούσας εργασίας **δεν** ανιχνεύτηκαν **N-ΠΑΥ**.

πίνακας 5.2.6: Μέσοι όροι *συγκεντρώσεων O-ΠΑΥ σωματιδιακής φάσης σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (TF+PUF)*

Ένωση	Σαντιάγο-Χειμώνας	Τεμούκο-Χειμώνας	Σαντιάγο-Άνοιξη
1,4 Napthaquinone	14	7	62
9-Fluorenone	284	1550	910
1-acenaphthenoquinone	14	18	80
9-10 Athracenedione	550	238	331
4H-Cyclopenta[def]phenanthren-4-one	33	265	39
1,8 Naphthalic anhydride	0	9	2
2-hydroxy-9-fluorenone	0	6	0
9-10 phenanthrenedione	10	24	16
7H-Benzo[de]anthracene-7-one	119	702	40
OPAH-230 (benzathrone)	28	726	32
OPAH-230 (Undentified)	87	315	17
5-12 Naphthacenedione	37	247	13
OPAH-254 6H-Benzo[cd]pyrene-6-one	128	282	0
Σύνολο	1953	4391	1539

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ. Με βάση τις τιμές όλων των διαγνωστικών λόγων των ΠΑΥ, και ιδίως των BeP/BaP+BeP, Fl/Fl+Py, IP/IP+BgP και BA/BA+CT και με δεδομένο τις πολύ υψηλές συγκεντρώσεις όλων των ενώσεων ΠΑΥ, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι και οι δύο πόλεις (Σαντιάγο και Τεμούκο) έχουν υψηλά επίπεδα ρύπανσης, η οποία οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στις εκπομπές τροχοφόρων, κυρίως αυτών που χρησιμοποιούν diesel, αλλά και των και μη-καταλυτικών και καταλυτικών αυτοκινήτων. Την άποψη αυτή ενισχύουν και οι κατανομές ισομερών ενώσεων, όπως τα διμεθυλφαινανθρένια. Παράλληλα οι διαγνωστικοί λόγοι BeP/BaP+BeP και BaP/BeP, υποδεικνύουν το ότι πρόκειται για αέριες μάζες που δεν έχουν διανύσει απόσταση, δηλαδή βρίσκονται πολύ κοντά στις πηγές εκπομπών και επιπλέον αποδεικνύουν ότι τα δείγματα δεν έχουν υποστεί αλλοιώσεις κατά τη μεταφορά τους και τη συντήρησή τους. Ταυτόχρονα παρατηρείται ότι την εποχή του χειμώνα αυξάνονται οι ΠΑΥ που προέρχονται από καύσεις, CPAH, (σε σχέση με την περίοδο της Άνοιξης). Η αύξηση των συγκεντρώσεων των ενώσεων αυτών είναι ενδεικτική της καύσης ξύλου που αυξάνεται κατά τους χειμερινούς μήνες. Η καύση ξύλου, από πολύ παλιά, αντιπροσωπεύει ένα σημαντικό ποσοστό των ενεργειακών πηγών που χρησιμοποιούνται στο Σαντιάγο (8-10%). Στα τέλη της δεκαετίας του '80 η καύση ξύλου χρησιμοποιούνταν κυρίως για οικιακή θέρμανση, φούρνους αρτοποιείων και μικρές βιομηχανικές εγκαταστάσεις, την τελευταία όμως δεκαετία μεγάλες βιομηχανικές μονάδες χρησιμοποιούν τη βιομάζα ξύλου για μεγάλες περιόδους. (Didyk B. M., 2000). Μια επιπρόσθετη πηγή οργανικών ενώσεων ΠΑΥ από τη βιομάζα ξύλου, προέρχονται από τα κωνοφόρα δέντρα (Pinus Radiata) και τους ευκάλυπτους, καθώς επίσης από καύσεις δασών και θάμνων, αλλά και εφαρμογές πρακτικών καύσης γεωργικών εκτάσεων. Παράλληλα, όμως, οι μεγάλες συγκεντρώσεις άκαυστων ΠΑΥ που προέρχονται κυρίως από diesel, αλλά και βενζίνη και λιπαντικά αυτοκινήτων τονίζουν την συνεισφορά των εκπομπών από τροχοφόρα με **καύσιμο diesel**, τα οποία κυριαρχούν πραγματικά, ως μέσο μεταφοράς στο Σαντιάγο της Χιλής.



Σχήμα : Χαρακτηριστικό GC-MS χρωματογράφημα των Διμεθυλο-φενανθρενίων (206) αστικής περιοχής (Γεμούκο)

- (1). 3,6 Διμεθυλοφενανθρένιο
- (2). 2,6 Διμεθυλοφενανθρένιο
- (3). 2,7 Διμεθυλοφενανθρένιο
- (4). 1,3 / 2,10 / 3,9 / 3,10 Διμεθυλοφενανθρένια
- (5). 1,6 / 2,9 Διμεθυλοφενανθρένια
- (6). 1,7 Διμεθυλοφενανθρένιο
- (7). 2,3 Διμεθυλοφενανθρένιο
- (8). 1,9 / 4,9 Διμεθυλοφενανθρένια
- (9). 1,8 Διμεθυλοφενανθρένιο

5.3 ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΑ ΟΞΕΑ

Τα κ-αλκανοϊκά οξέα που προσδιορίστηκαν (στα δείγματα αερολυμάτων της παρούσας εργασίας) εμφανίζουν μια κατανομή ομολόγων από C₉-C₃₀, με μεγαλύτερη αφθονία των ομολόγων ζυγού αριθμού ατόμων άνθρακα και κυρίως των ομολόγων C_{14:0}, C_{16:0}, C_{18:0}. Στον **πίνακα 5.3.1** δίνονται οι μέγιστες και οι ελάχιστες τιμές συγκέντρωσης για κάθε οξύ, ενώ στον **πίνακα 5.3.2** αναγράφεται ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων για κάθε οξύ, για τις δύο περιοχές.

Οι ολικές συγκεντρώσεις των **κ-αλκανοϊκών οξέων (πίνακας 5.3.3)** κυμάνθηκαν από **294,14- 1465,69 ng/m³**, με παρόμοιες συγκεντρώσεις σε Σαντιάγο και Τεμούκο. Οι συγκεντρώσεις αυτές είναι **πολύ μεγαλύτερες** από συγκεντρώσεις οι οποίες μετρήθηκαν σε άλλες αστικές περιοχές όπως το Ηράκλειο Κρήτης (Gogou et al, 1996) και πάρα πολύ μεγαλύτερες από αυτές που έχουν καταμετρηθεί σε αγροτικές περιοχές, όπως τη Φινοκαλιά Κρήτης (Gogou et al, 1996). Συγκεκριμένα ο **μέσος όρος** των συγκεντρώσεων του **συνόλου αλειφατικών οξέων** σε ένα δείγμα ισούται με **913,03 ng/m³** στο Σαντιάγο τον Αύγουστο (χειμώνας), με **995,41 ng/m³** στο Τεμούκο και με **1464,71 ng/m³** στο Σαντιάγο τον Οκτώβριο (άνοιξη). Ενώ ο **μέσος όρος** των συγκεντρώσεων του **συνόλου κ-αλκανοϊκών+ κ-αλκενοϊκών οξέων** σε ένα δείγμα ισούται με **871,76 ng/m³** στο Σαντιάγο τον Αύγουστο (χειμώνας), με **968,35 ng/m³** στο Τεμούκο και με **1447,47 ng/m³** στο Σαντιάγο τον Οκτώβριο (άνοιξη).

Όπως έχει ήδη προαναφερθεί στην παρ.1.4.5.1 τα αλκανοϊκά οξέα <C₂₀ βιοσυντίθενται από όλους τους οργανισμούς (ζωικούς και φυτικούς οργανισμούς στο χερσαίο περιβάλλον καθώς και μικροοργανισμούς, βακτήρια και πλαγκτονικούς οργανισμούς στο θαλάσσιο περιβάλλον), ενώ τα ομόλογα C₂₁-C₃₀ βρίσκονται σε αφθονία στους προστατευτικούς κηρούς των χερσαίων φυτών.

πίνακα 5.3.1: Μέγιστες και ελάχιστες ολικές συγκεντρώσεις σωματιδιακής φάσης αλειφατικών οξέων (TF+PUF)

ngr/m ³	Σαντιάγο Χειμώνας		Τερούκο-Χειμώνας		Σαντιάγο Άνοιξη	
	min	max	min	max	min	max
C 9	0,33	71,00	0,22	120,50	0,38	30,99
C 10	2,95	203,85	5,48	161,16	5,53	78,60
C 11	15,86	46,98	5,35	45,10	17,24	24,86
C 12	2,89	74,66	5,95	44,11	55,84	91,36
C 13	2,89	24,94	9,08	111,60	13,83	25,15
C 14	11,89	215,62	28,86	399,45	4,35	71,22
C 15	12,09	53,16	14,61	62,94	20,52	46,13
C16:1	3,00	147,18	9,05	137,47	136,28	336,12
C 16	125,70	487,05	66,78	267,43	253,22	546,02
C 17	5,89	37,31	14,91	59,58	11,49	19,58
C18:2,9,12	4,23	22,45	12,50	58,46	63,33	211,11
C18:1	15,84	157,82	31,97	146,75	183,57	353,50
C 18	29,16	191,05	14,44	70,09	68,67	132,64
C 19	0,11	26,79	1,89	38,26	0,00	10,34
C 20	7,76	26,79	6,47	42,69	14,21	31,34
C 21	2,21	11,38	3,41	44,48	0,52	8,45
C 22	17,10	73,86	32,34	123,34	8,62	48,14
C 23	2,91	23,32	7,97	24,44	0,98	17,60
C 24	0,38	22,30	10,50	19,60	2,93	9,98
C 25	1,28	12,17	1,17	24,38	0,69	12,95
C 26	1,78	15,57	3,65	17,80	2,04	6,00
C 27	0,00	3,42	0,00	0,86	0,23	0,76
C 28	3,26	31,90	0,00	21,42	0,93	4,99
C 29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C 30	0,57	21,66	0,00	3,95	0,00	4,97
dicC6	0,00	5,97	0,80	2,71	0,83	2,90
4oxo-C9	0,00	3,15	0,00	0,94	0,00	0,40
9oxo-C9	0,00	2,31	0,90	3,27	0,00	1,83
dicC8	0,00	6,71	0,43	3,47	1,00	3,23
dicC9	0,00	52,24	0,00	26,78	2,47	11,01
dicC22	0,00	22,71	3,49	5,95	0,32	8,42

πίνακας 5.3.2: Μέσος όρος συγκεντρώσεων σωματιδιακής φάσης αλειφατικών οξέων (TF+PUF)

<i>TF + PUF</i> <i>ng/m³</i>	<i>Σαντιάγο</i> <i>Χειμώνας</i>	<i>Τερούκο</i> <i>Χειμώνας</i>	<i>Σαντιάγο</i> <i>Ανοιξη</i>
C 9	43,17	48,64	25,33
C 10	83,20	56,15	54,00
C 11	29,32	27,22	21,45
C 12	32,18	23,22	68,99
C 13	13,03	42,99	18,87
C 14	42,86	112,43	32,13
C 15	23,13	38,09	34,63
C16:1	33,66	59,37	194,48
C 16	280,89	174,97	365,87
C 17	22,90	26,45	15,03
C 18	15,82	47,66	148,16
C18:1	66,62	74,55	262,01
C 18	93,56	45,47	104,30
C 19	6,80	17,03	7,23
C 20	13,76	22,98	22,06
C 21	5,37	16,48	3,87
C 22	35,35	74,89	31,60
C 23	9,76	15,19	8,54
C 24	10,20	14,36	8,47
C 25	5,48	11,67	7,49
C 26	6,55	7,77	5,93
C 27	1,33	0,29	0,71
C 28	12,91	8,53	4,44
C 29			
C 30	7,63	1,95	1,90
dicC6	1,53	1,61	1,68
4oxo-C9	1,38	1,09	0,15
9oxo-C9	1,10	2,25	1,11
dicC8	2,17	2,26	1,98
dicC9	27,56	14,22	6,02
dicC22	7,52	5,64	6,29

Ταυτόχρονα, όμως (παρ. 1.4.5.1) υπάρχουν και **ανθρωπογενείς πηγές** κ-αλκανοϊκών οξέων και κ-αλκενοϊκών οξέων, όπως για παράδειγμα προϊόντα απόσταξης πετρελαίου όπως η βενζίνη, τα λιπαντικά και η diesel. Στον πίνακα 1.4.1 c φαίνονται η συνεισφορά σε **κ-αλκανοϊκά οξέα σωματιδιακής φάσης** των εκπομπών από εξατμίσεις **καταλυτικών, μη-καταλυτικών και φορτηγών μεγάλου φορτίου** (Rogge et al, 1993). Τα καταλυτικά αυτοκίνητα εκπέμπουν περισσότερα από 600 $\mu\text{g}/\text{km}$ αλκανοϊκά οξέα, ~13 φορές το ποσό που εκπέμπουν τα μη καταλυτικά (αντίθετα με αυτά που συμβαίνουν για τα ΠΑΥ). Επιπλέον, τα φορτηγά υψηλού φορτίου εκπέμπουν περίπου τη διπλάσια ποσότητα ανά χιλιόμετρο κ-άλκανοϊκών οξέων σε σύγκριση με τα καταλυτικά αυτοκίνητα, ή 26 φορές περισσότερο από τα μη-καταλυτικά. Σύμφωνα με την μελέτη αυτή τα αλκανοϊκά οξέα σε σωματιδιακή φάση που ανιχνεύονται στις εξατμίσεις των μηχανοκίνητων κυμαίνονται από το C_6 έως το C_{21} . Αν εστιάσουμε σε ενώσεις τα: κ- C_6 , κ- C_9 , κ- C_{11} , κ- C_{16} , είναι τα πιο άφθονα οργανικά οξέα που εκπέμπονται και από τα τρία είδη μηχανών. Συνεπώς οι πολύ μεγάλες των αλειφατικών οξέων που ανιχνεύθηκαν στα δείγματα από το Σαντιάγο και το Τεμούκο (σε σχέση με προηγούμενες μετρήσεις σωματιδιακής φάσης αγροτικών περιοχών) και ιδίως των ομολόγων με μονό αριθμό άνθρακα, καθώς και των ομολόγων κ- C_9 , κ- C_{11} , κ- C_{16} , δείχνουν ότι πρόκειται για αστικές περιοχές με μεγάλες ανθρωπογενείς πηγές και συγκεκριμένα μεγάλη χρήση diesel. Όπως έχει ήδη αναφερθεί είναι πολύ ενδεικτικό το γεγονός ότι στο Σαντιάγο της Χιλής κυκλοφορεί ένας υπέρμετρα αυξανόμενος αριθμός οχημάτων και τεράστιος αριθμός **πετρελαιοκίνητων λεωφορείων (12.000 diesel λεωφορεία στο Σαντιάγο)**.

Παράλληλα στα δείγματά προσδιορίστηκαν τα κ-μονοακόρεστα οξέα, κ- $\text{C}_{16:1}$ και κ- $\text{C}_{18:1}$ καθώς και το πολυακόρεστο οξύ κ- $\text{C}_{18:2\omega 9,12}$. Τα κ- $\text{C}_{16:1}$ και κ- $\text{C}_{18:1}$ είναι τα σπουδαιότερα ακόρεστα οξέα στα φυτά, ταυτόχρονα όμως προέρχονται και από μικροβιακούς ή πλαγκτονικούς οργανισμούς. Παράλληλα σύμφωνα με τις μελέτες του Rogge και των συνεργατών του (το 1993) ένα ακόρεστο οξύ, το **ολεϊκό ($\text{C}_{18:1}$)**, έχει ανιχνευθεί σε όλες τις εκπομπές (σωματιδιακή φάση) των τροχοφόρων. Οι ρυθμοί εκπομπής είναι γενικά μικροί και αυξάνονται για τα καταλυτικά αυτοκίνητα ~4 φορές, συγκρινόμενα με τα μη καταλυτικά. Ο ρυθμός εκπομπής για τα τροχοφόρα που

διαθέτουν μηχανή diesel είναι ~7 φορές μεγαλύτερος από τα μη καταλυτικά. Δεδομένου ότι τα καύσιμα, δεν περιέχουν ενώσεις ίσες ή μεγαλύτερες από το C₁₀, συνεπώς το ολεϊκό οξύ προκύπτει σε κάποιο στάδιο καύσης, συμπεριλαμβανομένου την επεξεργασία των συστατικών των λιπαντικών.

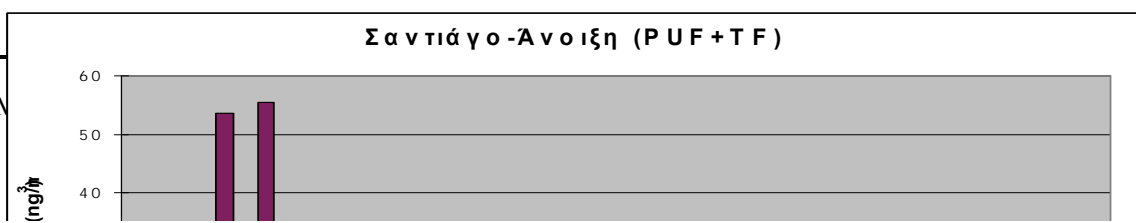
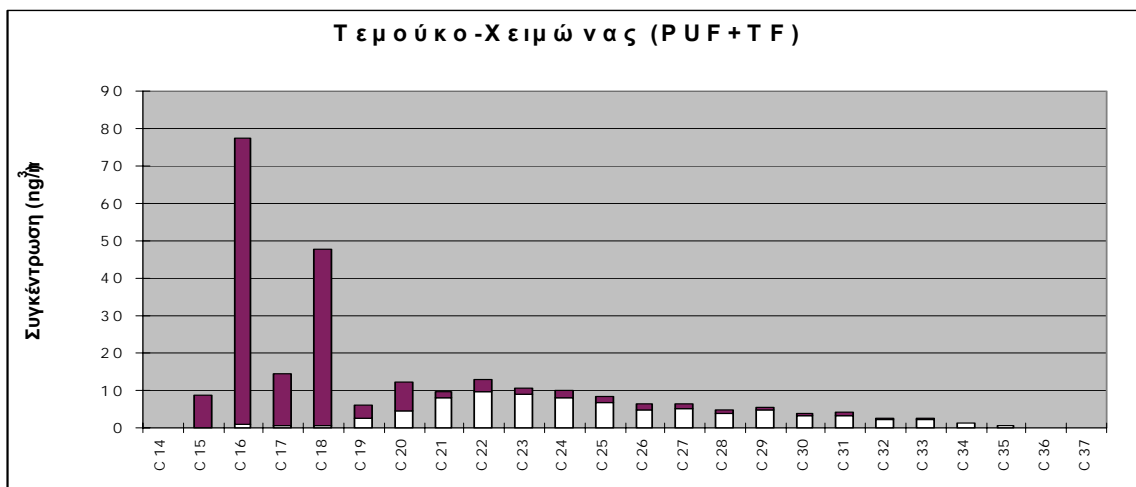
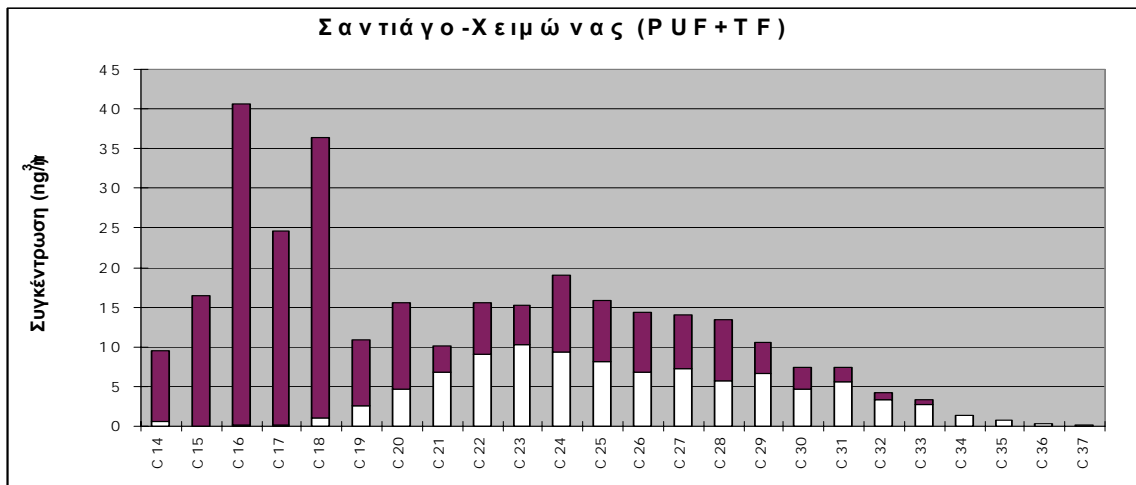
Το πολυακόρεστο κ-C_{18:2ω9,12} βιοσυντίθενται από πλαγκτονικούς οργανισμούς.

Τέλος προσδιορίστηκαν τα όξο-οξέα **4-oxo-C₉** και **9-oxo-C₉** καθώς και τα α,ω-δικαρβοξυλικά οξέα: dicC₆, dicC₈, dicC₉, και dicC₂₂. Συγκεκριμένα ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων του συνόλου των προαναφερθέντων οξέων σε ένα δείγμα ισούται με **41,26 ng/m³** στο Σαντιάγο τον Αύγουστο (χειμώνας), με **27,06 ng/m³** στο Τεμούκο και με **17,24 ng/m³** στο Σαντιάγο τον Οκτώβριο (άνοιξη). Οι πηγές προέλευσης αυτών των οξέων και διοξέων αναφέρονται στην παράγραφο 1.4.2. Η παρουσία σε μεγάλη αφθονία των ομολόγων C₉ και C₈ σε συνδυασμό με τις πολύ μικρές συγκεντρώσεις των κ-αλκενοϊκών λιπαρών οξέων βιογενούς προέλευσης, όπως του ολεϊκού (C_{18:1}) του λινολεϊκού(C_{18:2}) και του παλμιτικού (C_{16:1}), έχει ερμηνευτεί με τον μηχανισμό της φωτοξείδωσης στην ατμόσφαιρα των ακόρεστων λιπαρών οξέων προς όξο-οξέα και διοξέα (Stephanou and Stratigakis 1993). Επίσης πρόδρομες ενώσεις όπως οι κυκλικές ολεφίνες εκπέμπονται από τις εξατμίσεις των τροχοφόρων, οι οποίες σε περιβαλλοντικές συνθήκες είναι σε αέρια φάση. Προφανώς επακολουθούν διαδοχικά οξειδώσεις (π.χ. O₃), οδηγώντας στα δικαρβοξυλικά οξέα. Μπορεί να υπάρχουν και άλλες ενώσεις σε σωματιδιακή φάση στις εκπομπές των αυτοκινήτων (π.χ. διαλδεύδες) οι οποίες σχηματίζουν δικαρβοξυλικά οξέα στην ατμόσφαιρα (Rogge et al, 1993).

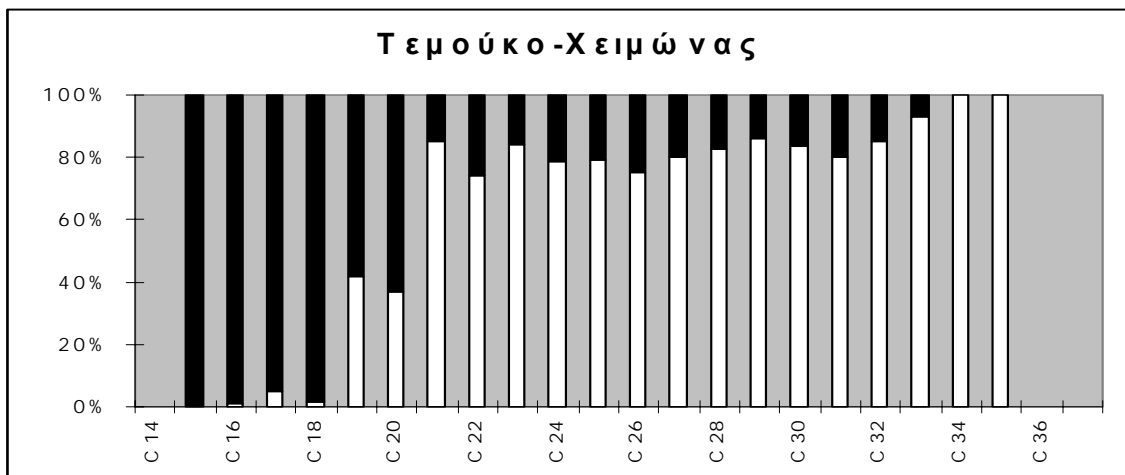
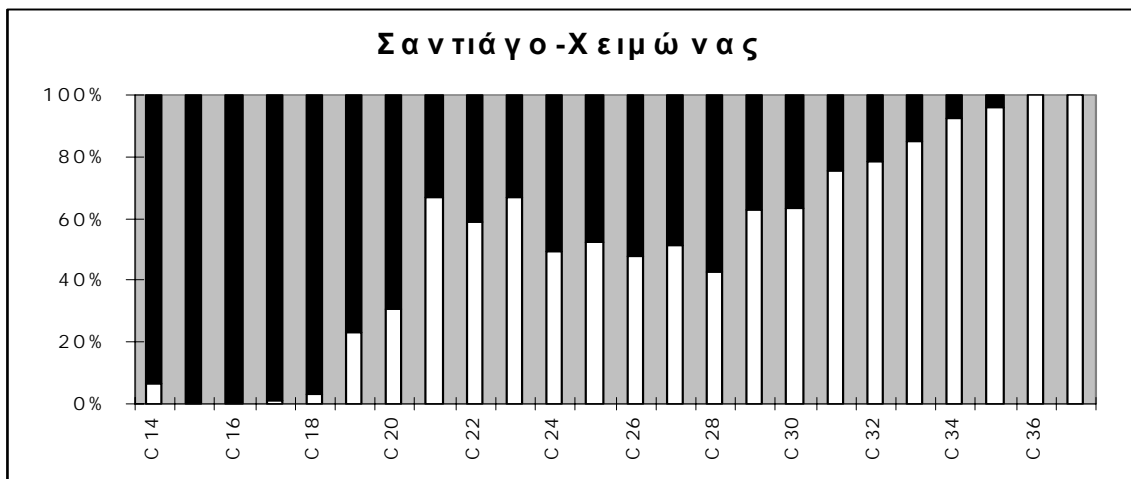
Αναλυτικότερα στους πίνακες 5.3.3 φαίνονται οι συγκεντρώσεις και των τριών κατηγοριών των αλειφατικών οξέων καθώς και άλλα διαγνωστικά κριτήρια των αλειφατικών οξέων, τόσο στα φίλτρα όσο και συνολικά (φίλτρο + PUF), για κάθε ένα δείγμα αερολύματος.

Η υψηλή συνεισφορά των ανθρωπογενών πηγών επιβεβαιώνεται από τις τιμές CPI₁, οι οποίες ποικίλουν από 1,76 έως 4,97 για το Σαντιάγο τον Αύγουστο (Χειμώνας), από 2,94 έως 8,5 για το Τεμούκο και από 2,97 έως 8,32 για το Σαντιάγο τον Οκτώβριο (Άνοιξη). Οι τιμές αυτές του δείκτη CPI₁ είναι πολύ μικρότερες από τις τιμές που έχουν υπολογιστεί σε άλλες δειγματοληψίες σωματιδιακής φάσης αστικών περιοχών όπως το Ηράκλειο Κρήτης όπου CPI₁=3,9-21,1 (Gogou et al, 1996).

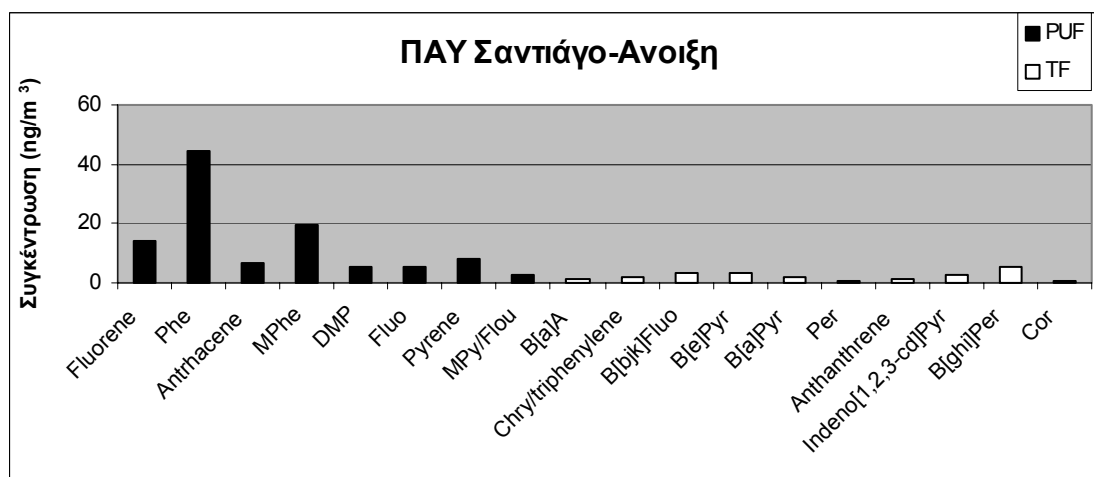
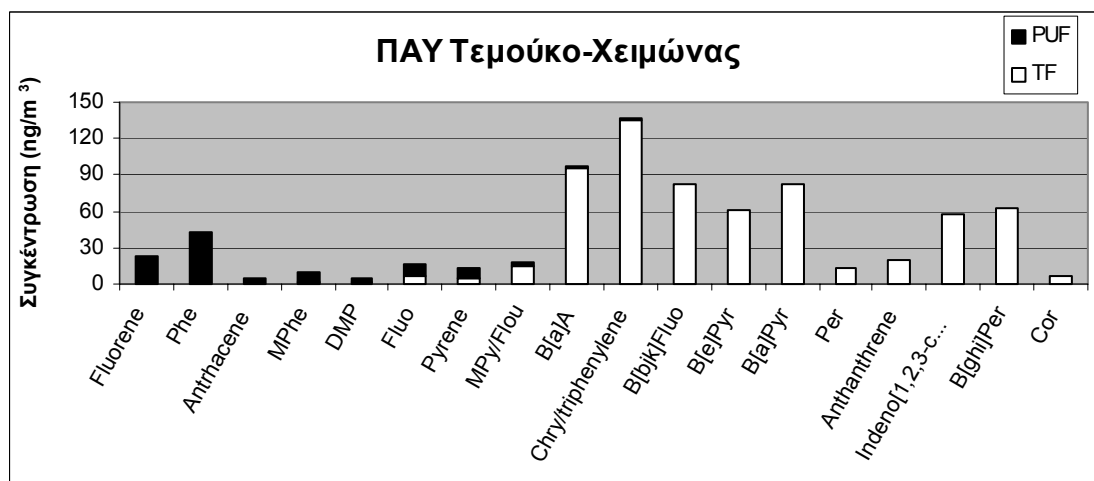
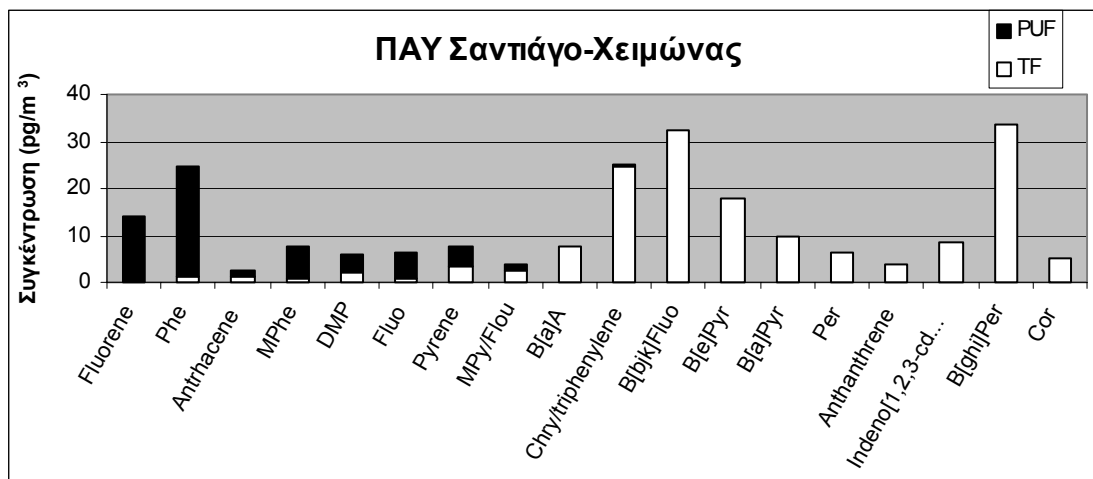
Διάγραμμα 6.1.3: Ολικές συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων σε σωματιδιακή φάση αερολυμάτων στο: Σαντιάγο-Αύγουστος, Τεμούκο, Σαντιάγο-Οκτώβριος (με άσπρο η συγκέντρωση στο φίλτρο TF και με μαύρο η συγκέντρωση στο PUF)



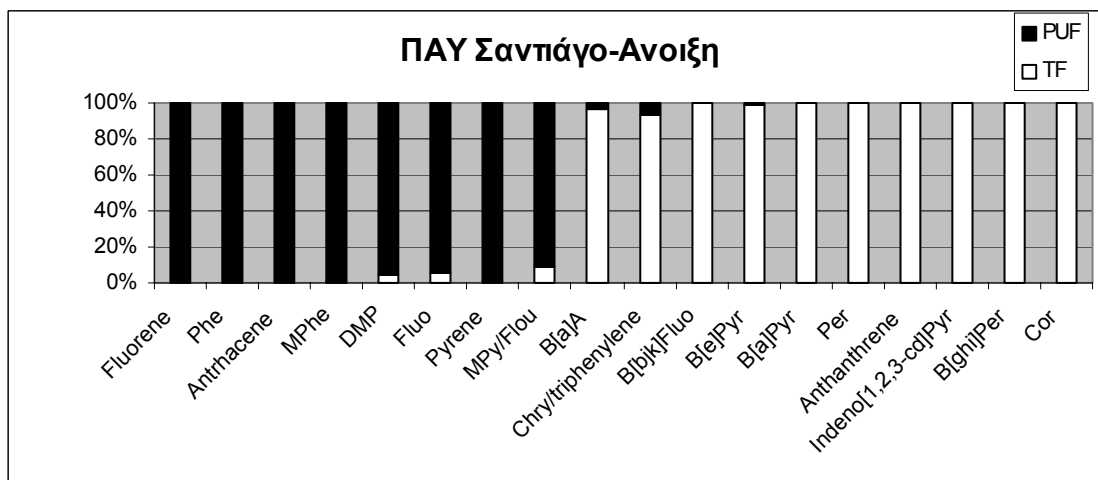
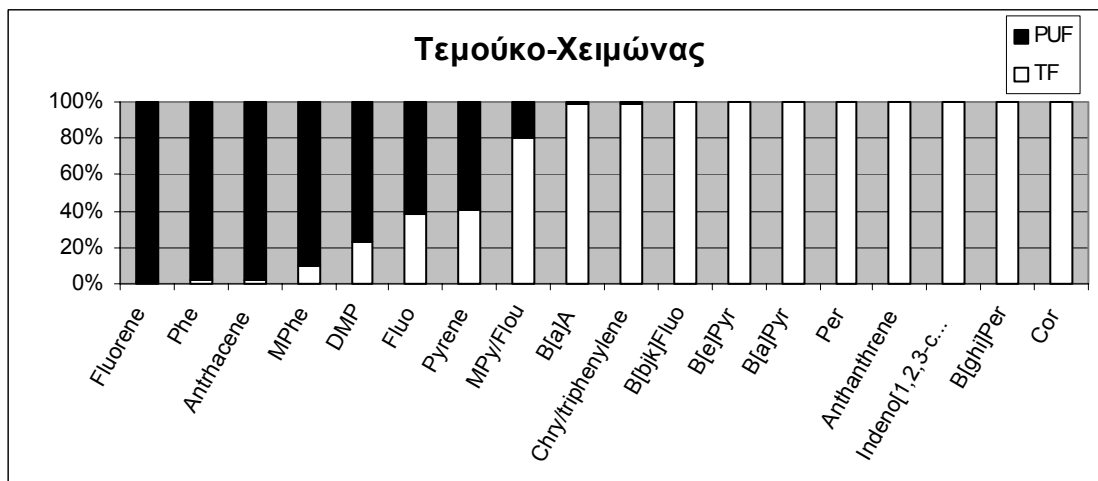
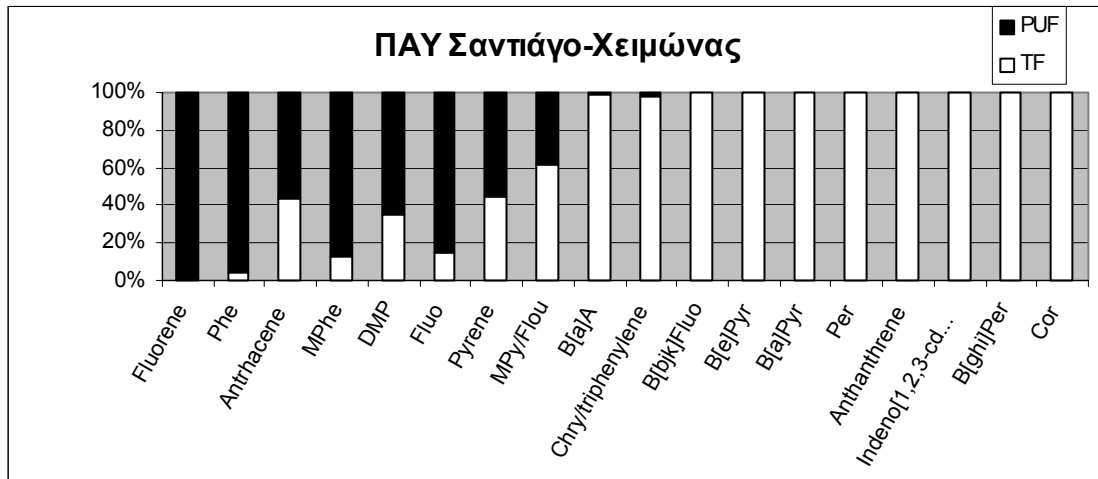
Διάγραμμα 6.1.4: % Απώλειες λόγω πτητικότητας (*Volatilization Losses*) των κ-αλκανίων, αερολυμάτων στο: Σαντιάγο-Χειμώνας, Τεμούκο-Χειμώνας, Σαντιάγο-Άνοιξη (με άσπρο η % συγκέντρωση στο φίλτρο TF και με μαύρο η %συγκέντρωση στο PUF)



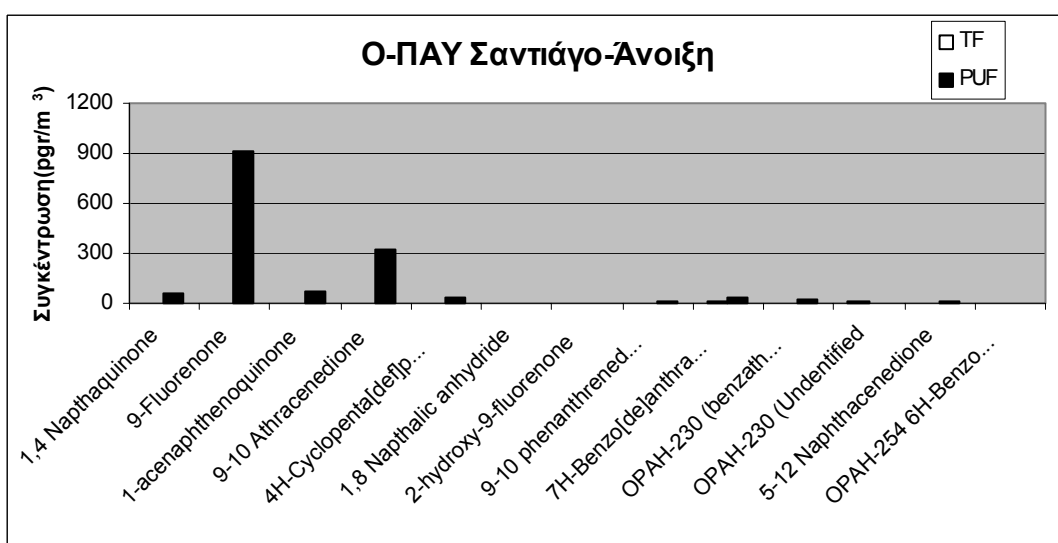
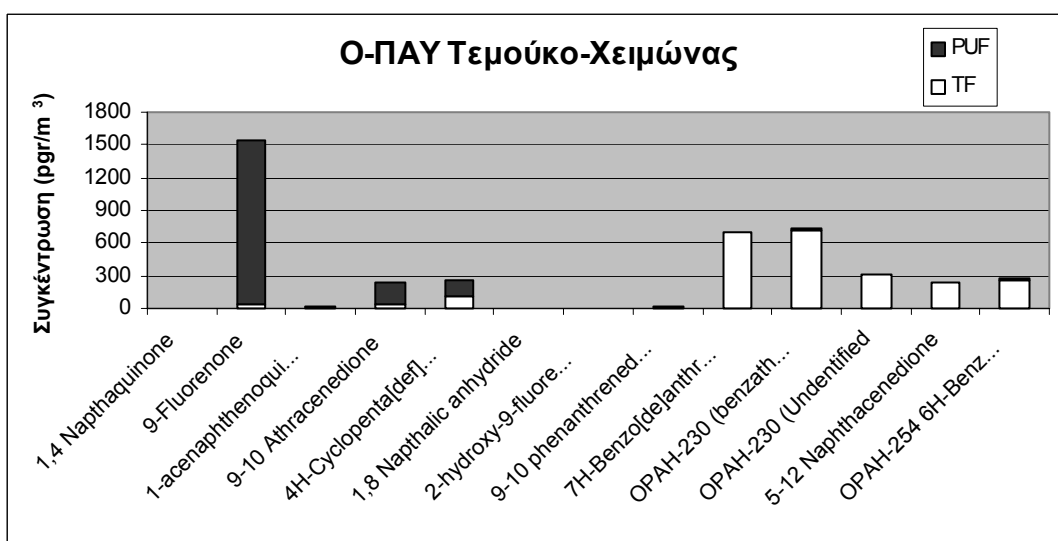
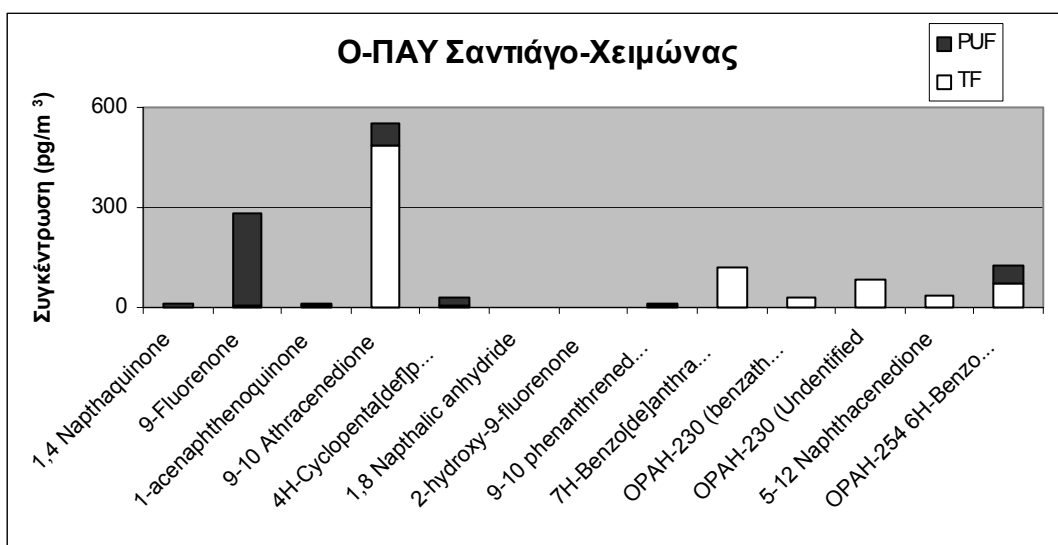
Διάγραμμα 6.2.2: Ολικές συγκεντρώσεις των ΠΑΥ σε σωματιδιακή φάση αερολυμάτων στο: Σαντιάγο-Αύγουστος, Τεμούκο, Σαντιάγο-Οκτώβριος (με άσπρο η συγκέντρωση στο φίλτρο TF και με μαύρο η συγκέντρωση στο PUF)



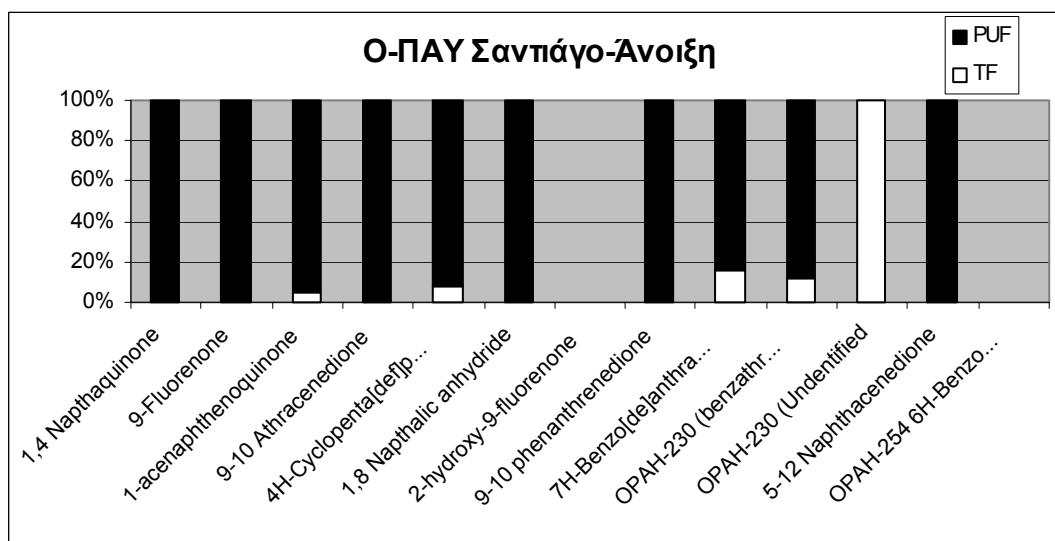
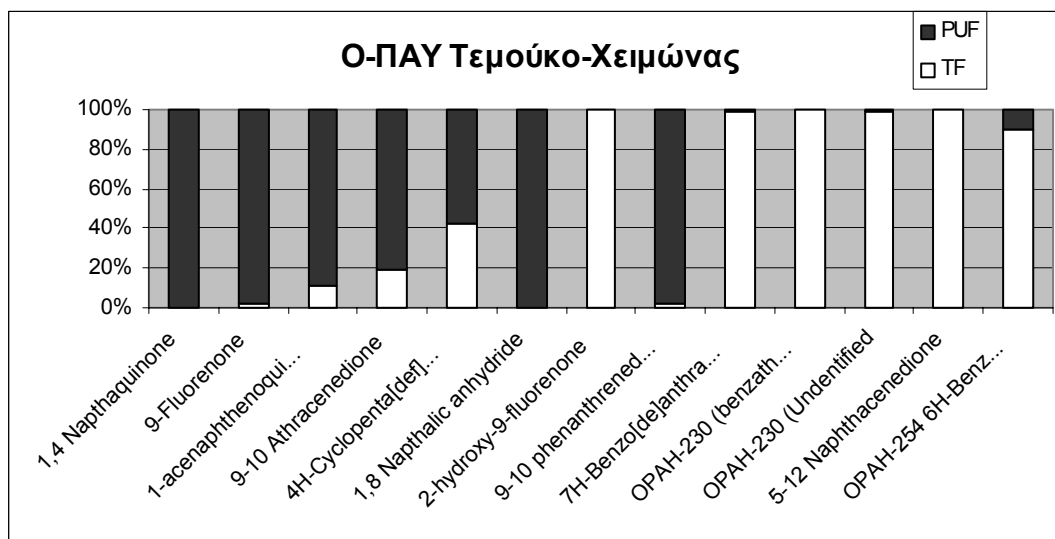
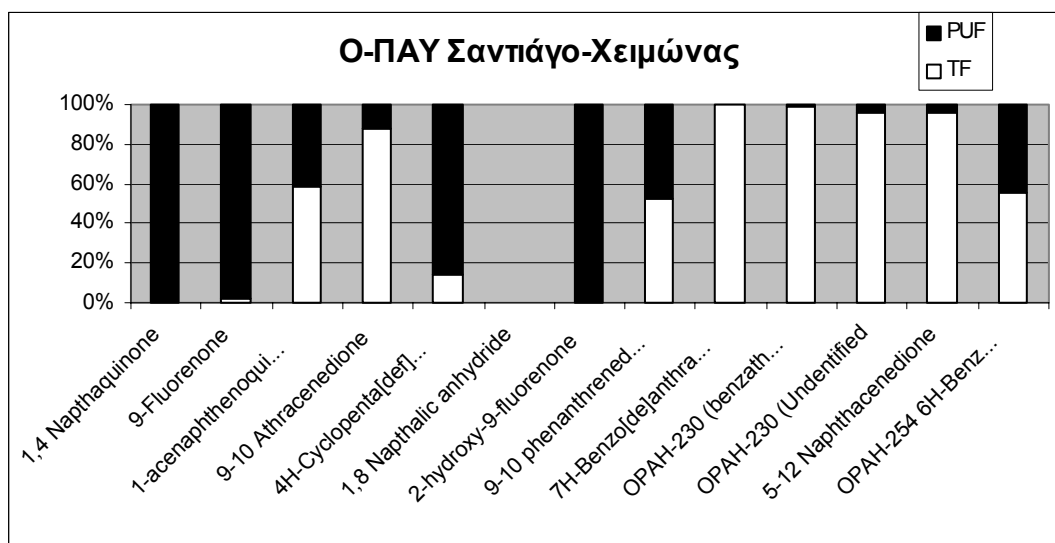
Διάγραμμα 6.2.3: % Απώλειες λόγω πτητικότητας (Volatilization Losses) των ΠΑΥ, αερολυμάτων στο: Σαντιάγο-Χειμώνας, Τεμούκο-Χειμώνας, Σαντιάγο-Άνοιξη (με άσπρο η % συγκέντρωση στο φίλτρο TF και με μαύρο η %συγκέντρωση στο PUF)



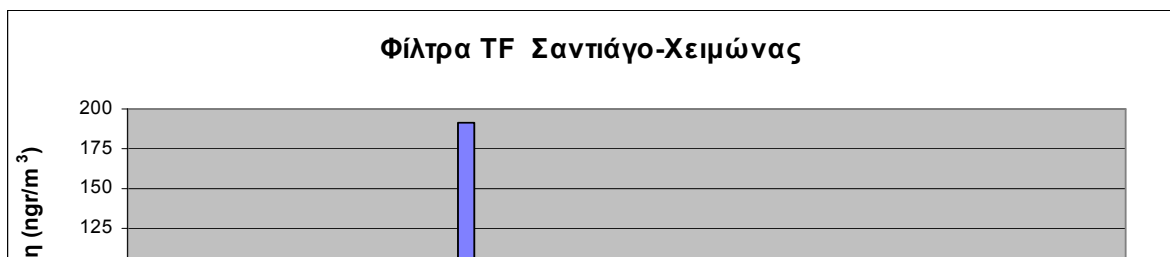
Διάγραμμα 6.2.5: Ολικές συγκεντρώσεις των Ο-ΠΑΥ σε σωματιδιακή φάση αερολυμάτων στο: Σαντιάγο-Αύγουστος, Τεμούκο, Σαντιάγο-Οκτώβριος (με άσπρο η συγκέντρωση στο φίλτρο TF και με μαύρο η συγκέντρωση στο PUF)



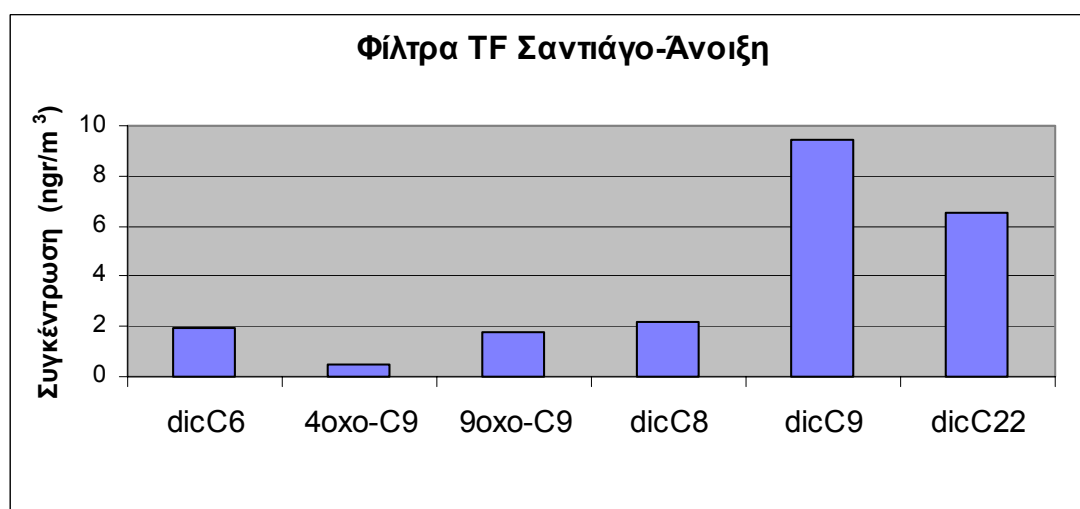
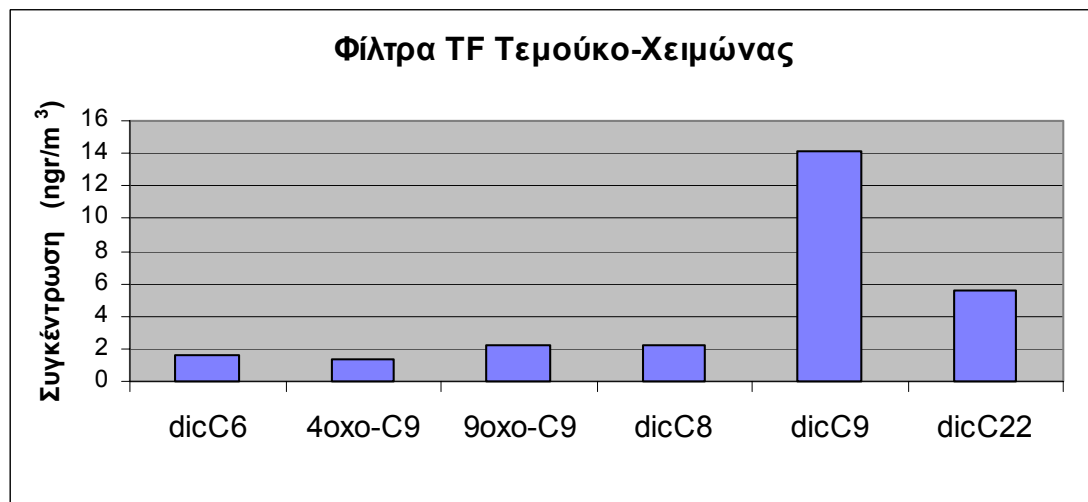
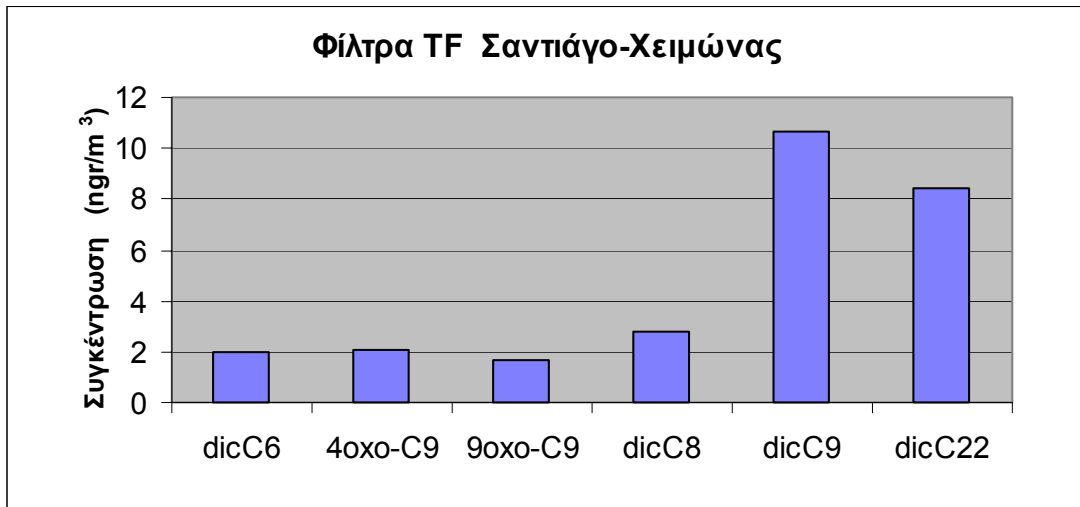
Διάγραμμα 6.2.3: % Απώλειες λόγω πτητικότητας (Volatilization Losses) των ΠΑΥ, αερολυμάτων στο: Σαντιάγο-Χειμώνας, Τεμούκο-Χειμώνας, Σαντιάγο-Άνοιξη (με άσπρο η % συγκέντρωση στο φίλτρο TF και με μαύρο η %συγκέντρωση στο PUF)



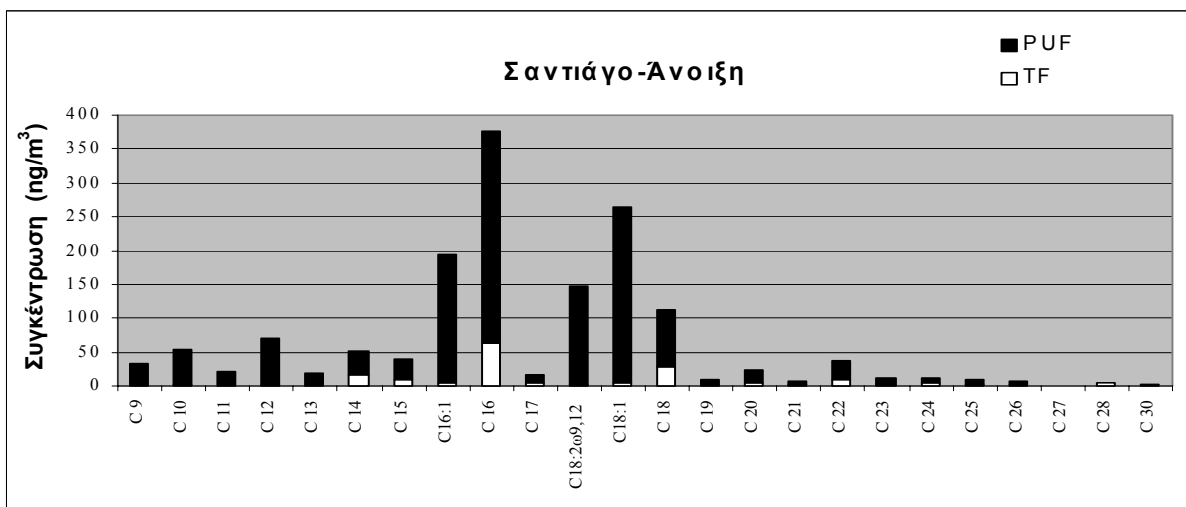
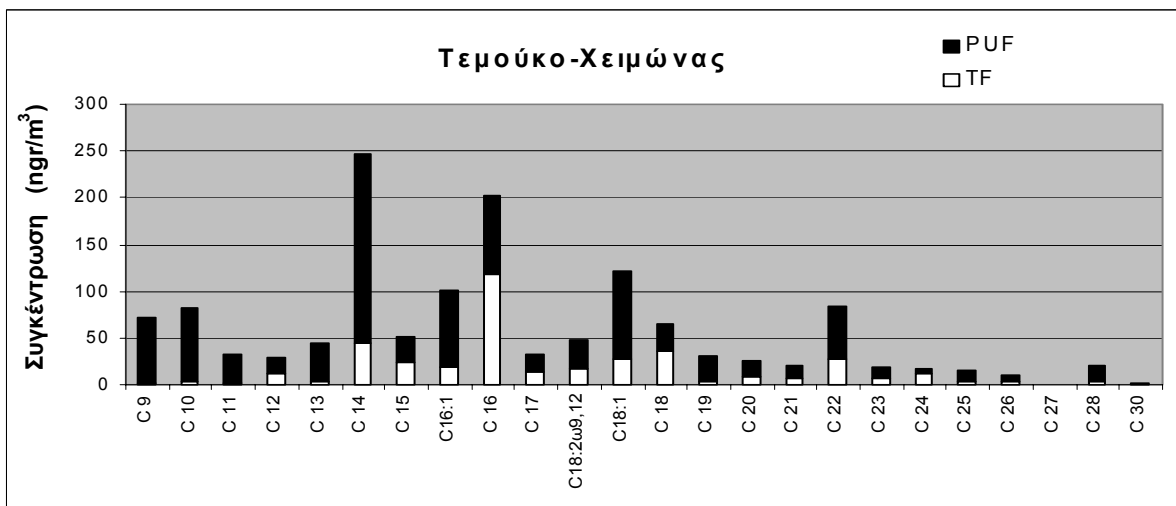
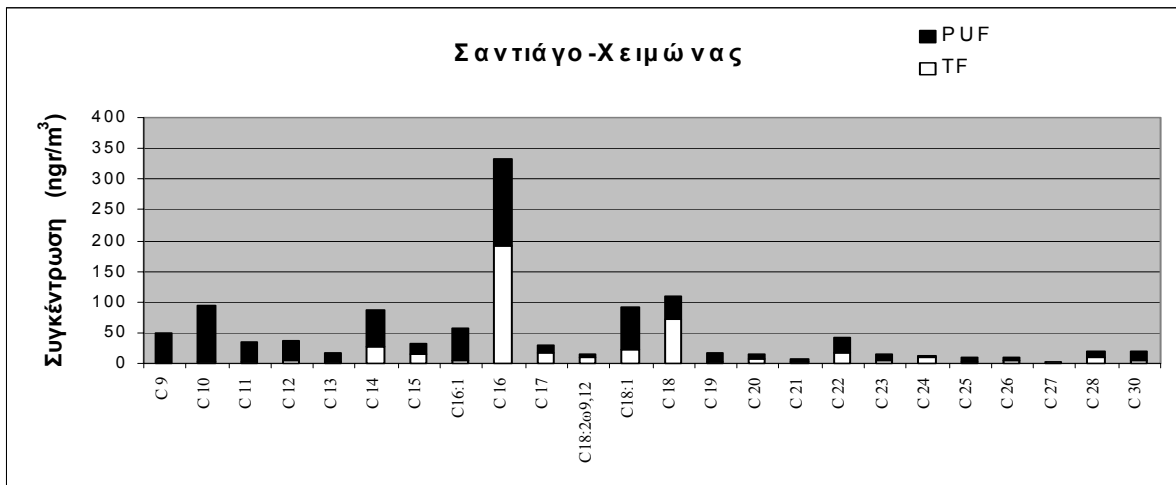
Διάγραμμα 6.3.1 Συγκεντρώσεις των αλκανοϊκών και αλκενοϊκών οξέων πάνω στο φίλτρο TF, σε σωματιδιακή φάση αερολυμάτων στο: Σαντιάγο-Χειμώνας, Τεμούκο-Χειμώνας, Σαντιάγο-Ανοιξη:



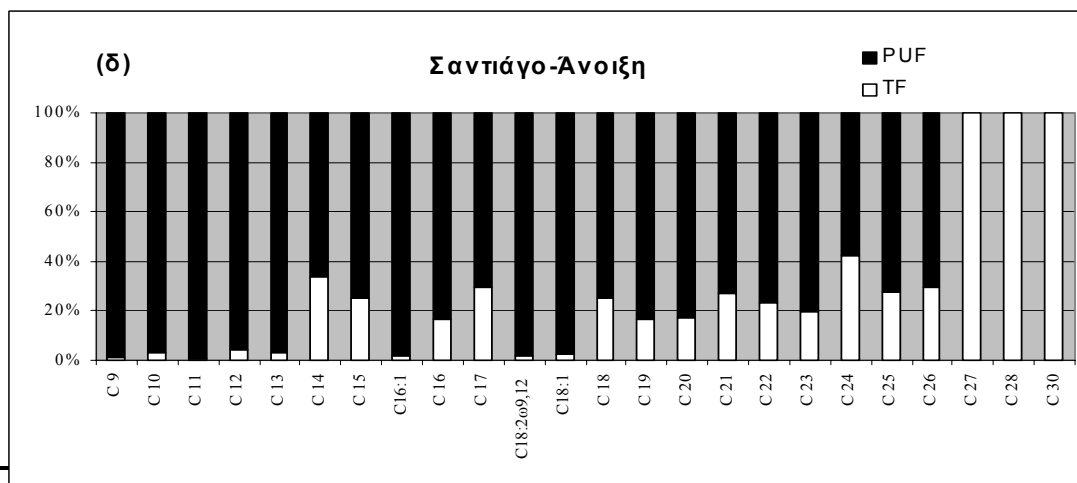
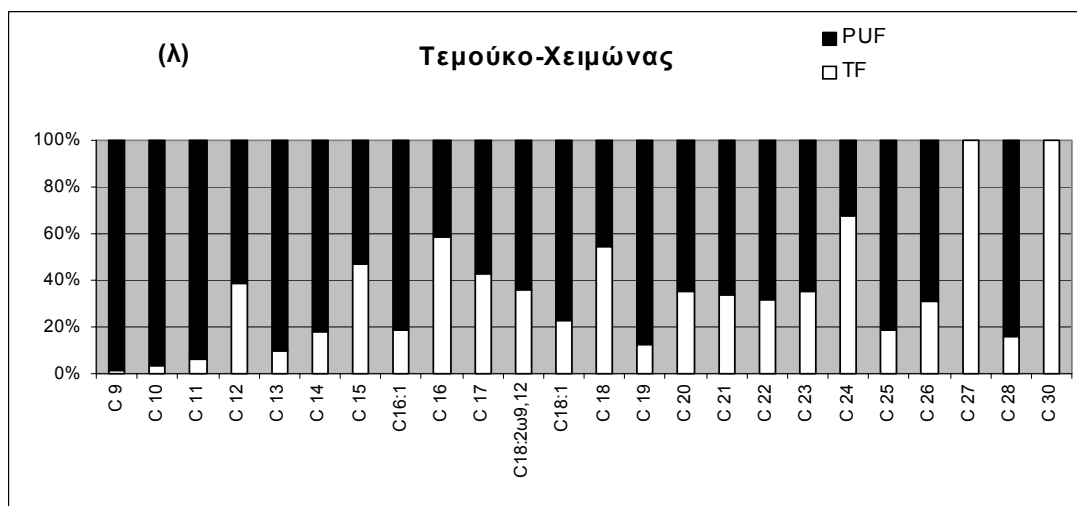
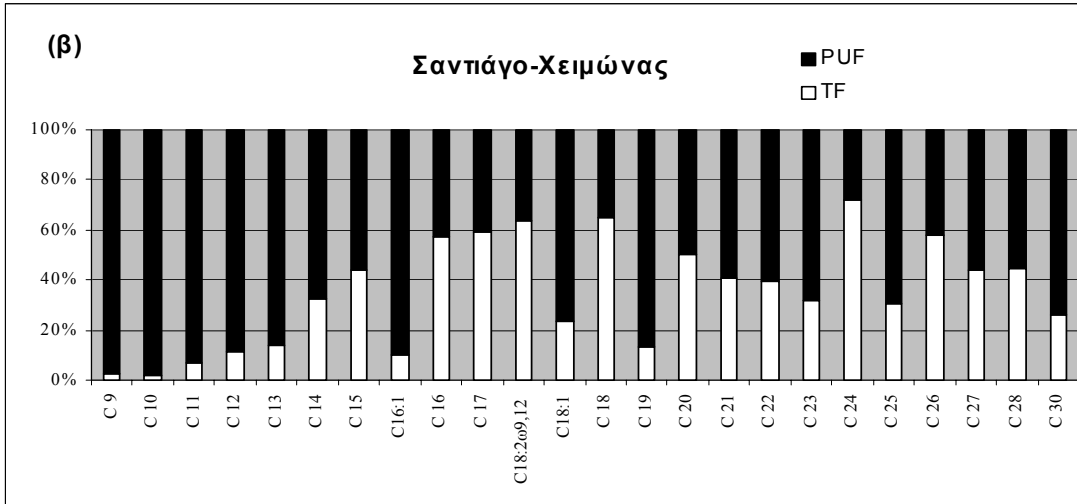
Διάγραμμα 6.3.2: Συγκεντρώσεις επιλεγμένων δικαρβοξυλικών και όξο-οξέων πάνω στο φίλτρο TF, σε σωματιδιακή φάση αερολυμάτων στο: Σαντιάγο-Χειμώνας, Τεμούκο-Χειμώνας, Σαντιάγο-Άνοιξη



Διάγραμμα 6.3.3: Ολικές συγκεντρώσεις των αλκανοϊκών και αλκενοϊκών οξέων σε σωματιδιακή φάση αερολυμάτων στο: Σαντιάγο-Χειμώνας, Τεμούκο-Χειμώνας, Σαντιάγο-Άνοιξη (με άσπρο η συγκέντρωση στο φίλτρο TF και με μαύρο η συγκέντρωση στο PUF)



Διάγραμμα 6.3.4: % Απώλειες λόγω πτητικότητας (*Volatilization Losses*) των αλκανοϊκών και αλκενοϊκών οξέων αερολυμάτων στο: Σαντιάγο-Χειμώνας, Τεμούκο-Χειμώνας, Σαντιάγο-Άνοιξη (με άσπρο η %συγκέντρωση στο φίλτρο TF και με μαύρο η %συγκέντρωση στο PUF)



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Albro P.W.,1976,Bacterial waxes, *Chemistry and biochemistry of natural waxes*, Kolattukudy P. E., (Ed.), Elsevier, Amsterdam 419-439.
- Baek S. O., Field R. A.Goldstone M. A, Kirk P. W. W., Lester J. N. and Perry R., 1991a, *Wat. Air Soil Pollut.*, 60, 279-299
- Baek S. O., Field R. A.Goldstone M. A, Kirk P. W. W., Lester J. N. and Perry R., 1991c, *Chemosphere*, 22, 503-520
- Beauford W., Barder J.,and Barringer A.R., 1977, Release of particles containing metals from vegetation into the atmosphere, *Science*, 195, 571-573
- Behymer T. D. and Hites R. A. (1988) Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on fly ash. *Environ. Sci. Technol.* 22, 1311-1319.
- 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 Triangle Park, NC 27711
- Bidleman T. F.(1988) Atmospheric processes: Wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapor-particle partitioning. *Environ. Sci.Technol.* 22, 361-367.
- Bouloubassi I. and Saliot A., 1993, Dissolved, particulate and sedimentary naturally-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in a coastal environment, geochemical significance, *Mar. Chem.*, 42, 145-161
- Bunge N. J., Liu L., Zhu J. and Lane D. A. (1997) Reaction of Naphthalene and itsderivatives with hydroxy radicals in the gas phase. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2252-2259.
- Candeli A., Mastrandrea V., Morozzi G., Toccacelli S., 1974, *Atmos.Environ.* 8, 693
- Charlson R.J., Schwartz S.E. Hales J.M., Cess R.D., Coakley J.A., Hansen J.E., 1992, Climate forcing by anthropogenic aerosols, *Science*, 255, 423-429
- Chow J.C, Watson J.G, et al, (1993), PM10 andPM2.5 compositions in California's San Joaquin Valley, *Aerosol Science and Technology* 18, 105-128
- Chow J.C, Watson J.G, et al, (1993), PM10 andPM2.5 compositions in California's San Joaquin Valley, *Aerosol Science and Technology* 18, 105-128

- Colmsjo A. L., Zebuhr Y. U. and Ostman C. E., 1986, *Chemosphere*, 15 169-182
- Commins B. T., 1962, Interim report on the study of techniques for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in air, Natl. Cancer Institute Monograph 9, 225-233
- Coutant R. W., Brown L., Chuang J. C. Riggin R. M. and Lewis R. G., 1988, Phase distribution and artifact in ambient air sampling for polynuclear aromatic hydrocarbons, *Atmospheric Environment* 22, 403-409
- Daisey J. M., Cheney J. L. and Liroy P.J., 1986, *JAPCA* ,36, 17-33
- De Raat W. K., and De Meijere F. A., 1987, *Sci. Tot. Environ.*, 103, 1-17
- Dowing P.W., 1976, Mammalian waxes. *Chemistry and biochemistry of natural waxes*, Kollatukudy P. E., (Ed.), Elsevier, Amsterdam, 18-42
- De Wiest F., and Della Fiorentina H., 1977, Repartition granulometrique des hydrocarbures lourds, associes aux particules en suspension dans l'air de la Belgique, *Sci. Total Envir* 8, 275-280
- Dryer F. L., Fossil Fuel Combustion: A Source Book, Bartock W., Sarofim A. F., Eds., Wiley and Sons: New York, 1990, 121-214
- Eatough D.J., Wadsworth A., Eatough D. A., Crawford J. W., Hansen L.D., Lewis E.A., 1993, A multiple system, multi channel diffusion denuder sampler for the determination of fine particulate organic material in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 27A, 1213-1219
- Eichmann R., Ketseridis G., Schebeske G., Hahn J., Jaenicke R. and Junge C., 1979, N-alkane Studies in the troposphere-I: Gas and particulate concentrations in North Atlantic air, *Atmos. Environ.*, 14, 695-703
- Eichmann R., Neuling P., Ketseridis G., Schebeske G., Hahn J., Jaenicke R. Warneck P. and Junge C., 1980, N-alkane Studies in the troposphere-II: Gas and particulate concentrations in Indian Ocean air, *Atmos. Environ.*, 14, 695-703
- Eglinton G. and Hamilton, 1967, Leaf epicuticular waxes, *Science* 156, 1322-1335
- Faoro R. B. and Manning J. A., 1981, *JAPCA*, 31, 62-64
- Faoro R. B. , 1975, *JAPCA*, 25, 638-640
- Finlayson-Pitts B and Pitts J.N., (1997), Tropospheric air pollution: ozone, airborne

- toxic and polycyclic aromatic hydrocarbons and particles, *Science*, 276, 1045-1051
- Flagan R. C. and Seinfeld J., 1988, *Fundamentals of Air Pollution Engineering*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 542
- Foreman W. T. and Bidleman T. F., 1987, *Env. Sci. Technol*, 21, 869-875
- Fuchs N.A. (1964) *The mechanics of aerosol*, Pergamon Press, Oxford
- Gogou A., Stephanou. E.G., Stratigakis N., Grimalt J. O., Simo R., Aceves M., Albaiges J., 1994, Differences in lipid and organic salt constituents of aerosol from Eastern and Western Mediterranean coastal cities, *Atmos. Environ.*, 28(A), 1301-1310.
- Gogou A., Stratigakis N., Kanakidou M and Stephanou. E.G., (1996) Organic aerosols in Eastern Mediterranean: components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories, *Org. Geochem.*, 25, 79-96
- Gogou A.I., Apostolaki M. and Stephanou E.G., (1998) Determination of organic molecular markers in marine aerosols and sediments: one step flash chromatography compound class fractionation and capillary gas chromatographic analysis, *J. Chromat.*, 799, 215-231
- Gordon R. J., 1976, *Environ. Sci. Techn.*, 10, 370-373
- Greenberg A., Darack F., Harkov R., Lioy P. J. and Daisey J. M., 1985, *Atmos. Environ.*, 19, 287-291
- Grimalt J. O. and Albaiges J., 1987, Sources and occurrence of C₁₂-C₂₂ n-alkane distribution with even carbon number preference in sedimentary environment, *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 1379-1384
- Grimmer G., Naujack K. W., and Schneider D., 1982, *Inter. J. Environ. Analyt. Chem.*, 10, 265-276
- Grimmer G., J. Jakob, Naujack K. W., Fresenius Z., 1983, *Anal. Chem.*, 316, 29
- Grimmer G., J. Jakob, Naujack K. W., Dettbarn G., Fresenius Z., 1981, *Anal. Chem.*, 309, 13
- Grimmer G., Hildebrandt A., 1975, *Zbl. Bakt. Hyg*, B161, 104
- Grimmer G., Naujack K. W., and Schneider D., 1981, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Chemistry and Biological effects. Bjorseth A. and Dennis A. J.,

- Eds., Batelle Press, Columbus, Ohio, 110-115
- Grob K. and Grob G., 1974, *J. Chromatogr. Sci.*, 94:53
- Grob K. and Grob G., 1969, *J. Chromatogr. Sci.*, 7:584
- Grob K. and Grob G., 1978, Jr., HRC & CC 1:57
- Grosjean D., 1983, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Los Angeles air from samples collected on Teflon, glass and quartz filters, *Atmos. Environ.*, 17, 2565-2573
- Gundel L. A., Lee V. C., Mahanama R.R., Stevens R. K., Daisey J. R., 1995, Direct determination of the face distributions of semi-volatile polycyclic aromatic hydrocarbons using annular denuders, *Atmos. Environ.*, vol 29, 1719-1733
- Harkov R. and Greenberg A., JAPCA 1985, 35, 238-243
- Harner T. and Bidleman T. F., (1998) Octanol-Air partition coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1494-1502.
- Harrison R. M. and Grieken R. E., 1988, Atmospheric Particles.
- Hart K. M. and Pankow J. F., 1994, High volume air sampler for particle and gas sampling. 2. Use of back up filters to correct the adsorption of gas phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to the front filter, *Environ. Sci. Technol* 28, 655-661
- Hatakeyama S., Tanokama T., Weng J., Bandow H., Takagi H., Akimoto H., 1985, Ozone-cyclohexene reaction in air: qualitative analysis of particulate products and the reaction mechanism, *Environ. Sci. Technol.* 19, 935-942
- Hatakeyama S., Izumi K., Fukuyama T. and Akimoto H., (1989) Reactions of ozone with α -pinene and β -pinene in air: Yields of gaseous and particulate products, *J. Geophys. Res.*, 94, 13013-13024
- Haynes B. S., Fossil Fuel Combustion: A Source Book, Bartock W., Sarofim A. F., Eds., Wiley and Sons: New York, 1991, 261-328
- Heidman J., 1991, Granular activated Carbon Treatment, Engineering Bulletin, EPA/500/2-94/024, Office of Emergency and Remedial Response, Washington, DC 20460.
- Hilbert L. R., 1987, *Biomed. Environ. Mass Spectrom.*, 14, 383-394

- Hinds W.C. (1982) *Aerosol technology*, Wiley, New York
- Hofmann T., Odum J. R., Bowman F., Collins D., Kliczkow D., Flagan R. C. and Seinfeld J. R., 1997, Formation of the organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons, *J. Atmos. Chem.*, 26, 189-222.
- Homewood B., 1993, *New Scientist*, 9 January, 22-23
- Jaklin J., and Krenmayr P., 1985, *Inter. J. Environ. Analyt. Chem.*, 21, 33-42
- Kamens R. M., Odum J. and Fan Z. H. (1995) Some observations on time to equilibrium for semivolatile polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 29, 43-50.
- Katz M., Sakuma T., and Ho A., 1978, *Environ. Sci. Techn.*, 12, 909-915
- Kaupp H. and Umlauf G., 1992, Atmospheric gas-particle partitioning of organic compounds: comparison of sampling methods, *Atmospheric Environment* 26A, 2259-2267
- Kavouras I., Stratigakis N. and Stephanou G. E. (1998) *Environ. Sci. Technol.* 32, 1369-1377.
- Kavouras I.G., 1998, In-Situ Study of the Mechanism of Secondary Aerosol Formation Via the Photo-Oxidation of Monoterpenes
- Kavouras I., Lawrence J., Koutrakis P., Stephanou G. E., Oyola P. (1999) *Atmos. Environ.* 33, 4977-4986.
- Kawamura K., Kaplan I. R. 1987, *Environ. Sci. Tech.*, 21, 105-110
- Kawamura K., Kaplan I. R. 1985, *Environ. Sci. Tech.*, 19, 1082-1086
- Kawamura and Gagosian 1987,, Implication of α -oxocarboxylic acids in the remote marine atmosphere for photo-oxidation of unsaturated fatty acids. *Nature* 325, 330-332
- Keller C. D. and Bidleman T. F., 1984, *Atmos. Environ.*, 18, 837-845
- Kissin Y. V., 1990, *Fuel* , 10, 1283-1291
- Knecht U. and Weitowitz H.J., 1988, PAH-losses from glass fiber filters under the conditions of different air volume sampling: results of field evaluations in occupational atmospheres, *Fresenius Z Anal. Chem.*, 331, 8-13
- Kolattukudy P. E., 1976, *Chemistry and biochemistry of natural waxes*, Kolattucudy (Ed.), Elsevier, Amsterdam.
- Koutrakis P., Sioutas C., Ferguson S., Wolfson J. M., Mulik J. D. and Burton R. M.,

- 1993, Development and evaluation of a glass-honeycomb denuder/filter pack system to collect atmospheric particles and gases, *Environ.Sci.Technol.*, 27, 2497-2501
- Koutrakis P., Wolfson J. M., Bunyaviroch A., Froehlich S. E., Hirano K., and Mulik J. D., 1993, Measurement of ambient ozone using a nitrile-coated filter, *J.Anal.Chem.*, 65, 209-214.
- Koutrakis P., Sioutas C., Lawrence J., 1998, Design and evaluation of a novel SVOC sampler: 1. Gas-phase diffusion denuder to trap organics. EPA Progress Report, Research Triangle Park, NC 27711
- Krieger M. S. and Hites R. A., 1994, Measurement of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in air with a diffusion denuder, *Environ. Sci. Technol.* 28, 1129-1133
- Laflamme R. E. & Hites R. A. (1978) *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 289-303.
- Lane D. A. and Johnson N. D., 1993, Vapor and particle phase measurements of polycyclic aromatic compounds (PAC) in ambient air. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons 13, *Supplement*, 511-518
- Laresgoiti A., Springer G. S., 1977, *Environ. Sci. Tech.*, 11, 285-292
- La Voie E. J., Tulley L., Bedenko V., Hoffman D., 1981, *Mutat Res*, 91, 167-176
- Lebel G., Williams D. T. Hollebhone B. R., Shewchuc C., Brownlee L. J., Tosine H., Clement R. and Suter S., 1990, Analysis of polychlorodibenzo-p-dioxins in raw and treated waters. II. Optimisation of XAD-2 resin column methodology. *Int. J. Envir. Analyt. Chem.* 38, 21-29
- Lee M. L., 1981, *Analytical Chemistry of Polycyclic Aromatic Compounds*, Academic Press, New York
- Lee M. L., Prado G. P., Howard J. B., Hites R. A., 1977, Source identification of urban airborne polycyclic hydrocarbons by chromatographic mass spectrometry and high resolution spectrometry, *Biomedical Mass Spectrometry* 4, 182-186
- Levin J. O., Andersson K. and Karlsson R. M., 1988 Solid sorbent sampling and chromatographic determination of glycidyl ethers in air, *J. Chromat.* 454, 121-128
- Marple V. A., Liu B. Y. H., Burton R. M., 1990, High volume impactor for sampling fine and coarse particles. *Journal of Air and Waste Management* 40,

- McMurry J., Οργανική Χημεία, τόμος 1, 689-690, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 1998 (μετ: Α.Βάρβογλης, Μ.Ορφανόπουλος, Ι.Σμόνου, Μ.Στρατάκης,)
- Mc Veety B. D. and Hites R, 1988, Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to water surfaces: a mass balance approach, *Atmosp. Environ.* 22, 511-536
- Nielsen T. (1984) Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons towards nitrating species. *Environ. Sci. Technol.* 18, 157-163.
- Nielsen T., 1988, The decay of benzo[a]pyrene and cyclopenteno[cd]pyrene in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, 22, 2249-2254
- Novakov T. and Penner J.E. (1993) Large contribution of organic aerosols to cloud condensation nuclei concentrations, *Nature*.365, 823-826
- Odum J.R., Hoffman T., Bowman F., Collins D., (1996) Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields., *Environm. Sci. Technol.*, 30, 2580- 2585
- Osborne et al, (1993) Alkanes of foliar epicuticular waxes from five cycad genera in the Zamiaceae, *Phytochemistry*, 33, 607-609
- Pandis S.N., Harley R.A., Cass G.R., Seinfeld J.H. (1992) Secondary organic aerosol formation and transport, *Atmos. Environ.*, 26A, 2269-2282
- Pankow J.F., Overview of the gas-phase retention volume behaviour of organic compounds on polyurethane foam, *Atmos. Environ.*, 23, 1107-1111
- Pankow J.F., 1987
- Pankow J. F. (1991) Common γ -Intercept and single compound regressions of gas-particle partitioning data vs $1/T$. *Atmos. Environ.* 25A, 2229-2239.
- Pankow J. F., Bidleman T. F (1991) Effects of temperature, TSP and per cent non-exchangeable material in determining the gas-particle partitioning of organic compounds, *Atmos. Environ.* 25A, 997-1008.
- Pankow J. F., Bidleman T. F. (1992) Interdependence of the slopes and intercepts from log-log correlations of measured gas-particle partitioning and vapor pressure- 1. Theory and analysis of available data. *Atmos. Environ.* 26A, 1071-1080.
- Pankow, J. F. (1994) An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere *Atmos. Environ.* 28, 185-188.

- Pankow, J. F. (1994) An absorption model of gas/particle partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol *Atmos. Environ.* 28, 189-194.
- Paputa- Peck et al, 1983
- Penner J.E. and Mulholland G.W. (1991) Global climate effects of aerosol: The AAAR symposium-An overview, *Atmos. Environ.*, 25A, 2433-2434
- Peters J. A., Deangelis D. G. and Hugles T. W., 1981, Chemical Analysis and Biological Fate: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Cooke M., and Dennis A. J., Ed., Battele Press, Columbus, 571-582
- Peters J. and Seifert B., 1980, Losses of benzo[a]pyrene under the conditions of high volume sampling, *Atmos. Environ.*, 14, 117-119
- Pitts J. N., Van Cauwenberghe K., Grosjean D., Schmid J. P., Fitz D. R., Belser W.R., Knudson G. B. and Hynds P. M., 1978, Atmospheric reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons: facile formation of mutagenic nitroderivatives, *Science*, Wash., 202, 515-519,
- Pitts N. J., Jr and Finlayson-Pitts J.B., 2000, Upper and Lower Atmosphere, Academic Press, pp364
- Pope A, and Dockery D., (1996), Epidemiology of chronic health effects: Cross-sectional studies in Particles in Our Air, Harvard University Press
- Prahl F. G., Crecellus E., Carpenter R., 1984, *Environ Sci. Technol.*, 18, 687
- Preining O., (1991) Aerosol and Climate: A review, *Atmos. Environ.*, 25A, 2443-2445
- Pupp C., Lao R. C., Murray J. J., and Pottier R. F., 1974, *Atmos. Environ.*, 8, 915-925
- Ramdahl T., Alfheim I. and Bjorseth A., 1983, Mobile Source Emissions Including Polycyclic Organic Species, Rondia D., Cooke M., and Dennis A. J., Ed., D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Netherlands, 277-298
- Ramdahl T., Zielinska B., Arey J., Atkinson R., Winer A. M. and Pitts J. N. Jr. (1986) Ubiquitous occurrence of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene in air. *Nature*, 321, 425-427.

- Readman J. W., Mantura R. F. C., Rhead M. M., 1987, A record of PAH pollution obtained from accreting sediments of the tamar estuary, U. K.: Evidence of non-equilibrium behaviour of PAH, *Sci. Tot. Environ.* 66, 73-94
- Rogge, W. F., Hildemann, L., Mazurek, M. A., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T. (1993) Sources of fine organic aerosol: 2. Non-catalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy duty diesel trucks. *Environ. Sci. Technol.* 27, 636-651.
- Rogge, W. F., Hildemann, L., Mazurek, M. A., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T., (1993) Sources of fine organic aerosol: 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: Roads as sources and sinks. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1892-1904.
- Rondia D., 1965, Sur la volatilité des hydrocarbures polycycliques, *Int. J. Water Air Pollut.* 9, 113-121
- Sargent J. R. and Gatten R. R., 1976, The distribution and metabolism of wax esters in marine invertebrates, *Biochem. Soc. Trans.* 4, 431-433
- Sasaki J., Aschmann S. M., Kwok E. S. C., Atkinson R. and Arey J. (1997) Products of the gas-phase OH and NO₃ radical-initiated reactions of Naphthalene. *Environ. Sci. Technol.* 31, 3173-3179.
- Seaton A., MacNee W., Donaldson K., Godden D., (1995), particulate air pollution and acute health effects. *Lancet*, 345, 176-178
- Scalan R. S. and Smith J. E., 1970, An improved measure of the odd-even predominance in the normal alkanes of sediment extracts and petroleum, *Geochim. Cosmochim. Acta* 34, 611-620
- Schnell R.C. and Vali G., 1973, Atmospheric ice nuclei from decomposing vegetation, *Nature*, 236, 163-165
- Schuetzle D., Frazier J. A., Carcinogenic and Mutagenic effects of Diesel Engine Exhaust, Ishinishi N., Koizumi A., McClellan R. O., Stober W., Eds., Elsevier: Amsterdam, 1986, 41-63
- Seinfeld J. and Pandis S., (1997) Atmospheric chemistry and physics: From Air Pollution to Climate Changes, John Wiley & Sons., London, England.
- Sicre M. A., Marty J. C., Saliot A., 1987, n-alkanes, fatty acid esters and fatty acids salts in size fractionated aerosols collected over the Mediterranean Sea, *J. Geophys. Res.* 95, 3649-3657

- Simoneit B.R.T., (1984) Application of molecular marker analysis to reconcile sources of carbonaceous particulates in tropospheric aerosols, *Sci. Total Environ.* 36, 61-72
- 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
- Simoneit B.R.T., 1985, Application of molecular markers analysis to vehicular exhaust for source reconciliation, *Int. J. Env. Anal. Chem*, 22,,203-233
- Simoneit B.R.T., 1986, *Int. J. Environ. Anal. Chem*, 23, 207-237
- Simoneit B.R.T., (1989) Organic matter of the troposphere: -V Application of molecular marker analysis to biogenic emission into the troposphere for source reconciliations, *J. Atmos. Chem.*, 8,251-275
- Simoneit B. R. T. and Mazurek M., 1982, Organic matter of the troposphere-II. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States, *Atmos. Environ.*, 16, 2139-2159
- Smith D. J. T. and Harisson R. M., 1996, *Atm. Environ.*, 30, 2513-2525
- Sportstol S., Gjos N., Lichtenthaler R. G., Gustavsen K. O., Urdal K., Oreld F., Skel J., 1983, Source identification of aromatic hydrocarbons in sediments using GC-MS, *Envir. Sci. Technol.*, 17, 282-286
- Stephanou E. G., 1992, α,ω -Dicarboxylic acid salts and α,ω -Dicarboxylic acids: photooxidation products of unsaturated fatty acids, present in marine aerosols and marine sediments, *Naturwissenschaften* 79, 128-131
- Stephanou E. G. and Stratigakis N., 1993, Oxocarboxylic and α,ω -dicarboxylic acids: photooxidation products of biogenic unsaturated fatty acids, present in urban aerosols, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1403-1407
- Suess M. J., 1976, *Sci. Tot. Environ.*, 6, 239-250
- Takada H., Onda T., Ogura N., 1990, *Envir. Sci. Technol*, 24, 1179
- Teal J. M., Berns K., Farrington J., 1978, Analysis of aromatic hydrocarbons in intertidal sediments resulting from two spills of n0 2 fuel oil; in Buzzards Bay, Massachusetts, *Journal of the Fisheries Research Board of Canada* 35, 510-520
- Thrane K.E. and Mikalsen A., (1981) High volume sampling of airborne polycyclic

- aromatic hydrocarbons using glass fibre filters and polyurethane foam, *Atmos. Environ.* 15, 909-918
- Tulloch A. P., 1976, Chemistry of waxes and higher plants, *Chemistry and Biochemistry of natural waxes* (Kolattukudy P.E., Ed), Elsevier, Amsterdam, 236-279
- Turpin B. et.al, 1994, Investigation of organic aerosol sampling artifacts in the Los Angeles basin, *Atmos. Environ.*, 28, 3061-3071
- Utell M., and Samet J., (1996), Airborne particles and respiratory disease: Clinical and pathogenetic considerations in *Particles in our air*, Harvard University Press
- Van Vaek L., Van Cauwenberghe K. and Janssens J., 1984, The gas-particle distribution of organic aerosol constituents: Measurement of the volatilisation artefact in Hi-vol cascade impactor sampling, *Atmos. Environ.* 18, No2, 417-430
- Venkatesan M. I., Brenner N. S., Tuth E., Bonilla J., and Kaplan I. R., 1980, Hydrocarbons in age dated sediments of the Alaskan cores from two basins in the Southern California Bight, *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 789-802
- Venkatesan M. I., 1988, Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments: A review, *Mar. Chem.*, 25, 1-27
- Volkman J. K., Johns R. B., Gillan F. T., Perry G. J., 1980, Microbial lipids of an intertidal sediment-I. Fatty acids and hydrocarbons, *Geochim Cosmochim Acta* 44, 1133-1143
- Volkman J. K. and Maxwell J. R., 1986, Acyclic isoprenoids as biological markers. In: *Biological Markers in the Sedimentary Record in geochemistry and geophysics*. John R. B. (ed.), Elsevier Sc Publ. B. V., 1-42
- Volkman J. K., Holdsworth D.G., Neill G.P., Bavor Jr. H.J., 1992, Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments, *Sci. Tot. Environ.*, 112, 203-219
- Voudrias E.A. and Smith C.L., 1986, Hydrocarbon pollution from marinas in estuarine sediments, *Est Coast Shelf. Sci.*, 22, 271-284
- Wagel D. J., Tierman T. O., Taylor M. L., Garrett J. H., Van Ness J. F., Solch J. G. and Harden L. A., 1989, Assessment of air sampling techniques for collecting airborne polyhalogenated dibenzo-p-dioxins (PCDD), dibenzofurans (PCDF) and biphenyls (PCB). *Chemosphere* 18, 177-184

- Weete J. D., 1976, Algal and fungal waxes. *Chemistry and biochemistry of natural waxes*. P.E. Kolattukudy (Ed.), Elsevier, Amsterdam, 349-418
- Wild S.R. and Jones K.C., 1995, *Environ. Poll.* 88, 91-108
- Whitby K.T. and Cantrell B., 1978, Fine Particles, in conference on Environmental Sensing and Assessment, Las Vegas, NV, Institute of Electrical and electronic Engineers
- Whitby K.T. and Sverdrup G.M., (1980) California Aerosols: Their physical and chemical characteristics, *Adv.Environ.Sci.Technol.*,10, 477
- Yamasaki H., Kuwata K., Miyamoto H., 1982, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 189- 194
- Zhang X.Q. and McMurry, 1987, Theoretical analysis of evaporate losses from impactor and filter deposits, *Atmos.Environ.*,21, 1779-1789
- Zinbo M., Hunter C. E., Skewes L. M., Schuetzle D., 1989, *Anal. Sci.*, 5, 403-409